

Les bons réflexes pour réussir

MPSI
PTSI
PCSI

**2^{de} période
option PSI**

- VÉRIFIER SES **CONNAISSANCES** DE COURS
- DÉGAGER DES **MÉTHODES** POUR LES EXERCICES
- SAVOIR RÉDIGER LES **SOLUTIONS**

| Classe | prépa

Classe Préparatoires
N° INV 2923
Date 16.06.10

MPSI
PTSI
PCSI

2^{de} période
option PSI

Chimie



Lycée Technique - Mohammédia

1 818000 001229

Anthony Bourgeais

Professeur agrégé de chimie
au lycée Notre-Dame-les-Oiseaux
à Verneuil-sur-Seine

Hélène Carrié

Professeur en classes préparatoires
à l'École nationale de Chimie,
Physique, Biologie (ENCPB) à Paris

Anne David

Professeur en classes préparatoires
au lycée Janson-de-Sailly

Alain Demolliens

Professeur de chaire supérieure
en classes préparatoires
au lycée Carnot à Dijon

Pascal Frajman

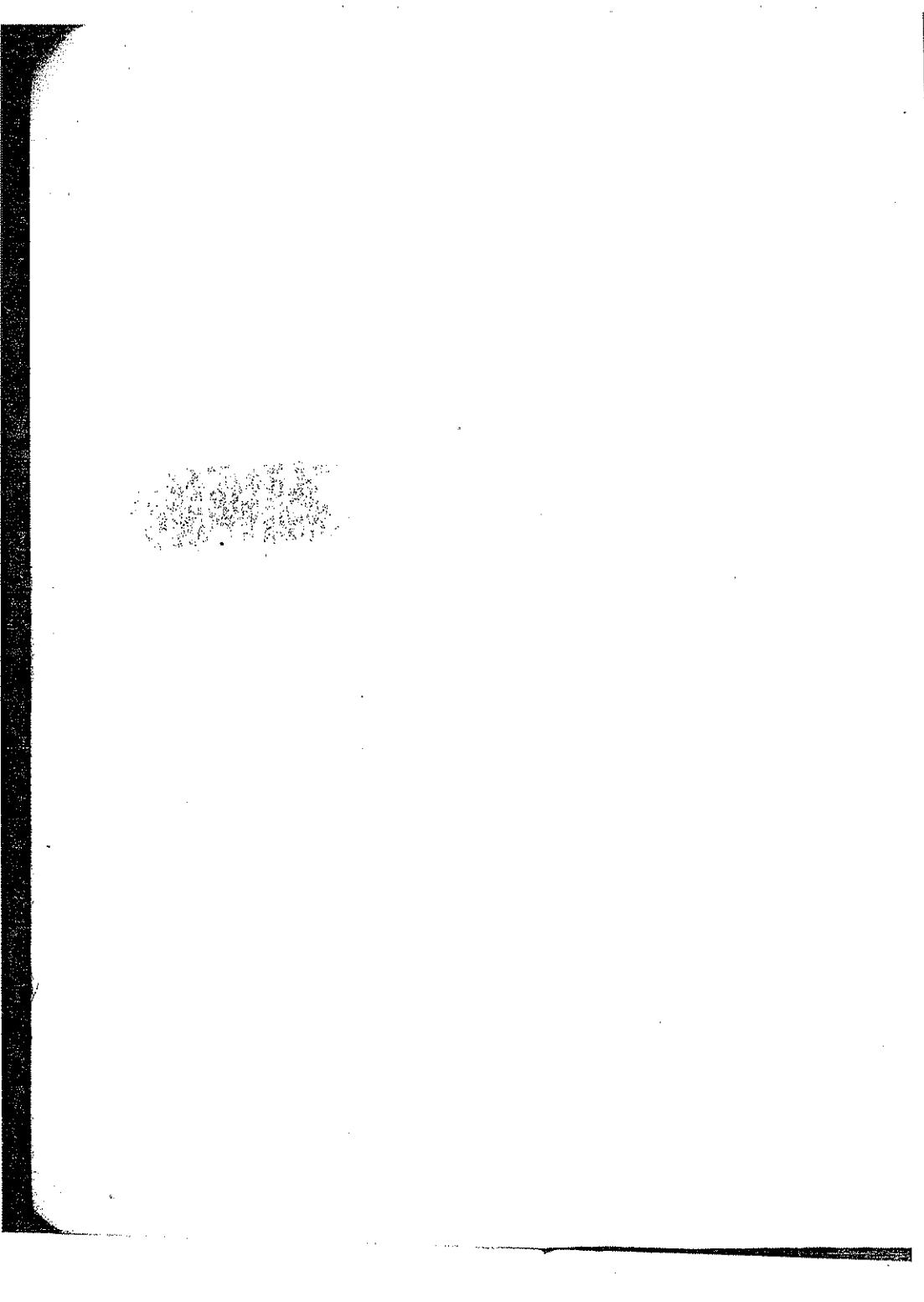
Professeur de chaire supérieure
en classes préparatoires
au lycée Saint-Louis à Paris

Corinne Gauthier

Professeur agrégé hors classe
en classes préparatoires
au lycée Carnot à Dijon

Sophie Warin

Professeur en classes préparatoires
à l'École nationale de Chimie,
Physique, Biologie (ENCPB) à Paris



Coordination éditoriale : Isabelle Ravilly

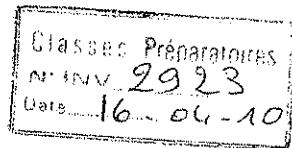
Relecture : Gilbert Gié

Composition : Alpha-Edit

Couverture : Marie-Astrid Bailly-Maitre

Maquette intérieure : Thierry Méléard

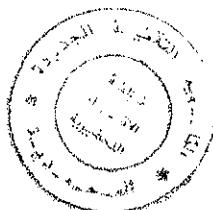
© Nathan, 2007 - ISBN 978-2-09-187324-4



Cet ouvrage fait partie de la collection « Classe prépa », une collection d'ouvrages simples et accessibles couvrant l'ensemble des programmes des classes préparatoires aux Grandes Écoles scientifiques.

Élaborée pour aider les élèves à surmonter leurs difficultés, cette collection est basée sur une approche pragmatique des programmes. Ainsi, chaque chapitre est constitué de cinq rubriques :

- **Retenir l'essentiel** qui reprend les notions indispensables du cours et indique des conseils pour éviter les erreurs les plus fréquentes ;
- **Avant la colle** qui regroupe des QCM et des exercices d'application immédiate pour vérifier les connaissances ;
- **Savoir résoudre les exercices** qui, sur la base d'exercices « classiques », permet aux élèves de développer les méthodes indispensables en prépa : analyse de l'énoncé, démarche à suivre, réflexes à acquérir... ;
- **S'entraîner** qui regroupe par ordre de difficultés croissantes une batterie d'exercices ;
- **Corrigés** où l'ensemble des exercices sont corrigés en détails et commentés.



➤ 1 Classification périodique des éléments	7
1 - Élément chimique	7
2 - Tableau de Mendeleïv	7
3 - Évolution des propriétés chimiques dans la classification	8
4 - Évolution des propriétés atomiques	8
savoir résoudre les exercices	12
s'entraîner	15
corrigés	17
➤ 2 Cinétique chimique	21
1 - Vitesse de réaction – Facteurs cinétiques	21
2 - Suivi expérimental d'une réaction simple – Détermination des ordres	23
3 - Détermination de l'énergie d'activation	26
savoir résoudre les exercices	29
s'entraîner	47
corrigés	52
➤ 3 Mécanismes réactionnels	65
1 - Processus élémentaire	65
2 - Notion de mécanisme	67
savoir résoudre les exercices	73
s'entraîner	86
corrigés	91
➤ 4 Équilibres chimiques	99
1 - Loi d'action des masses	99
2 - Équilibres en solution aqueuse	101
savoir résoudre les exercices	104
s'entraîner	109
corrigés	111
➤ 5 Équilibres acido-basiques	115
1 - Méthode de la réaction prépondérante	115
2 - Application aux calculs de pH	117
3 - Titrages acido-basiques	118
savoir résoudre les exercices	123
s'entraîner	128
corrigés	130
➤ 6 Équilibres de complexation et de précipitation	135
1 - Échange de ligands – Équilibres de complexation	135
2 - Application de la méthode de la réaction prépondérante	136
3 - Les équilibres de précipitation	137
savoir résoudre les exercices	140
s'entraîner	148
corrigés	151
➤ 7. Oxydoréduction	157
1 - Équilibres d'oxydoréduction	157
2 - Piles électrochimiques	158

3 - Prévision d'une réaction d'oxydoréduction	160
savoir résoudre les exercices	163
s'entraîner	172
corrigés	176
8 Structure électronique de l'atome	
1 - Quantification de l'énergie de l'atome H	183
2 - Quelques notions de mécanique quantique	184
3 - Configuration électronique des atomes	186
savoir résoudre les exercices	191
s'entraîner	198
corrigés	201
9 Structure électronique des molécules	
1 - Liaison covalente localisée	207
2 - Liaison covalente délocalisée	211
3 - Géométrie des molécules	213
savoir résoudre les exercices	219
s'entraîner	226
corrigés	228
10 Le modèle du cristal parfait : empilements de sphères rigides	
1 - Le système cristallin	233
2 - Empilements compacts de sphères identiques	235
3 - Empilement non compact de sphères identiques : structure cubique centrée (cc)	240
savoir résoudre les exercices	244
s'entraîner	250
corrigés	253
11 Étude de structures cristallines	
1 - Étude des cristaux métalliques	259
2 - Étude des cristaux ioniques	260
3 - Les cristaux covalents	265
4 - Les cristaux moléculaires	267
savoir résoudre les exercices	270
s'entraîner	279
corrigés	283
12 Thermodynamique chimique : premier principe	
1 - Premier principe de la thermodynamique – Transferts thermiques lors d'une réaction chimique	293
2 - Enthalpie d'un mélange – État standard	295
3 - Enthalpie standard de réaction (Δ_rH^0)	296
4 - Détermination de grandeurs standard de réaction	298
savoir résoudre les exercices	303
s'entraîner	314
corrigés	318
Annexe	325
Index	327

Proétudes.blogspot.com
PROÉTUDES
Surfer en toute confiance

Classification périodique des éléments

1 Élément chimique

Un atome est constitué d'un noyau contenant A nucléons dont Z protons (portant la charge élémentaire $+e$) et $(A - Z)$ neutrons (non chargés) et de Z électrons (portant la charge $-e$). Z est le **numéro atomique**, A le **nombre de masse**.

Un **élément chimique** est l'ensemble des entités ayant un noyau à Z protons. Lorsque deux noyaux présentent le même numéro atomique mais des nombres de masse différents, ils sont dits **isotopes**.

2 Tableau de Mendeleïv

Au XIX^e siècle, on connaissait plus d'une soixantaine d'éléments chimiques dont les chimistes essayaient de proposer une classification pertinente. Mendeleïev élabora en 1869 une classification très proche de l'actuelle alors qu'il ne connaissait pas les notions de protons ou de neutrons. Sa classification était basée sur la masse atomique des éléments ainsi que sur la périodicité de leurs propriétés chimiques : les éléments sont ordonnés par masse atomique croissante et classés en colonne selon la similarité de leurs propriétés chimiques. Dans sa logique, Mendeleïev fut justement amené à laisser des cases vides correspondant à des éléments découverts par la suite et à inverser l'ordre de quelques éléments afin de respecter la similarité des propriétés chimiques.

Actuellement, la classification se fait par numéro atomique croissant.

Plus de 110 éléments (dont 92 naturels) y sont répertoriés selon 18 colonnes regroupant des éléments ayant des propriétés chimiques similaires et 7 lignes aussi appelées **périodes**. Deux séries d'éléments (les lanthanides et actinides) sont positionnées à part pour des questions de lisibilité.

3 Évolution des propriétés chimiques dans la classification

3.1. Familles chimiques

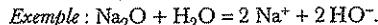
Les éléments d'une même colonne forment une famille chimique : ils ont des propriétés similaires. La première colonne (à l'exception de l'hydrogène) regroupe les **alcalins**. Sous forme métallique, ils sont extrêmement réducteurs. Ils réagissent en particulier violemment avec l'eau pour donner les cations monochargés. La deuxième colonne regroupe les **alcalino-terreux**. Ce sont des réducteurs moins puissants qui donnent des cations dichargés. L'avant dernière colonne de la classification périodique regroupe les **halogènes**. Les halogènes peuvent former une liaison covalente pour donner les dihalogènes. Ces derniers sont très oxydants et se transforment facilement en ions halogénures stables. Enfin, la dernière colonne regroupe les **gaz nobles** (anciennement gaz rares). Ils sont particulièrement inertes d'un point de vue chimique et se présentent dans les conditions usuelles sous la forme de gaz monoatomiques.

Remarque
Les dénominations *s*, *p*, *d* et *f* seront justifiées dans le chap. 8.

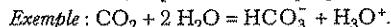
3.2. Formation et propriétés des oxydes

Un oxyde est un composé de formule M_xO_y , où M est un élément chimique. Il peut être obtenu par combustion de M dans le dioxygène. L'étude des oxydes met en évidence une évolution régulière de leurs propriétés selon la position de M de la gauche vers la droite dans la classification.

Les oxydes des premiers éléments de la période (Na_2O , MgO) sont fortement ioniques, ils résultent de l'association de cations dérivés de M et de l'ion oxyde O^{2-} . Ils ont des propriétés basiques. La réaction de O^{2-} sur H_2O génère en effet des ions hydroxydes.



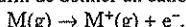
Lorsqu'on se déplace vers la droite les oxydes deviennent covalents (liaison covalente entre M et O) et présentent des propriétés acides (CO_2 , SO_2 , SO_3).



4 Évolution des propriétés atomiques

4.1. Énergie d'ionisation

L'énergie de première ionisation (E_i) d'un atome M est l'énergie minimale à fournir pour lui arracher un électron à l'état gazeux afin de donner un cation M^+ à l'état gazeux :



D'autres électrons peuvent ensuite être arrachés définissant les énergies de deuxième puis troisième ionisation, etc.

Ces énergies s'expriment en eV (échelle atomique) ou en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (échelle macroscopique).

H 13,6						He 24,6
Li 5,4	Be 9,3	B 8,3	C 11,3	N 14,5	O 13,6	F 17,4
Na 5,1	Mg 7,6	Al 6,0	Si 8,2	P 10,5	S 10,4	Cl 13,0
K 4,3	Ca 6,1	Ga 6,0	Ge 7,9	As 9,8	Se 9,8	Br 11,8
Rb 4,2	Sr 5,7	In 5,8	Sn 7,3	Sb 8,6	Te 9,0	I 10,5
						Xe 12,1

L'énergie d'ionisation de M est d'autant plus grande qu'il se trouve à droite sur une période.

L'énergie d'ionisation diminue de haut en bas selon une colonne.

On remarque l'énergie d'ionisation relativement faible des alcalins (première colonne) et la stabilité (énergie d'ionisation élevée) des gaz nobles.

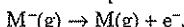
Tableau 1. E_i des éléments des blocs s et p en eV

4.2. Affinité électronique et énergie de premier attachement électronique

L'énergie de premier attachement électronique A_1 d'un atome M est égale à la variation d'énergie relative à la réaction d'équation : $M(g) + e^- \rightarrow M^-(g)$.

D'autres électrons peuvent ensuite être captés définissant les énergies de deuxième puis troisième attachement électronique, etc.

Les chimistes ont également défini l'affinité électronique qui est l'opposé de l'énergie de premier attachement électronique : $AE = -A_1$. Elle est associée au bilan :



H 0,75						He ≤ 0
Li 0,62	Be ≤ 0	B 0,28	C 1,26	N ≤ 0	O 1,46	F 3,40
Na 0,55	Mg ≤ 0	Al 0,44	Si 1,39	P 0,75	S 2,08	Cl 3,62
K 0,50	Ca ≤ 0	Ga 0,30	Ge 1,23	As 0,81	Se 2,02	Br 3,37
Rb 0,49	Sr ≤ 0	In 0,30	Sn 1,2	Sb 1,07	Te 1,97	Xe ≤ 0

La périodicité est beaucoup moins évidente que celle de l'énergie d'ionisation mais on peut cependant noter que l'affinité électronique augmente de la première colonne à l'avant dernière.

Une affinité électronique négative signifie que l'anion $M^-(g)$ est moins stable que l'atome M(g).

Tableau 2. AE des éléments des blocs s et p en eV

4.3. Électronégativité

L'électronégativité, notée χ , est une grandeur relative qui traduit l'aptitude d'un atome B à attirer à lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome A. Plusieurs échelles d'électronégativité ont été définies. L'échelle de Mulliken est présentée ci-après.

Échelle de Mulliken

Elle est définie à partir des grandeurs atomiques :

$$\chi_M(B) = k_M \times \frac{E_{11}(B) + AE_1(B)}{2} \quad k_M \text{ est une constante.}$$

H 2,2						
Li 0,9	Be 1,5	B 2,0	C 2,6	N 2,3	O 3,2	F 3,9
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,8	Si 2,4	P 1,8	S 2,4	Cl 3,0

L'électronégativité augmente si l'on se déplace dans la classification périodique de la gauche vers la droite ou du bas vers le haut.



Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ Corrigés p. 17

Choisir la ou les bonne(s) réponse(s).

- 1 La classification périodique proposée par Mendeleïev en 1869 utilisait un classement des éléments :
 - a. par volume molaire croissant
 - b. par numéro atomique croissant
 - c. par masse atomique croissante
 - d. par température de fusion croissante.
 - 2 Les atomes A de la famille des alcalins forment facilement :
 - a. des cations monochargés
 - b. des anions monochargés
 - c. des molécules diatomiques de type A₂.
 - 3 Les atomes X de la famille des halogènes forment facilement :
 - a. des cations monochargés
- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none"> 4 Une ligne de la classification périodique est appelée famille. <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> a. Vrai. <input type="checkbox"/> b. Faux. 5 Dans une même période, les atomes d'électronégativité la plus élevée sont ceux de la dernière colonne de la classification, soit celle des gaz nobles. <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> a. Vrai. <input type="checkbox"/> b. Faux. 6 Donner le numéro atomique du fluor, premier représentant de la famille des halogènes. 7 L'énergie de 1^{re} ionisation d'un atome M correspond à la réaction en phase gaz M(g) + e⁻ → M⁻(g) <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> a. Vrai. <input type="checkbox"/> b. Faux. |
|--|

Savoir appliquer le cours

➤ Corrigés p. 17

- 1 En utilisant la classification périodique présentée dans le cours, ranger par ordre d'électronégativité croissante les atomes suivants :
- bore B, chlore Cl, fluor F et carbone C
 - soufre S, oxygène O, étain Sn et silicium Si
- 2 Lorsque l'on passe de Be ($Z = 4$) à B ($Z = 5$) ou de N ($Z = 7$) à O ($Z = 8$), l'énergie d'ionisation diminue légèrement.
- Donner la définition de l'énergie d'ionisation et l'équation de la réaction associée.
- b. Comment évolue-t-elle de façon générale de gauche à droite sur une même période. Interpréter qualitativement cette évolution générale.
L'évolution particulière lors du passage des colonnes 2 à 13 et 15 à 16 sera expliquée dans le chapitre 8.
- 3 Donner le nombre de protons, de neutrons et d'électrons de l'ion Cr^{3+} , de numéro atomique $Z = 24$ et de masse molaire $M = 52,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 – Evolution de l'électronégativité des halogènes

Les énergies de première ionisation et d'attachement électronique des atomes des trois premiers halogènes sont indiquées ci-contre :

Halogène	Fluor	Chlore	Brome
Numéro atomique	9	17	35
E_{II} (en eV)	17,4	13	11,8
A_I (en eV)	-3,3	-4	-3,8

- 1 Calculer l'électronégativité de Mulliken de ces trois atomes d'halogène.
- 2 Comparer les valeurs d'électronégativité de ces halogènes et indiquer si l'évolution observée est en accord avec le sens d'évolution observé globalement dans la classification périodique.

réolution méthodique

➤ 1

L'électronégativité est la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons mis en commun lors de la formation d'une liaison covalente avec un autre atome. Elle s'exprime dans plusieurs échelles : celle de Mulliken et celle de Pauling sont les plus connues. Quelle que soit l'échelle, le sens d'évolution de l'électronégativité est identique.

L'électronégativité de Mulliken d'un atome X est définie par la relation $\chi_M(X) = \frac{1}{2}(E_{II} + AE)$, avec E_{II} et AE en eV où AE est l'affinité électronique, valeur opposée de l'énergie d'attachement électronique.

Le calcul donne $\chi_M(F) = 10,35$; $\chi_M(Cl) = 8,5$; $\chi_M(Br) = 7,8$.

➤ 2

On observe que l'électronégativité diminue lorsque l'on descend la colonne des halogènes dans la classification périodique. Cette évolution est analogue à celle observée dans l'ensemble de la classification où l'électronégativité diminue du haut vers le bas et de droite à gauche (colonne des gaz nobles exclue).

Le fluor est l'élément le plus haut et le plus à droite de la classification périodique. L'atome de fluor est le plus électronégatif de tous les atomes.

Conclusion

L'électronégativité augmente lorsqu'on se déplace de la gauche vers la droite et du bas vers le haut de la classification périodique.

2 – Formation d'oxydes basiques

- 1 Citer trois représentants de la famille des alcalins.
- 2 Le sodium métallique Na(s) réagit sur l'eau pour former l'ion Na^+ selon la réaction d'équation $\text{Na(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{HO}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$.
Écrire l'équation de la réaction du lithium métallique sur l'eau.
- 3 Écrire l'équation de la réaction du magnésium métallique Mg(s) sur l'eau, sachant que le magnésium est l'élément suivant le sodium dans la classification périodique. Comment s'appelle la famille à laquelle appartient le magnésium ?
- 4 Par calcination des solutions précédentes, on obtient les oxydes $\text{Li}_2\text{O(s)}$, $\text{Na}_2\text{O(s)}$ et MgO(s) qui, mis en contact avec de l'eau, libèrent des cations métalliques et des ions HO^- . Inversement, les solutions aqueuses de trioxyde de soufre SO_3 sont actives (*responsables de la formation de pluies acides*). Indiquer comment évolue la différence d'électronégativité entre chacun des atomes de la 3^e période Na, Mg, S (colonne 16) et l'atome d'oxygène (2^e période, colonne 16). Quels oxydes sont formés ioniques ?
Lier ce caractère ionique à leur comportement acido-basique.

resolution méthodique

1

Une famille chimique correspond à une colonne du tableau périodique. Les familles les plus connues sont celles des alcalins (colonne 1), des alcalino-terreux (colonne 2), des chalcogènes (colonne 16), des halogènes (colonne 17) et des gaz nobles (colonne 18).

La famille des alcalins comprend le lithium Li, le sodium Na et le potassium K (puis le rubidium Rb, le césum Cs et le francium Fr).

2

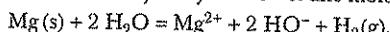
Dans une même famille, la réactivité de tous les membres présente de nombreuses similitudes. C'est d'ailleurs ces similitudes de réactivité qui ont amené Mendeleïeff à proposer sa classification périodique.

Le lithium est, tout comme le sodium, membre de la famille des alcalins. Il réagit donc avec l'eau selon $\text{Li(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Li}^+ + \text{HO}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$.

» 3

Les membres de la colonne 1 forment facilement des cations monochargés, ceux de la colonne 2 des cations bichargés.

Le magnésium forme facilement des ions Mg^{2+} . L'équation de réaction fera donc intervenir deux molécules d'eau, deux ions hydroxyde HO^- et une molécule de dihydrogène :



Le magnésium appartient à la famille des alcalino-terreux (il est précédé dans cette famille du beryllium Be et suivi du calcium Ca, du strontium Sr, du baryum Ba et du radium Ra).

» 4

L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite (et du bas vers le haut) de la classification périodique.

Une liaison est d'autant plus ionique que la différence d'électronégativité entre les atomes est grande.

Les atomes de Na, Mg et S appartiennent tous à la 3^e période de la classification périodique et sont situés dans les colonnes 1, 2 et 16. L'électronégativité augmente donc du sodium au magnésium et au soufre. L'oxygène est situé directement au-dessus du soufre dans la classification périodique. Son électronégativité est donc plus élevée. On a alors l'ordre d'électronégativité suivant : $Na < Mg < S < O$. La différence d'électronégativité augmente donc des couples Na—O à Mg—O puis S—O. L'oxyde de sodium est donc très ionique, suivi de l'oxyde de magnésium puis du trioxyde de soufre, le moins ionique des trois oxydes.

Plus un oxyde est ionique et plus il libère facilement le dianion O^{2-} qui réagit avec l'eau selon $O^{2-} + H_2O = 2 HO^-$. Un oxyde est d'autant plus basique qu'il est ionique, donc que l'atome lié à l'oxygène est à gauche de la classification périodique. Inversement, les oxydes des atomes situés à droite ont un caractère plutôt acide.

en conclusion

- Deux éléments situés dans la même colonne de la classification périodique appartiennent à la même famille chimique et ont des comportements chimiques proches, formation d'ions de même charge, d'oxydes de même formule, réactions avec l'eau identiques, ...
- L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite et du bas vers le haut de la classification périodique.



5 min

Corrigé p. 18

Électronégativité comparée (d'après CCP)

En chimie organique, une protection classique d'un alcool consiste à le transformer en éther silyle à partir de chlorure de trialkylesilyle, la déprotection utilisant des ions fluorure.

Comparer l'électronégativité des atomes suivants : carbone C, silicium Si, oxygène O et fluor F (numéros atomiques respectifs $Z = 6 ; 14 ; 8 ; 9$).



10 min

Corrigé p. 18

Propriétés comparées de deux éléments d'une même famille (d'après CCP)

La comparaison de certaines grandeurs physiques du silicium et d'un autre élément de sa colonne dans la classification périodique se traduit par :

	Rayon covalent (nm)	Électronégativité
Silicium	0,120	1,9
Élément de la même colonne	0,08	2,6

- Définir chacune de ces deux grandeurs physiques.
- Donner l'expression de l'électronégativité dans l'échelle de Mulliken (et la définition des deux termes intervenant dans cette définition).
- Attribuer ces valeurs à un des éléments de la colonne du silicium.



15 min

Corrigé p. 18

L'éka-aluminium

Lors de la construction de la classification périodique, Mendeleïeff a été amené à laisser des cases vides dans son tableau périodique. La 1^{re} de ces cases vides se situe juste en dessous de l'aluminium et l'élément à découvrir est baptisé éka-aluminium par Mendeleïeff, qui prédit les propriétés de cet élément (formule de l'oxyde, point de fusion bas, découverte par une méthode spectroscopique, densité du solide proche de $6,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

1. L'oxyde d'aluminium, ou alumine, a pour formule Al_2O_3 . Donner la formule de l'oxyde d'éka-aluminium noté Ea.

2. L'aluminium appartient à la 13^e colonne de la classification périodique (anciennement IIIA) et forme des ions Al^{3+} . Indiquer l'ion obtenu par oxydation de l'éka-aluminium.

3. L'éka-aluminium, découvert par Lecoq de Boisbaudran en 1875, est le 1^{er} des éléments dont l'existence et les propriétés ont été prédictes par Mendeleïeff et a permis de prouver l'intérêt de sa classification périodique. Il est appelé aujourd'hui gallium Ga et est utilisé en électronique en remplacement d'un autre élément de propriétés similaires. Sachant que cet autre élément est plus léger que l'aluminium et à l'aide de la classification périodique fournie dans la partie cours, indiquer le nom de cet élément.

4. Un isotope radioactif du gallium, ${}^{67}\text{Ga}$, est également utilisé en imagerie médicale sous sa forme ionique en raison de son comportement proche d'un ion du fer. Donner la définition de l'isotropie. Calculer la proportion de chacun des deux isotopes stables du gallium, ${}^{69}\text{Ga}$ et ${}^{71}\text{Ga}$ sachant que la masse molaire du gallium est égale à $69,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'ion Ga^{3+} s'accumule, comme le fait l'ion Fe^{3+} , dans les zones d'inflammation ou de division cellulaire rapide et permet l'étude de ces zones.



10 min

Corrigé p. 19

Le silicium (d'après CCP)

Le silicium est utilisé dans l'industrie électronique comme constituant de base des semi-conducteurs. Pour être obtenu à un degré de pureté suffisant, il est au préalable transformé en trichlorosilane gazeux.

- Donner la formule du chloroforme, ou trichlorométhane.
- Déduire la formule du trichlorosilane, sachant que le silicium appartient à la même famille que le carbone.
- Le carbone graphite est-il utilisable dans la fabrication des semi-conducteurs ?

On rappelle que la pile Leclanché (pile 1,5 V) est constituée notamment d'une électrode en zinc et d'une électrode en carbone graphite.

5

10 min

► Corrigé p. 19

Le plomb (d'après CCP)

Le plomb ($Z = 82$) existe sous plusieurs formes isotopiques dont les plus abondantes sont les isotopes 206, 207 et 208.

1. Donner la composition de l'atome de plomb 208.

2. Quelle est la différence entre les diverses formes isotopiques. Sur quelles propriétés cette différence a-t-elle des effets ?

3. Dans la classification périodique à 18 colonnes, le plomb est situé dans la 14^e colonne (celle du carbone). Donner la formule du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone et en déduire les formules des deux oxydes de plomb existant.

Tester ses connaissances

1 Réponse c. Le concept de numéro atomique s'est imposé après la proposition de classification périodique. Mendeleïev utilisa donc un classement par masse atomique croissante, ce qui le conduisit à faire quelques inversions entre différents éléments.

2 Réponse a. La famille des alcalins est la première famille de la classification périodique et les atomes A de cette famille tendent à perdre un électron et former l'ion A^+ . Leur énergie d'ionisation est en effet très faible.

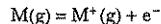
3 Réponses b. et c. La famille des halogènes est l'avant-dernière famille de la classification périodique et les atomes X de cette famille tendent à gagner un électron et former l'ion X^- . Ils peuvent également pour cela former une liaison entre eux et former une molécule diatomique X_2 . Leur affinité électronique est en effet très élevée.

4 Faux. Une ligne de la classification périodique est appelée période. La notion de famille fait référence à une colonne de la classification périodique et regroupe les éléments de propriétés similaires.

5 Faux. L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite de la classification périodique, gaz nobles exclus. Ces derniers ne forment en effet pas de liaison et le concept d'électronégativité ne peut pas leur être appliquée.

6 La colonne des halogènes est l'avant dernière colonne de la classification périodique. Elle n'est remplie qu'à partir de la 2^e période. Il faut donc remplir la 1^{re} période, comportant deux colonnes (H et He) puis la 2^e période comportant 8 colonnes jusqu'à l'avant-dernière colonne. Le numéro atomique du 1^{er} halogène est donc $Z = 2 + 7 = 9$. Il s'agit du fluor.

7 Réponse b. L'énergie de 1^{re} ionisation d'un atome M correspond à la réaction en phase gaz où l'atome M perd un électron :



Remarque : cette réaction d'ionisation nécessitant de l'énergie, l'énergie de 1^{re} ionisation est toujours positive. La réaction proposée : $M(g) + e^- \rightarrow M^-(g)$ correspond à l'énergie de premier attachement électronique qui est généralement négative (sauf pour les gaz nobles et quelques autres atomes). La grandeur opposée de cette énergie, appelée affinité électronique AE, est donc généralement positive.

Savoir appliquer le cours

1 a. L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite dans la classification périodique, donc l'électronégativité des trois éléments B, C et F se range ainsi : $B < C < F$. L'électronégativité augmente du bas vers le haut dans la classification périodique, donc l'électronégativité des deux éléments Cl et F se range ainsi : $Cl < F$.

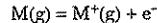
Le classement des 4 éléments est possible si on note que les halogènes sont des éléments très électronégatifs, ce qui nous permet de supposer $Cl > C$. On a alors l'ordre suivant : $B < C < Cl < F$.

Remarque : La valeur de l'électronégativité d'un élément n'apporte pas d'information en soi. En revanche, la comparaison de l'électronégativité de deux éléments permet de comparer leurs propriétés électroniques. On peut donc définir plusieurs échelles

donnant des valeurs d'électronégativité différentes tant que l'ordre des électronégativités de chaque élément reste inchangé.

b. La comparaison entre les électronégativités de l'oxygène et du soufre montre que $O > S$, l'oxygène appartenant à la période la plus haute. Pour les mêmes raisons, $Si > Sn$. Enfin, le silicium et le soufre appartiennent à la même période (la 3^e), le soufre étant situé à droite du silicium. On a donc $S > Si$ et pour le classement complet : $O > S > Si > Sn$.

2 a. L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale à fournir à un atome en phase gaz pour lui arracher un électron selon la réaction d'ionisation d'équation :



b. L'énergie d'ionisation augmente de la gauche vers la droite de la classification périodique. Les alcalins perdent facilement un électron tandis que les halogènes captent facilement un électron : il est de plus en plus difficile d'arracher un électron à un atome lorsqu'on se déplace de la gauche vers la droite de la classification périodique dans une même période.

3 L'élément chrome a pour numéro atomique $Z = 24$, donc le noyau de l'atome de chrome contient 24 protons.

La masse molaire de l'ion Cr^{3+} est identifiable au nombre de masse $A = 52$ de l'atome de chrome. Le noyau de l'atome de chrome possède donc $A - Z = 28$ neutrons.

L'ion Cr^{3+} possède trois charges positives donc il présente un défaut de trois électrons par rapport au nombre de protons. Cet ion possède donc 21 électrons.

Remarque : le numéro atomique Z indique le nombre de protons du noyau. Le nombre d'électrons n'est pas égal à Z dans le cas des ions (supérieur à Z pour les anions, inférieur pour les cations).

S'entraîner

1 *Conseil :* il faut tout d'abord placer les différents éléments dans la classification périodique à l'aide de leur numéro atomique afin de comparer les électronégativités par la position relative de ces éléments.

Classification périodique :

		C	O	F	
		Si			

Dans une période, l'électronégativité augmente de gauche à droite et dans une colonne (famille), elle augmente de bas en haut. On en déduit l'ordre d'électronégativité suivant :

$$\text{F} > \text{O} > \text{C} > \text{Si}$$

Remarque : le calcul des électronégativités dans l'échelle de Pauling donne pour valeurs respectives de F, O, C, Si : 4,0 ; 3,4 ; 2,6 ; 1,9.

2 1. Le rayon covalent se mesure lorsqu'un atome est engagé dans une liaison covalente avec un atome identique. Il est égal à la moitié de la distance entre les deux atomes.

L'électronégativité est la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison covalente formée avec un autre atome.

Remarque : on définit l'électronégativité dans différentes échelles, dont les échelles de Mulliken et de Pauling.

2. L'électronégativité dans l'échelle de Mulliken se définit comme la demi-somme de l'énergie de 1^{re} ionisation E_{II} (relative à la réaction $M(g) = M^+(g) + e^-$) et de l'affinité électronique AE (grandeur opposée de l'énergie de 1^{re} attachement électronique relative à la réaction

$M(g) + e^- = M^-(g)$). Ces deux énergies s'expriment en electronvolt (eV).

3. On peut attribuer ces valeurs à l'élément de la colonne 14, situé avant le silicium (rayon covalent plus petit et électronégativité plus grande), soit le carbone C.

3 1. L'éka-aluminium se comporte comme l'aluminium. Il forme notamment un oxyde de même formule, soit Ea_2O_3 .

2. L'ion obtenu est de charge identique à celle de l'ion Al^{3+} obtenu par oxydation de l'aluminium. On forme donc Ea^{3+} .

3. On représente ci-dessous un extrait de la classification périodique limitée à huit colonnes :

H		B						He
		Al						
		Ga						

L'élément de même propriété électronique que le gallium et plus léger que l'aluminium est l'élément précédent l'aluminium dans la colonne du gallium et de l'aluminium. Il s'agit donc du bore B.

4. L'isotopie est la relation liant deux atomes possédant le même nombre de protons Z donc caractérisés par le même élément chimique, mais possédant un nombre de neutrons N_{neutrons} différent, donc un nombre de masse $A = Z + N_{\text{neutrons}}$ différent.

Sachant qu'une mole de nucléon (proton ou neutron) a pour masse 1 g, on peut écrire $M(^{69}\text{Ga}) = 69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(^{71}\text{Ga}) = 71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En appelant x_1 le pourcentage du 1^{er} isotope et x_2 celui du 2^e isotope, on a alors $M(\text{Ga}) = \frac{69x_1}{100} + \frac{71x_2}{100}$.

Le gallium ne possède que deux isotopes stables donc $x_2 = 100 - x_1$

$$\text{et } M(\text{Ga}) = \frac{69x_1}{100} + \frac{71(100 - x_1)}{100} = 71 - \frac{2x_1}{100}$$

La donnée $M(\text{Ga}) = 69,7$ permet alors d'obtenir

$$x_1 = \frac{100(71 - 69,7)}{2} = 65\% \text{ et } x_2 = 35\%.$$

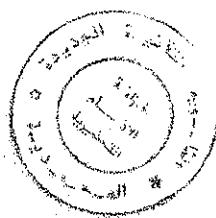
5. 1. Le numéro atomique de l'élément Plomb est $Z=82$. Le noyau de l'atome de plomb contient donc $Z=82$ protons. Il contient également des neutrons, le nombre de nucléons (neutrons + protons) étant égal au nombre de masse A donné dans l'énoncé. Le noyau de l'isotope 208 contient donc 82 protons et $208 - 82 = 126$ neutrons. L'atome étant neutre, il est également constitué de 82 électrons qui gravitent autour du noyau.

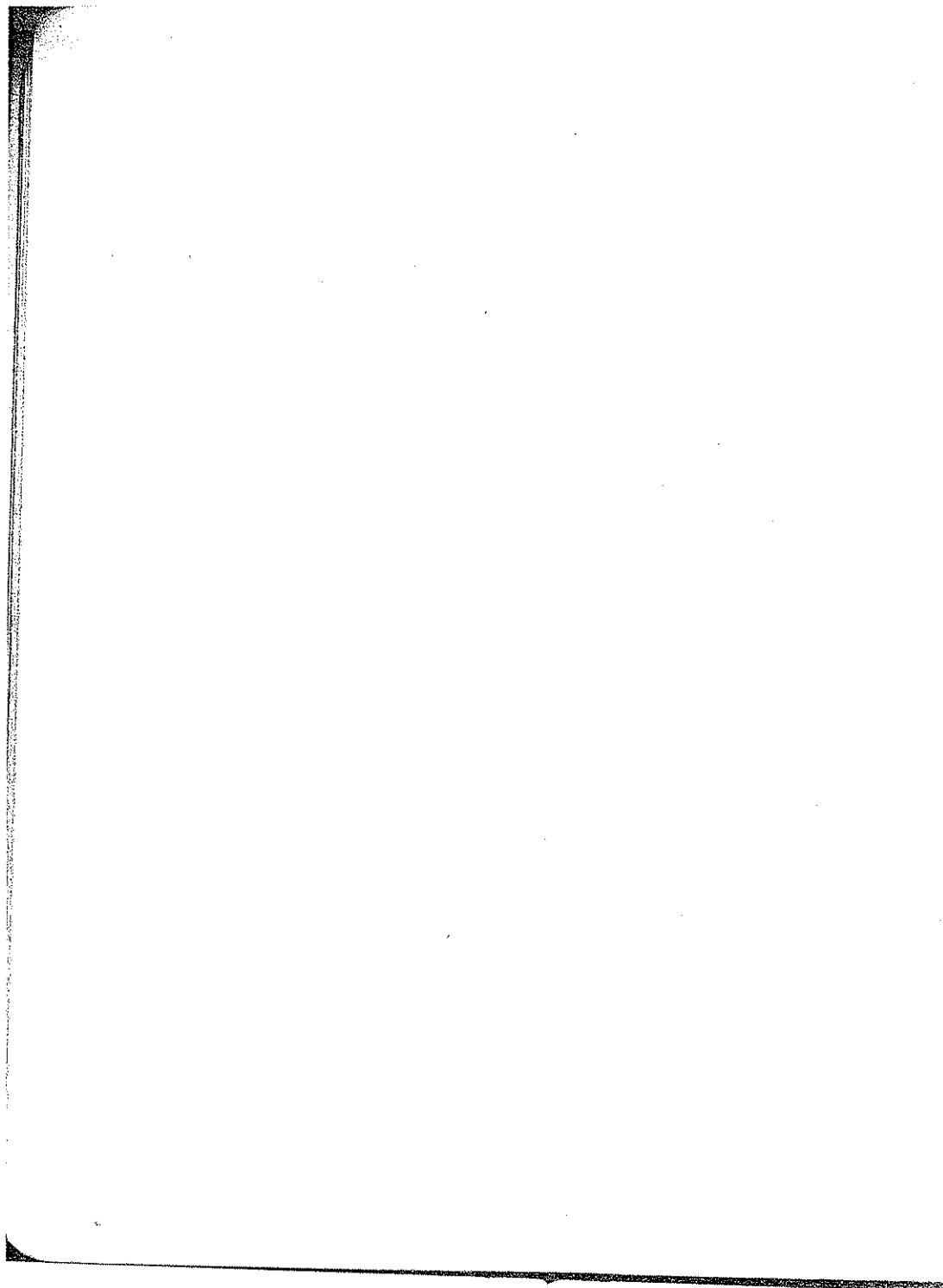
Le plomb 208 est composé de 82 électrons, 82 protons et 126 neutrons.

2. Les isotopes d'un même élément ne diffèrent que par le nombre de neutrons contenus dans le noyau. Il est de 126 pour ^{208}Pb , de 125 pour ^{207}Pb et de 124 pour ^{206}Pb . Ce nombre modifie les propriétés des isotopes : différence de masse molaire bien sûr, mais également parfois différence de stabilité (de temps de demi-vie radioactive pour les isotopes radioactifs).

Remarque : les trois isotopes 208, 207, 206 sont les seuls isotopes stables du plomb. Leur abondance naturelle est respectivement de 52,4 %, 22,1 % et 24,1 %. L'isotope 204, radioactif mais de temps de demi-vie très long, a pour abondance naturelle 1,4 %.

3. Le monoxyde de carbone a pour formule CO et le dioxyde de carbone a pour formule CO_2 . Les deux oxydes de plomb existant sont donc PbO et PbO_2 .





Cinétique chimique

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à un ensemble d'espèces chimiques A_i (le système d'étude) en réaction. L'équation associée à cette transformation chimique sera écrite sous la forme : $0 = \sum_i v_i A_i$, v_i étant le nombre stœchiométrique *algébrique* de l'espèce chimique A_i , positif si A_i joue le rôle de produit, négatif si A_i joue le rôle de réactif.

La thermodynamique permet de prévoir la spontanéité d'une réaction. Une réaction chimique « spontanée » peut toutefois être lente. C'est cet aspect cinétique qui va nous intéresser dans ce chapitre. Nous restreignons notre étude à des systèmes fermés (pas d'échange de matière avec le milieu extérieur) de composition uniforme. La quantité de matière d'un constituant A_i sera notée n_{A_i} et le volume du système V .

1 Vitesse de réaction – Facteurs cinétiques

1.1. Définitions

Pour caractériser l'évolution de la concentration d'une espèce chimique A_i dans un système, on peut utiliser deux outils : la vitesse volumique de formation ou la vitesse volumique de disparition.

Remarque

Ces vitesses algébriques sont définies indépendamment de toute équation de réaction pour toute espèce chimique quel que soit son rôle dans la transformation.

- La vitesse volumique de formation d'une espèce chimique A_i est définie par la relation :

$$v_f(A_i) = \frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt} \quad (1)$$

Pour un *système isochore* (volume V constant), cette expression devient :

$$v_f(A_i) = \frac{d[A_i]}{dt} \quad (1 \text{ bis})$$

- La vitesse volumique de disparition d'une espèce chimique A_i est définie par la relation :

$$v_d(A_i) = -\frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt} \quad (2)$$

Pour un *système isochore*, cette expression devient :

$$v_d(A_i) = -\frac{d[A_i]}{dt} \quad (2 \text{ bis})$$

Ces vitesses s'expriment en général en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. On utilise également la vitesse de réaction.

- La vitesse volumique d'une réaction chimique d'équation $0 = \sum_i v_i A_i$ est définie par la relation :

$$v = \frac{1}{V} \frac{1}{v_i} \frac{dn_{A_i}}{dt} \quad (3)$$

La vitesse de réaction v est fonction des nombres stœchiométriques v_i , elle est donc relative à l'écriture d'une équation de réaction qui doit toujours être précisée.

Pour un *système isochore*, cette expression devient :

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad (3 \text{ bis})$$

La vitesse volumique de réaction s'exprime en général en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Introduisons l'avancement molaire ξ et l'avancement volumique x (parfois noté ξ_V) vérifiant la relation $x = \frac{\xi}{V}$.

La variation élémentaire de la quantité de matière de l'espèce A_i peut être reliée à la variation élémentaire de l'avancement ξ par la relation $d n_{A_i} = v_i d\xi$. La vitesse de réaction s'écrit donc également sous la forme :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (3 \text{ ter})$$

1.2. Facteurs cinétiques

1.2.1. La concentration des réactifs

L'augmentation de la concentration des réactifs s'accompagne généralement de l'augmentation de la vitesse de la réaction.

De plus, pour certaines réactions, l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer comme une fonction monôme de la concentration des réactifs :

$$v = k \prod_i [A_i]^{q_i} \quad \text{avec } A_i, \text{ réactif} \quad (4)$$

q_i est l'ordre partiel par rapport au réactif A_i : il peut être entier ou fractionnaire, positif, négatif ou nul, il est en général différent du nombre stœchiométrique de A_i . q_i est déterminé expérimentalement.

La somme des ordres partiels notée q est appelée **ordre global** : $q = \sum_i q_i$.

k est la constante de vitesse, sa dimension dépend de l'ordre global de la réaction.

Dans certains cas particuliers, chaque ordre partiel q_i est égal au nombre stoechiométrique de l'espèce A_i : on dit alors que la réaction suit la **loi de Van't Hoff**.

Si la relation (4) est vérifiée seulement à $t = 0$, on dit que la réaction n'admet pas d'**ordre courant** mais seulement un **ordre initial**.

1.2.2. La température

L'augmentation de la température du système s'accompagne généralement de l'augmentation de la vitesse de la réaction.

La plupart des réactions chimiques vérifient la **loi d'Arrhénius** (1889). Cette loi empirique donne l'influence de la température sur la constante de vitesse k

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (5)$$

A est le facteur de fréquence, de même dimension que k .

E_A est l'énergie d'activation c'est-à-dire l'énergie minimale que doivent acquérir les réactifs pour amorcer la réaction chimique (voir chapitre 3) en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue en K.

2 Suivi expérimental d'une réaction simple – Détermination des ordres

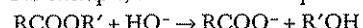
2.1. Méthodes

Pour déterminer expérimentalement l'ordre d'une réaction, il faut tout d'abord être capable de suivre l'évolution au cours du temps de la concentration d'un des constituants participant à la réaction.

Pour cela, deux types de méthodes sont utilisables :

- **Les méthodes chimiques** : la détermination des concentrations repose alors sur des titrages.

Par exemple, une réaction de saponification d'équation générale :



peut être suivie grâce à un titrage des ions hydroxydes présents dans le milieu.

- **Les méthodes physiques** : la détermination des concentrations repose sur le suivi d'une grandeur physique (pression, absorbance, conductance, pH...) variant avec la composition du système.

Par exemple, une réaction conduisant à la formation d'une espèce colorée peut être suivie par spectrophotométrie.

2.2. Réactions totales du type $\alpha A \rightarrow \beta B$

Le but est de déterminer l'ordre de la réaction par rapport au réactif A à partir des données expérimentales $[A]_t = f(t)$.

2.2.1. Méthode intégrale

Cette méthode est applicable lorsqu'on a une idée de l'ordre de la réaction. Elle consiste à postuler un ordre et à intégrer la loi de vitesse pour avoir $[A]_t = f(t)$.

Exemple : on veut montrer que la réaction est d'ordre 1 :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k dt \Rightarrow [A]_t = [A]_0 e^{-\alpha k t}.$$

On confronte alors l'expression théorique obtenue et les données expérimentales.

$$[A]_t = [A]_0 e^{-\alpha k t} \Leftrightarrow \ln[A]_t = \ln[A]_0 - \alpha k t.$$

Le plus simple est ici de tracer la courbe $\ln[A]_t = f(t)$. Si l'ordre 1 est vérifié, on pourra facilement reconnaître une droite. La pente sera égale à $(-\alpha k)$ et l'ordonnée à l'origine à $\ln[A]_0$.

Un tracé sera adapté à chaque hypothèse d'ordre. Le tableau 1 présente quelques exemples.

Tableau 1 – Réaction du type $\alpha A \rightarrow \dots$: ordre 0, 1 ou 2

Ordre	0	1	2
$v = \frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} =$	k	$k[A]$	$k[A]^2$
Unités de k	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
Intégration	$[A]_t = [A]_0 - \alpha k t$	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - \alpha k t$	$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t$
Tracé de droites	$[A]_t = f(t)$	$\ln[A]_t = f(t)$	$\frac{1}{[A]_t} = f(t)$
Pente	$-\alpha k$	$-\alpha k$	$+\alpha k$

2.2.2. Méthode différentielle

Cette méthode consiste à trouver la relation entre la vitesse de la réaction et la concentration du réactif A à un instant t .

Si la réaction admet un ordre n , alors $v = k[A]^n \Leftrightarrow \ln v = \ln k + n \ln[A]$.

Le tracé de $\ln v = f(\ln[A])$ doit donner une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

2.2.3. Méthode des vitesses initiales

Remarque

Cette méthode permet de connaître l'ordre initial mais pas l'ordre courant.

Cette méthode consiste à trouver la relation entre les vitesses initiales v_0 de la réaction déterminées pour différentes valeurs initiales de la concentration en A et ces mêmes concentrations.

Si la réaction admet un ordre initial n , alors $v_0 = k[A]_0^n \Leftrightarrow \ln v_0 = \ln k + n \ln[A]_0$.

Le tracé de $\ln v_0 = f(\ln[A_0])$ doit donner une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

2.2.4. Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommé.

La relation entre le temps de demi-réaction et la concentration initiale du réactif A est caractéristique d'un ordre n donné.

- Pour une réaction d'ordre $n = 0$, on trouve par intégration la loi d'évolution temporelle $[A]_t = [A]_0 - \alpha k t$, ce qui permet d'obtenir l'expression du temps de demi-réaction :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$$

Pour une réaction d'ordre 0, $t_{1/2}$ est proportionnel à la concentration initiale en A.

- Pour une réaction d'ordre $n = 1$, on trouve par intégration la loi d'évolution temporelle $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - \alpha k t$, ce qui permet d'obtenir l'expression du temps de demi-réaction :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$$

C'est le seul ordre où $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en A.

- Pour une réaction d'ordre $n = 2$, on trouve par intégration la loi d'évolution temporelle $\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t$, ce qui permet d'obtenir l'expression du temps de demi-réaction :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$$

Pour une réaction d'ordre 2, $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale en A.

2.3. Réactions totales du type $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

Le but est de déterminer les ordres partiels p et q par rapport aux deux réactifs A et B : $v = k[A]^p[B]^q$.

En choisissant des conditions expérimentales particulières, nous allons nous ramener au cas où la vitesse dépend de la concentration d'une seule espèce (cas de figure traité précédemment).

2.3.1. Détermination de l'ordre global ($p + q$)

Une expérience est menée à partir d'un mélange initial stoechiométrique en réactifs A et B. Les concentrations initiales vérifient donc la relation :

$$\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$$

À un instant t quelconque, on a : $[A] = [A]_0 - \alpha x$

$$\Rightarrow [A] = [A]_0 - \alpha x \Rightarrow \frac{[A]}{\alpha} = \frac{[A]_0 - \alpha x}{\alpha} = \frac{[A]_0}{\alpha} - x = \frac{[B]_0}{\beta} - x = \frac{[B]_0 - \beta x}{\beta} = \frac{[B]}{\beta}$$

soit : $\frac{[A]}{\alpha} = \frac{[B]}{\beta}$ le mélange reste donc stoechiométrique pendant toute la réaction.

La loi de vitesse peut alors s'écrire sous la forme :

$$v = k[A]^p[B]^q = k[A]^p \left(\frac{\beta}{\alpha}[A]\right)^q = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q [A]^{p+q} = k_{app}[A]^{p+q}$$

avec $k_{app} = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q$ = constante apparente de vitesse.

La vitesse de la réaction est la même que celle d'une réaction d'ordre $p+q$ (ordre global de la réaction) par rapport au seul réactif A et de constante de vitesse k_{app} . Une des méthodes traitées précédemment peut alors être utilisée.

2.3.2. Détermination des ordres partiels

Une expérience est menée à partir d'un mélange initial présentant un grand excès d'un des réactifs par exemple A.

On a alors la relation : $\frac{[A]_0}{\alpha} \gg \frac{[B]_0}{\beta}$.

En fin de réaction : $[A] = [A]_0 - \alpha x_f \approx [A]_0 \Rightarrow$ la variation de la concentration en A est négligeable.

Dans ces conditions, la loi de vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$v = k[A]^p[B]^q \approx k[A]_0^p[B]^q \approx k_{app}[B]^q$$

avec $k_{app} = k[A]_0^p$ = constante apparente de vitesse.

La vitesse de la réaction est la même que celle d'une réaction d'ordre q par rapport au seul réactif B et de constante de vitesse $k_{app} = k[A]_0^p$. On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès A, l'ordre apparent est q . Une des méthodes traitées précédemment peut alors être utilisée.

3 Détermination de l'énergie d'activation

La constante de vitesse k est déterminée expérimentalement à plusieurs températures (voir méthodes du paragraphe précédent).

$$\text{Or } k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \Leftrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}.$$

Le tracé de $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ donne une droite de pente $-\frac{E_A}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln A$.

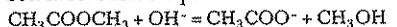
Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ Corrigés p. 52

Choisir la ou les bonne(s) réponse(s).

- 1 Soit la réaction d'équation :



Est-ce que définir la vitesse de formation de l'ester $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ a un sens ?

- a. Oui. b. Non.

- 2 On considère une réaction d'ordre global 1. Sa loi de vitesse s'écrit sous la forme $v = k[A]$. Quelles sont les unités de k ?

- a. $\text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.
 b. min^{-1} .
 c. $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

- 3 L'ordre partiel par rapport à un réactif est toujours égal au nombre stoechiométrique.

- a. Vrai. b. Faux.

- 4 Soit la réaction d'équation $\alpha A \rightarrow \beta B$ d'ordre n par rapport à A. Le temps de demi-réaction est indépendant de $[A_0]$.

- a. $n = 0$. b. $n = 1$. c. $n = 2$.

- 5 Soit la réaction d'équation :

$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ d'ordre p par rapport à A et q par rapport à B. Pour déterminer l'ordre global, il faut réaliser une expérience :

- a. en mélange stoechiométrique.
 b. en présence d'un grand excès de A.
 c. en présence d'un grand excès de B.

- 6 Soit la réaction d'équation :

$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ d'ordre p par rapport à A et q par rapport à B. Pour déterminer l'ordre partiel p , il faut réaliser une expérience :

- a. en mélange stoechiométrique.
 b. en présence d'un grand excès de A.
 c. en présence d'un grand excès de B.

- 7 Soit la réaction d'équation $\alpha A \rightarrow \beta B$ dont l'ordre éventuel n est totalement inconnu. Quelle méthode est la plus adaptée pour déterminer cet ordre si l'on n'a aucune information ?

- a. la méthode intégrale.
 b. la méthode différentielle.

Savoir appliquer le cours

➤ Corrigés p. 52

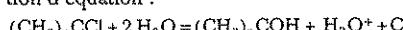
- 1 Expliquer pourquoi la relation :

$v_d(A_i) = -\frac{1}{V} \frac{dn_{Ai}}{dt}$ peut s'écrire sous la forme :

$v_d(A_i) = -\frac{d[A_i]}{dt}$ pour un système isochore.

Montrer que la vitesse de formation $v_f(A_i)$ vérifie la relation : $v_f(A_i) = v_i v$ avec v la vitesse de la réaction.

- 3 1. On veut étudier la cinétique de la réaction d'équation :



On se propose pour cela de suivre l'évolution de la concentration en ion oxonium H_3O^+ par titrage avec de la soude. Le proto-

- 2 Soit la réaction d'équation : $0 = \sum_i v_i A_i$.

cole opératoire est le suivant : toutes les minutes, on prélève un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ du mélange réactionnel, on effectue une trempe pour arrêter la réaction puis on dose les ions oxoniums présents grâce à une solution de soude de concentration $C_B = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les volumes équivalents notés $V_{B\text{eq}}$ sont présentés dans le tableau ci-dessous. En déduire la concentration en ions oxoniums aux différentes dates.

$t \text{ (min)}$	0	2	4	8	12
$V_{B\text{eq}} \text{ (mL)}$	0	1,0	2,0	3,5	4,8

2. La réaction précédente peut également être suivie par conductimétrie. Expliquer pourquoi le choix de la mesure de la conductance G au cours du temps est pertinent.

4 Soit une réaction d'équation $\alpha A \rightarrow \beta B$ de loi de vitesse $v = k[A]^n$. On veut montrer que la réaction est d'ordre 2. Pourquoi le tracé de la fonction $\frac{1}{[A]_t} = f(t)$ est-il pertinent ?

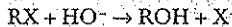
5 Soit une réaction d'équation $\alpha A \rightarrow \beta B$ de loi de vitesse $v = k[A]^n$. On veut déterminer n par la méthode différentielle. Comment, à partir des données expérimentales $[A]_t = f(t)$, peut-on déterminer la vitesse de réaction v à différentes dates ?

6 Soit la réaction d'équation :

$$2 \text{HCrO}_4^- + 3 \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \\ = 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 + 16 \text{H}_2\text{O}$$
d'ordres respectifs n , ρ et η par rapport à HCrO_4^- , $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ et H_3O^+ . On travaille en présence d'un grand excès d'ions HCrO_4^- et d'ions H_3O^+ . Comment peut-on écrire la loi de vitesse ?

1 – Études cinétiques de substitutions nucléophiles réalisées sur différents dérivés halogénés RX

On se propose d'étudier la cinétique de la substitution nucléophile suivante :



Dans cette réaction, le nucléophile HO^- remplace, dans le dérivé halogéné RX, l'atome d'halogène X porté par le groupe alkyle R.

1 Cas où RX est le 2-chloro-2-méthylpropane : suivi de la réaction par titrage

On étudie la réaction : $(CH_3)_3CCl + HO^- \rightarrow (CH_3)_3COH + Cl^-$

On réalise l'expérience suivante : initialement on a un mélange équimolaire en réactifs de concentration $C_0 = 5,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On suit le déroulement de la réaction par titrage acido-basique : à différents temps t , on prélève un volume $V_0 = 5,00 \text{ mL}$ de la solution que l'on place dans un bain de glace puis on dose par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Soit $V_{A\text{éq}}$ le volume équivalent d'acide chlorhydrique nécessaire pour doser l'hydroxyde HO^- restant en solution.

On obtient les résultats suivants :

$t \text{ (h)}$	0,5	1	2	4	6	8
$V_{A\text{éq}} \text{ (mL)}$	9,48	8,83	7,63	5,70	4,28	3,13

- Pourquoi refroidit-on le prélèvement dans un bain de glace avant de le doser ?
- Établir la loi d'évolution temporelle de la concentration en RX dans le cas d'une substitution nucléophile d'ordre global 1.
- Quelle courbe faut-il tracer en fonction du temps pour vérifier l'hypothèse d'un ordre global 1 ?
- Écrire l'équation de la réaction de titrage et calculer la concentration en hydroxyde aux différents temps t .
- Par une méthode graphique ou par une régression linéaire, vérifier que la cinétique de la substitution nucléophile est bien d'ordre global 1.
- En déduire la valeur de la constante de vitesse et calculer le temps de demi-réaction.

2 Cas où RX est le 1-bromopropane : méthode des vitesses initiales

On étudie la réaction : $C_3H_7Br + HO^- \rightarrow C_3H_7OH + Br^-$

On réalise une série d'expériences en prenant différentes concentrations initiales en réactifs RX et HO⁻.

savoir résoudre les exercices

On détermine la vitesse initiale v_0 pour chaque expérience, les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Expériences	$[HO^-]_0$ (mol · L ⁻¹)	$[RX]_0$ (mol · L ⁻¹)	Vitesse initiale v_0 (mol · L ⁻¹ · min ⁻¹)
N° 1	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$
N° 2	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$
N° 3	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$

- Déterminer les ordres partiels initiaux puis l'ordre global initial et calculer la constante de vitesse.
- Les ordres initiaux sont-ils égaux aux ordres courants ?

» 3 Cas où RX est l'iodeéthane : méthode des temps de demi-réaction et loi d'Arrhénius

On étudie la réaction : $C_2H_5I + HO^- \rightarrow C_2H_5OH + I^-$.

Pour différents mélanges initiaux stoechiométriques, de concentration C_0 , on donne les temps de demi-réaction $t_{1/2}$ déterminés à 298 K.

On obtient ainsi le tableau suivant :

C_0 en mol · L ⁻¹	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100
$t_{1/2}$ en min	1 111	445	222	148	111

- Donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en RX et de l'ordre global ($n + p$).
- Pourquoi l'ordre global ($n + p$) = 1 est à exclure ?
- Montrer à partir des valeurs de $t_{1/2}$ que l'ordre global ($n + p$) est égal à 2.
- Que doit-on faire si on souhaite déterminer les ordres partiels par rapport à chaque réactif ?
- Calculer la constante de vitesse à 298 K.
- L'énergie d'activation de la réaction est $E_A = 89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer la constante de vitesse à 60°C et en déduire le temps de demi-réaction pour une concentration initiale en réactifs de $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
(Données : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$).

résolution méthodique

» 1

Lors du suivi cinétique d'une réaction par titrage (méthode chimique), il faut bien distinguer la réaction dont on veut étudier la cinétique et la réaction de titrage d'un des constituants participant à la réaction étudiée.

La réaction de titrage doit être totale et rapide. On effectue des prélevements du milieu réactionnel puis on dose un des constituants participant à la réaction étudiée du point de vue cinétique.

- a. L'échantillon prélevé est plongé dans un bain de glace afin de bloquer la réaction de substitution nucléophile (loi d'Arrhénius).

Les réactions de titrage ne sont pas gênées par cette trempe car ce sont des réactions très rapides. Seule la réaction étudiée est bloquée. Une autre façon de bloquer la réaction est d'effectuer une dilution de l'échantillon prélevé car la vitesse de réaction diminue quand la concentration en réactifs diminue.

b. Vitesse de la réaction : $v = -\frac{d[RX]}{dt} = k[RX]^n[HO^-]^p$.

$$\left\{ \begin{array}{l} k : \text{constante de vitesse de la réaction}, \\ [RX] : \text{concentration en RX au temps } t > 0, \\ [HO^-] : \text{concentration en HO}^- \text{ au temps } t > 0, \\ n \text{ et } p \text{ sont les ordres partiels respectivement par rapport à RX et HO}^-. \end{array} \right.$$

Le mélange initial est équimolaire soit $[RX]_0 = [HO^-]_0 = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ concentrations à $t = 0$.

D'après la stoechiométrie de la réaction : $(CH_3)_3CCl + HO^- \rightarrow (CH_3)_3COH + Cl^-$
on aura à $t > 0$: $[RX] = [HO^-]$,

$$\text{donc } v = -\frac{d[RX]}{dt} = k[RX]^n[RX]^p = k[RX]^{n+p}.$$

L'énoncé propose un ordre global égal à 1, c'est-à-dire : $n + p = 1$

$$\text{soit } v = -\frac{d[RX]}{dt} = k[RX]^1 \Rightarrow \boxed{\frac{d[RX]}{[RX]} = -k dt} \text{ à intégrer.}$$

La plupart des équations différentielles peuvent être résolues rapidement en séparant les variables : dans cet exemple, on isole d'un côté de l'équation tous les membres en $[RX]$ et de l'autre côté les membres en t .

$$\text{On intègre les deux membres entre deux bornes : } \int_{[RX]_0}^{[RX]_t} \frac{d[RX]}{[RX]} = -k \int_0^t dt$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} [RX]_0 : \text{concentration initiale en RX (à } t=0), \\ [RX]_t : \text{concentration en RX au temps } t > 0. \end{array} \right.$$

Par souci de simplification, la concentration $[RX]$ sera notée par la suite $[RX]$.

$$\text{Soit } \left[\ln[RX] \right]_{[RX]_0}^{[RX]_t} = -k[t]_0^t \Rightarrow \ln[RX] - \ln[RX]_0 = -kt$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln[RX] = \ln[RX]_0 - kt} \quad (1)$$

$$\text{ou } \boxed{\ln \left(\frac{[RX]}{[RX]_0} \right) = -kt} \quad (2) \quad \text{ou } \boxed{[RX] = [RX]_0 e^{-kt}}$$

savoir résoudre les exercices

c. Pour vérifier l'hypothèse d'un ordre global 1, il faut tracer :

• $\ln[RX] = f(t)$ Si on obtient une droite, la relation (1) est vérifiée,

l'hypothèse sur l'ordre global $(n + p) = 1$ est confirmée.

$\begin{cases} \text{ordonnée à l'origine} = \ln[RX]_0, \\ \text{pente} = -k. \end{cases}$

• ou $\ln\left(\frac{[RX]}{[RX]_0}\right) = g(t)$ Si on obtient une droite, la relation (2) est vérifiée,

l'hypothèse sur l'ordre global $(n + p) = 1$ est confirmée.

$\begin{cases} \text{ordonnée à l'origine} : 0, \\ \text{pente} : -k. \end{cases}$

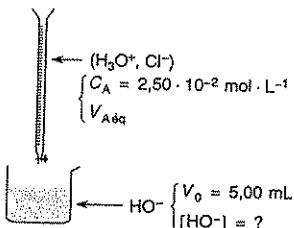
Il est plus rapide de tracer $\ln[RX] = f(t)$ car il n'est pas nécessaire de faire le rapport $[RX]/[RX]_0$.

d. La quantité d'ions hydroxyde HO^- présents au temps t est déterminée par titrage par les ions oxonium H_3O^+ selon l'équation de la réaction de titrage : $\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. D'après cette équation, on a à l'équivalence :

$$n(\text{HO}^-)_{\text{dosé}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajouté}}$$

soit $[\text{HO}^-]V_0 = C_A V_{\text{Aéq}}$

$$\text{soit } [\text{HO}^-] = \frac{C_A V_{\text{Aéq}}}{V_0}$$

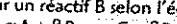


On obtient le tableau suivant :

t (h)	0,5	1	2	4	6	8
$V_{\text{Aéq}}$ (mL)	9,48	8,83	7,63	5,70	4,28	3,13
$[\text{HO}^-]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$4,74 \cdot 10^{-2}$	$4,41 \cdot 10^{-2}$	$3,81 \cdot 10^{-2}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$

La stoechiométrie des réactions de titrage acido-basique est en général simple c'est-à-dire qu'on a un nombre stoechiométrique égal à 1 pour l'acide et 1 pour la base.

En revanche, il est fréquent d'utiliser des titrages redox dans le suivi cinétique. Or pour les titrages redox, les équations font souvent apparaître des nombres stoechiométriques différents de 1. Prenons l'exemple du titrage de A par un réactif B selon l'équation de réaction :



avec α , β , γ , et δ les nombres stoechiométriques.

À l'équivalence du titrage, on aura :

$$\frac{n(A)_{\text{dosé}}}{\alpha} = \frac{n(B)_{\text{ajouté}}}{\beta} \Rightarrow \frac{V_A[A]}{\alpha} = \frac{V_B[B]}{\beta}$$

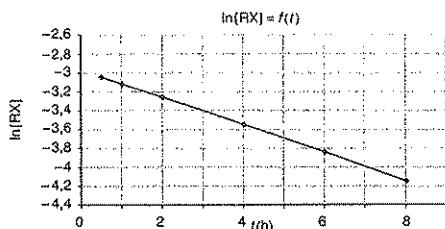
e. D'après les conditions de l'expérience, on a :

$$\begin{cases} [\text{RX}]_0 = [\text{HO}^-]_0 = C_0 = 5,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{RX}] = [\text{HO}^-] \text{ déterminé grâce au titrage} \end{cases}$$

• Première méthode : vérification graphique de l'ordre

Il faut tracer : $\ln[\text{RX}] = f(t)$

$t(\text{h})$	0,5	1	2	4	6	8
$\ln[\text{RX}]$	-3,05	-3,12	-3,26	-3,55	-3,84	-4,15



Le tracé donne une droite :

- coefficient directeur $\approx 0,15 \text{ h}^{-1}$;
- ordonnée à l'origine : -2,97.

L'équation (1) est vérifiée, l'ordre global 1 est confirmé pour cette substitution nucléophile.

• Deuxième méthode : vérification de l'ordre par régression linéaire

La plupart des machines à calculer scientifiques, possèdent un programme statistique permettant de modéliser des courbes et de déterminer dans le cas de droites, le coefficient directeur, l'ordonnée à l'origine, le coefficient de corrélation r et le coefficient de détermination r^2 .

Il faut vous rapporter au manuel d'utilisation de votre machine à calculer.

Il suffit de rentrer les données $\ln[\text{RX}]$ dans une liste puis dans une autre liste le temps t et de tracer la droite de régression de $\ln[\text{RX}] = f(t)$.

On dit qu'il y a une très bonne corrélation lorsque le coefficient de détermination $r^2 \geq 0,999$ (dans ce cas, les points sont presque alignés). Cette vérification par régression linéaire s'avère en général beaucoup plus rapide qu'une vérification graphique.

Attention ! Ne pas se tromper sur les valeurs qui seront placées en abscise et en ordonnée. Il est fréquent que les élèves tracent $t = f(\ln[\text{RX}])$, croyant tracer $\ln[\text{RX}] = f(t)$. On trouve aussi une droite, cependant le coefficient directeur sera différent (il sera égal à $-\frac{1}{k}$).

Si on trace $\ln[\text{RX}] = f(t)$ à la machine à calculer, on trouve :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{coefficien t de détermination : } r^2 = 0,9997 \Rightarrow \text{la courbe } \ln[\text{RX}] = f(t) \text{ est une droite ;} \\ \text{ordonnée à l'origine : } -2,97 ; \\ \text{coefficient directeur : } -0,15 \text{ h}^{-1}. \end{array} \right.$$

L'équation de la droite est : $\boxed{\ln[\text{RX}] = -2,97 - 0,15t} \quad (t \text{ en h}).$

Cette équation est homogène à (1) \Rightarrow l'ordre global 1 est vérifié.

f. Détermination de la constante de vitesse k

Nous avons : $\ln[\text{RX}] = \ln[\text{RX}]_0 - kt$.

Donc la droite $\ln[\text{RX}] = f(t)$ a pour coefficient directeur $-k$.

D'après la régression linéaire, on trouve : $\boxed{k = 0,15 \text{ h}^{-1}}$

Attention ! Une constante de vitesse k est une grandeur toujours positive.

Son unité doit toujours être précisée. Sa dimension dépend de l'ordre global de la réaction.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ correspond au temps pour lequel la moitié du réactif RX sera consommé.

À $t_{1/2}$, on a : $[RX] = \frac{[RX]_0}{2}$ or $\ln\left(\frac{[RX]}{[RX]_0}\right) = -kt$.

$$\text{Cette expression devient : } \ln\left(\frac{[RX]_0}{2[RX]_0}\right) = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\text{A.N. : } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,146} \Rightarrow t_{1/2} = 4,74 \text{ h} = 4 \text{ h } 44 \text{ min}$$

2

Dans cette question, il faut donner l'expression de la vitesse initiale v_0 pour chaque expérience en tenant compte des concentrations initiales, puis faire le rapport des vitesses initiales pour lesquelles une concentration en réactif est identique afin de ne faire apparaître qu'un des deux ordres partiels (n ou p). Soit l'ordre partiel apparaît de façon évidente, soit il faut utiliser le logarithme népérien.

a. Expression de la vitesse initiale pour chaque expérience : $v_0 = k [RX]_0^n [\text{HO}^-]_0^p$

Si on compare les concentrations des expériences n° 1 et n° 2, on constate que doubler uniquement la concentration en HO^- , double la vitesse initiale v_0 . On en déduit que l'ordre partiel initial par rapport à HO^- est $p = 1$.

De même, en comparant les expériences n° 2 et n° 3, on constate que doubler uniquement la concentration en RX a pour conséquence de doubler la vitesse initiale v_0 . On en déduit que l'ordre partiel initial par rapport à RX est $n = 1$.

Dans cet exercice, la détermination des ordres partiels initiaux est rapide car ils sont égaux à 1. Cependant, lorsque ce n'est pas le cas, il faudra appliquer la méthode suivante.

• Expérience n° 1 : $v_{0(1)} = k [\text{RX}]_{0(1)}^n [\text{HO}^-]_{0(1)}^p$ avec $\begin{cases} v_{0(1)} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ [\text{RX}]_{0(1)} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{HO}^-]_{0(1)} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$

$$\text{Soit } 4,4 \cdot 10^{-6} = k(10^{-2})^n(10^{-2})^p \quad (1)$$

• Expérience n° 2 : $v_{0(2)} = k [\text{RX}]_{0(2)}^n [\text{HO}^-]_{0(2)}^p$ avec $\begin{cases} v_{0(2)} = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ [\text{RX}]_{0(2)} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{HO}^-]_{0(2)} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$

$$\text{Soit } 8,8 \cdot 10^{-6} = k(10^{-2})^n(2 \cdot 10^{-2})^p \quad (2)$$

• Expérience n° 3 : $v_{0(3)} = k [\text{RX}]_{0(3)}^n [\text{HO}^-]_{0(3)}^p$ avec $\begin{cases} v_{0(3)} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ [\text{RX}]_{0(3)} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{HO}^-]_{0(3)} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$

$$\text{Soit } 1,8 \cdot 10^{-5} = k(2 \cdot 10^{-2})^n(2 \cdot 10^{-2})^p \quad (3)$$

$$\text{Donc } \frac{(1)}{(2)} = \frac{4,4 \cdot 10^{-6}}{8,8 \cdot 10^{-6}} = \frac{k(10^{-2})^n (10^{-2})^p}{k(10^{-2})^n (2 \cdot 10^{-2})^p}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{1^p}{2^p} = \left(\frac{1}{2}\right)^p \text{ soit } p = 1.$$

$$\text{Donc } \frac{(2)}{(3)} = \frac{8,8 \cdot 10^{-6}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{k(10^{-2})^n (2 \cdot 10^{-2})^p}{k(2 \cdot 10^{-2})^n (2 \cdot 10^{-2})^p}$$

$$\Rightarrow \frac{8,8}{18} = \frac{1^n}{2^n} = \left(\frac{1}{2}\right)^n \Rightarrow \ln\left(\frac{8,8}{18}\right) = \ln\left(\frac{1}{2}\right)^n.$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{8,8}{18}\right) = n \ln\left(\frac{1}{2}\right) \Rightarrow \ln 8,8 - \ln 18 = n(\ln 1 - \ln 2).$$

$$\text{Donc } n = -\frac{\ln 8,8 - \ln 18}{\ln 2} \text{ soit } n = 1.$$

L'expression de la vitesse initiale est $v_0 = k[\text{RX}]_0[\text{HO}^-]_0$ (3)

• Conclusion :

l'ordre partiel initial par rapport à RX vaut 1,
l'ordre partiel initial par rapport à HO^- vaut 1,
l'ordre global initial = $n + p = 2$.

• Calcul de la constante de vitesse k :

$$v_0 = k[\text{RX}]_0[\text{HO}^-]_0 \Rightarrow k = \frac{v_0}{[\text{RX}]_0[\text{HO}^-]_0}$$

Il faut déterminer la valeur moyenne de k calculée pour les trois expériences.

Expériences	Vitesse initiale v_0 (mol · L ⁻¹ · min ⁻¹)	$[\text{HO}^-]_0$ (mol · L ⁻¹)	$[\text{RX}]_0$ (mol · L ⁻¹)	k (mol ⁻¹ · L · min ⁻¹)
N° 1	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
N° 2	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
N° 3	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$

soit $k = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

On pouvait déterminer la constante k de façon graphique : de l'expression de la vitesse initiale :

$$v_0 = k[\text{RX}]_0^n [\text{HO}^-]_0^p, \text{ on en déduit : } \ln v_0 = \ln k + \ln [\text{RX}]_0 + \ln [\text{HO}^-]_0$$

Le tracé $\ln v_0 = f(\ln [\text{RX}]_0 + \ln [\text{HO}^-]_0)$ est une droite d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

b. Les ordres initiaux ne sont pas toujours égaux aux ordres courants. Une réaction peut admettre des ordres initiaux sans pour autant admettre des ordres courants.

savoir résoudre les exercices

3

Le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent. Il faut savoir que pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en réactif.

Dans cette question, on indique que le mélange réactionnel est stoichiométrique. Il faut bien distinguer les mélanges stoichiométriques des mélanges équimolaires même si parfois un mélange équimolaire peut être stoichiométrique.

Un mélange réactionnel est stoichiométrique si les réactifs sont dans les proportions des nombres stoechiométriques de l'équation de réaction.

Prenons l'exemple de l'équation de réaction : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ avec α, β, γ , et δ les nombres stoechiométriques.

Le mélange initial est stoichiométrique si à $t = 0$, les concentrations initiales en réactifs vérifient la relation :

$$\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$$

Au cours de la réaction, la stoechiométrie est toujours vérifiée, soit à tout instant t :

$$\frac{[A]}{\alpha} = \frac{[B]}{\beta}$$

Un mélange est équimolaire si les réactifs sont en même quantité, soit : $[A] = [B]$.

Remarque : si $\alpha = \beta$, un mélange équimolaire sera aussi stoichiométrique !

a. Vitesse de la réaction : $v = -\frac{d[RX]}{dt} = k[RX]^n[HO^-]^p$.

L'équation de réaction est : $C_2H_5I + HO^- \rightarrow C_2H_5OH + I^-$.

Le mélange initial est stoechiométrique : - à $t = 0$, on a $[RX]_0 = [HO^-]_0$
- à $t > 0$, on a $[RX] = [HO^-]$

donc $v = -\frac{d[RX]}{dt} = k[RX]^n[RX]^p = k[RX]^{n+p}$.

b. L'ordre global $n + p = 1$ est à exclure dans cette question car d'après le tableau, les valeurs de $t_{1/2}$ varient avec C_0 donc $(n + p) \neq 1$.

c. Si l'ordre global $(n + p) = 2$, on a $v = -\frac{d[RX]}{dt} = k[RX]^2$

$$\Rightarrow -\frac{d[RX]}{[RX]^2} = k dt \text{ à intégrer} \Rightarrow \int_{[RX]_0}^{[RX]_t} -\frac{d[RX]}{[RX]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \left[\frac{1}{[RX]} \right]_{[RX]_0}^{[RX]_t} = kt \text{ soit } \frac{1}{[RX]} - \frac{1}{[RX]_0} = kt$$

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ correspond au temps tel que : $[RX] = \frac{[RX]_0}{2}$

$$\text{soit } \frac{2}{[RX]_0} - \frac{1}{[RX]_0} = kt_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{[RX]_0} = kt_{1/2}$$

$$\text{soit } t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{1}{[RX]_0} \quad (1) \quad \text{avec } [RX]_0 = C_0.$$

Il faut alors tracer le graphe : $t_{1/2} = f\left(\frac{1}{C_0}\right)$

si on obtient une droite, l'ordre global $(n + p) = 2$ sera confirmé.

On trouve une droite : $\begin{cases} - \text{ coefficient directeur} = 11,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min} \\ - \text{ordonnée à l'origine} \approx 0 \\ - \text{coefficient de détermination : } r^2 = 0,9999. \end{cases}$

Cette substitution nucléophile a un ordre global ($n + p$) égal à 2.

d. Détermination des ordres partiels :

Lorsque la vitesse d'une réaction dépend des concentrations de plusieurs réactifs, nous venons de voir que les expériences réalisées à partir de mélanges stoechiométriques permettent de déterminer l'ordre global de la réaction. Si l'on souhaite déterminer les ordres partiels par rapport à chaque réactif, il faut alors utiliser la dégénérescence de l'ordre qui consiste à prendre un des réactifs en grand excès ; sa concentration sera alors considérée comme constante au cours de l'expérience.

Dans notre exemple, l'expression de la vitesse est : $v = k[RX]^n[OH^-]^p$.

Si on souhaite déterminer l'ordre partiel n par rapport à RX, il suffit de prendre un grand excès de HO^- , de façon à avoir $[HO^-] \approx [HO^-]_0 = \text{constante}$. On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à HO^- , dans ce cas l'expression de la vitesse devient : $v = k_{app}[RX]^n$.

avec $k_{app} = k[HO^-]^p = k[HO^-]_0^p$, constante apparente de vitesse.

e. Constante de vitesse k à 298 K :

D'après l'expression (1), la constante de vitesse k n'est autre que l'inverse du coefficient directeur de la droite $t_{1/2} = f\left(\frac{1}{C_0}\right)$.

On a donc : $\frac{1}{k} = 11,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}$ soit $k = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$.

f. Constante de vitesse à 60° C :

La constante de vitesse varie avec la température selon la loi d'Arrhénius :

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

$\begin{cases} A : \text{facteur de fréquence (même unité que } k), \\ E_A : \text{énergie d'activation (J} \cdot \text{mol}^{-1}), \\ R : \text{constante des gaz parfaits} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ T : \text{température (K).} \end{cases}$

Posons : $\begin{cases} k_1 \text{ constante de vitesse à } T_1, & k_1 = A e^{-\frac{E_A}{RT_1}} \\ k_2 \text{ constante de vitesse à } T_2, & k_2 = A e^{-\frac{E_A}{RT_2}} \end{cases}$

$$\text{soit } \frac{k_1}{k_2} = \frac{A e^{-\frac{E_A}{RT_1}}}{A e^{-\frac{E_A}{RT_2}}} \text{ d'où } \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Cherchons la constante de vitesse k_1 à $T_1 = 60^\circ \text{C} \approx 333 \text{ K}$ connaissant la constante de vitesse $k_2 = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ à $T_2 = 298 \text{ K}$.



savoir résoudre les exercices

$$k_1 = k_2 e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

A.N. : $k_1 = 9 \cdot 10^{-2} e^{\frac{89 \cdot 10^3}{8,314} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{333} \right)}$. Attention aux unités !

$$k_1 = 4,0 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

• Calculons le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour une concentration $C_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 60°C :

La relation (1) permet d'écrire : $t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$

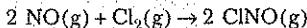
A.N. : $t_{1/2} = \frac{1}{4,0 \times 0,05} \text{ min}$ $t_{1/2} \approx 5 \text{ min}$

en conclusion

- Écrire les lois de vitesse sous leurs formes différentielle et intégrée pour des réactions d'ordre global 0, 1, 2 et n .
- Vérifier par méthode graphique ou par régression linéaire que les données expérimentales sont compatibles avec l'ordre proposé. Pour cela, il faut se ramener à une fonction affine ou linéaire du temps t .
- Déterminer la constante de vitesse k et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
- Déterminer l'ordre global d'une réaction pour une expérience réalisée à partir d'un mélange initial stoechiométrique en réactifs et déterminer les ordres partiels par la méthode de la dégénérescence de l'ordre.
- Appliquer la méthode des temps de demi-réaction. Pour un ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en réactif.
- Appliquer la loi d'Arrhenius afin de calculer la constante de vitesse k' d'une réaction à une température T' connaissant la constante de vitesse k à une température T et en déduire l'énergie d'activation E_A .
- Lors d'un suivi de cinétique par titrage, écrire la relation qui existe à l'équivalence entre les quantités de matière du constituant titré et du titrant.

2 – Cinétique d'une réaction en phase gazeuse

Cette partie est consacrée à l'étude cinétique de la réaction de formation du chlorure de nitrosyle ClNO(g) à partir de monoxyde d'azote NO(g) et de dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$ selon l'équation :



Dans les conditions choisies, cette réaction est totale et lente. On note k sa constante de vitesse, sa cinétique est d'ordre 2 par rapport au monoxyde d'azote et 1 par rapport au dichlore. Les gaz sont supposés parfaits.

Dans un réacteur initialement vide, de volume constant V , maintenu à température constante $T = 300 \text{ K}$, on introduit à l'instant $t = 0$ des quantités n_0 de dichlore et $2n_0$ de monoxyde d'azote, et on suit l'évolution de la pression totale P dans le réacteur en fonction du temps t . On note P_0 la pression initiale dans le réacteur (à $t = 0$, après introduction des réactifs) et ξ l'avancement de la réaction à un instant t .

- 1 Exprimer P_0 et P en fonction de n_0 , ξ , R , T et V . En déduire l'expression de ξ en fonction de P , P_0 , R , T et V .
- 2 On définit la vitesse de la réaction par : $v = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}$.
 - a. Exprimer la vitesse en fonction de k et des concentrations de dichlore et de monoxyde d'azote.
 - b. Connaissant les proportions initiales en réactifs, établir une relation très simple entre les concentrations en dichlore et monoxyde d'azote, valable à tout instant. En déduire une expression de la vitesse en fonction de k et de la concentration en dichlore.
 - c. Intégrer l'équation précédente et exprimer une relation entre $[\text{Cl}_2]$ et $[\text{Cl}_2]_0$ (concentration initiale en dichlore), k et t .
- 3 Déduire des questions 1. et 2c. une relation entre P , P_0 , R , T , k et t .
- 4 À l'instant $t = 0$, on mesure $P_0 = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et à $t = 197 \text{ s}$, on mesure $P = 0,85 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.
En déduire la valeur numérique de k , en précisant son unité.

réolution méthodique

Il existe deux types d'exercices sur les réactions en phase gazeuse. Soit l'énoncé donne la pression totale P mesurée à différents temps t , soit l'énoncé donne la pression partielle d'un des constituants gazeux participant à la réaction. Ce dernier cas sera traité dans l'exercice d'entraînement n° 2.

1

Dans le cas de l'étude cinétique d'une réaction en phase gazeuse, il est conseillé d'établir un tableau d'avancement faisant apparaître les quantités de matière même si cela n'est pas expressément demandé.

Quantité de matière du constituant i : $n_i = n_{i(0)} + v_i \xi$

avec $n_{i(0)}$: quantité de matière initiale de i à $t = 0$ (mol),

n_i : quantité de matière de i à $t > 0$ (mol),

v_i : nombre stœchiométrique algébrique de i ,

($v_i < 0$ si i est un réactif et $v_i > 0$ si i est un produit),

ξ : avancement molaire (mol).

Dans le tableau d'avancement, ne pas oublier de calculer la quantité de matière totale gazeuse $n_{\text{tot}}(g)$.

- Tableau d'avancement :

$2 \text{ NO(g)} + \text{ Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ ClNO(g)}$	$n_{\text{tot}}(g) = \sum_j n_j(g)$
$t = 0 \quad 2n_0 \quad n_0$	$3n_0$
$t > 0 \quad 2n_0 - 2\xi \quad n_0 - \xi \quad 2\xi$	$3n_0 - \xi$

- Loi des gaz parfaits :

La loi des gaz parfaits appliquée à la pression totale tient compte de la quantité de matière totale gazeuse $\sum_j n_j(g)$.

* Pression totale initiale P_0 : $P_0V = 3n_0RT$ ($3n_0$ = quantité de matière totale initiale gazeuse)

* Pression totale P à $t > 0$: $PV = \sum_j n_j(g)RT$

d'après le tableau d'avancement, à $t > 0$ on a :

$$\sum_j n_j(g) = 3n_0 - \xi \Rightarrow PV = (3n_0 - \xi)RT \Rightarrow PV = 3n_0RT - \xi RT$$

$$\Rightarrow PV = P_0V - \xi RT$$

$$\Rightarrow \xi = \frac{P_0V - PV}{RT} \text{ soit } \boxed{\xi = \frac{(P_0 - P)V}{RT}}$$

2 a. Si la réaction admet un ordre courant, la vitesse sera : $v = k[\text{NO}]^n[\text{Cl}_2]^1$.

D'après l'énoncé, l'ordre partiel par rapport à NO est $n = 2$ et celui par rapport à Cl_2 est $p = 1$, donc $\boxed{v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]^1}$

b. Le mélange initial est stœchiométrique : $\frac{n_{\text{NO}(0)}}{2} = \frac{n_{\text{Cl}_2(0)}}{1}$ soit $\frac{[\text{NO}]_0}{2} = [\text{Cl}_2]_0$
donc à tout instant t on aura : $\frac{[\text{NO}]}{2} = [\text{Cl}_2] \Rightarrow [\text{NO}] = 2[\text{Cl}_2]$

$$\text{or } v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]^1 \Rightarrow v = k(2[\text{Cl}_2])^2[\text{Cl}_2] \Rightarrow \boxed{v = 4k[\text{Cl}_2]^3}$$

c. Vitesse de la réaction : $v = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = 4k[\text{Cl}_2]^3$

soit $-\frac{d[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}_2]^3} = 4k dt \Rightarrow -\int_{[\text{Cl}_2]_0}^{[\text{Cl}_2]_t} \frac{d[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}_2]^3} = 4k \int_0^t dt$

avec

$[\text{Cl}_2]_0$: concentration initiale en dichlore à $t = 0$

$[\text{Cl}_2]_t$: concentration en dichlore à $t > 0$, plus simplement notée par la suite $[\text{Cl}_2]$.

Rappel : $\int \frac{du}{U^n} = -\frac{1}{(n-1)U^{n-1}}$

On trouve par intégration : $\frac{1}{2} \left[\frac{1}{[\text{Cl}_2]^2} \right]_{[\text{Cl}_2]_0}^{[\text{Cl}_2]_t} = 4kt$, soit $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{[\text{Cl}_2]^2} - \frac{1}{[\text{Cl}_2]_0^2} \right) = 4kt$.

$$\frac{1}{[\text{Cl}_2]^2} - \frac{1}{[\text{Cl}_2]_0^2} = 8kt \quad (1)$$

3 D'après le tableau d'avancement, on a :

- à $t = 0$: $[\text{Cl}_2]_0 = \frac{n_0}{V}$ or $P_0V = 3n_0RT$ donc $[\text{Cl}_2]_0 = \frac{P_0}{3RT}$

- à $t > 0$: $[\text{Cl}_2] = \frac{n_0 - \xi}{V} = \frac{n_0}{V} - \frac{\xi}{V}$ or $\frac{n_0}{V} = \frac{P_0}{3RT}$ et $\xi = \frac{(P_0 - P)V}{RT}$

$$\Rightarrow [\text{Cl}_2] = \frac{P_0}{3RT} - \left(\frac{P_0 - P}{RT} \right) \text{ donc } [\text{Cl}_2] = \frac{3P - 2P_0}{3RT}$$

On remplace ces concentrations en dichlore dans la relation (1) : $\frac{1}{[\text{Cl}_2]^2} - \frac{1}{[\text{Cl}_2]_0^2} = 8kt$

donc $\left(\frac{3RT}{3P - 2P_0} \right)^2 - \left(\frac{3RT}{P_0} \right)^2 = 8kt$ soit $(3RT)^2 \left[\left(\frac{1}{3P - 2P_0} \right)^2 - \left(\frac{1}{P_0} \right)^2 \right] = 8kt$

4 De la question précédente, on en déduit : $k = \frac{(3RT)^2}{8t} \left[\left(\frac{1}{3P - 2P_0} \right)^2 - \left(\frac{1}{P_0} \right)^2 \right]$

A.N. : $k = \frac{(3 \times 8,314 \times 300)^2}{8 \times 197} \times \left[\left(\frac{1}{3 \times 0,85 \cdot 10^3 - 2 \times 10^5} \right)^2 - \left(\frac{1}{10^5} \right)^2 \right]$

$$k = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

en conclusion

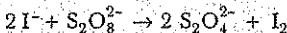
Il faut savoir....

* Faire un tableau d'avancement en utilisant l'avancement molaire ξ ; dans le cas d'une cinétique en phase gazeuse, ne pas oublier de calculer la quantité de matière totale gazeuse.

* Traduire la loi des gaz parfaits à $t = 0$ et $t > 0$.

3 – Étude d'une cinétique avec suivi par spectrophotométrie – Loi de Beer-Lambert (d'après ENSTIM)

On se propose de déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodures par les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ en solution aqueuse. L'équation de la réaction est la suivante :

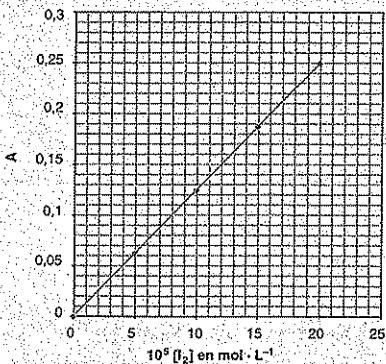


1 Suivi de la réaction par spectrophotométrie

La réaction sera suivie en mesurant l'absorbance A de la solution au cours du temps. On rappelle la loi de Beer-Lambert donnant l'absorbance A d'une solution de I_2 , à la concentration C , de coefficient d'absorption molaire ε_λ , placée dans une cuve d'épaisseur ℓ : $A = \varepsilon_\lambda \times \ell \times C$.

- De quels facteurs dépend le coefficient d'absorption molaire ε_λ d'une substance absorbante ?
 - Quelle est la couleur d'une solution aqueuse de diiode ?
 - Si on souhaite vérifier la loi de Beer-Lambert, comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail ?
- Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde ?
- Faire le lien entre cette longueur d'onde λ et la couleur du diiode ?
 - À la longueur d'onde de 454 nm, on mesure l'absorbance A de différentes solutions de diiode, préparées à partir d'une solution mère de diiode à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On obtient la courbe suivante :



- Expliquer comment vous prépareriez 20,0 mL de la solution de diiode à $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à partir de la solution mère (volumes prélevés, verrerie utilisée).
- La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?

2 Étude cinétique

On suppose que la réaction étudiée admet un ordre partiel β par rapport aux ions iodure et un ordre partiel n par rapport aux ions peroxydisulfate. À l'instant $t = 0$, on mélange 25,0 mL de solution d'iodure de potassium à $0,250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 15,0 mL de solution de peroxydisulfate d'ammonium à $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- a. Calculer les concentrations initiales de réactifs juste après le mélange, avant que ne débute la réaction.
 Montrer sans calcul supplémentaire que ces conditions initiales permettront de déterminer l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxydisulfate. Donner alors l'expression de la constante de vitesse apparente.

b. En faisant un bilan de matière, déterminer la concentration en peroxydisulfate à l'instant t en fonction de la concentration en diiode à ce même instant.

c. En supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate, établir quelle fonction de sa concentration $[S_2O_8^{2-}]$ il faut tracer expérimentalement pour le vérifier.

3 Résultats

- a. Expliquer brièvement comment à partir de la mesure de l'absorbance du mélange au cours du temps, on pourra déterminer à tout instant la concentration en $S_2O_8^{2-}$.

On obtient les résultats suivants :

<i>t</i> (min)	0	4	8	12	16
<i>A</i>	0	0.349	0.670	0.940	1.178

Montrer que ces résultats sont en accord avec une cinétique d'ordre 1.

On tracera la courbe adéquate après avoir présenté un tableau de valeurs.

- b. Calculer la constante apparente de vitesse.

réolution méthodique

Par exemple, une solution absorbant le jaune sera violette (on dit que le jaune et le violet sont des couleurs complémentaires).

- e. Préparation de 20,0 mL d'une solution de diiode à $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol · L⁻¹ à partir de la solution mère à la concentration $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol · L⁻¹ : appelons F la solution fille et M la solution mère.

On veut dans la solution fille :

$$n_{I_2(F)} = [I_2]_{(F)} \times V_{I_2(F)} = 5,0 \cdot 10^{-4} \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

ce qui correspond à un volume de solution mère :

$$V_{I_2(M)} = \frac{n_{I_2(F)}}{[I_2]_{(M)}} = \frac{1 \cdot 10^{-5}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ L.}$$

On prélève 5 mL de la solution mère à l'aide d'une pipette jaugée que l'on verse dans une fiole jaugée de 20 mL. On ajoute de l'eau distillée jusqu'à la moitié, on homogénéise puis on complète jusqu'au trait de jauge.

La loi de Beer-Lambert est vérifiée car la courbe $A = f [I_2]$ est une droite passant par l'origine, l'absorbance A est une fonction linéaire de la concentration en diiode.

À savoir, la loi de Beer Lambert n'est plus vérifiée pour des concentrations élevées en substance absorbante.

➤ 2. a. Concentrations initiales en réactifs :

$$[I^-]_0 = \frac{25,0 \times 0,250}{40,0} = 1,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{15,0 \times 6,25 \cdot 10^{-3}}{40,0} = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La stoechiométrie de l'équation de réaction impose de comparer $\frac{[I^-]_0}{2}$ et $[S_2O_8^{2-}]_0$.

On remarque que $\frac{[I^-]_0}{2} \gg [S_2O_8^{2-}]_0$, dégénérescence de l'ordre par rapport aux iodure

$$\text{soit } [I^-] \approx [I^-]_0 = 1,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

• Vitesse de la réaction : $v = k[I^-]^p [S_2O_8^{2-}]^n$.

$$\text{Or } [I^-] \approx [I^-]_0 \Rightarrow v = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^n$$

On détermine ainsi l'ordre partiel n par rapport aux ions peroxodisulfate.

$$\bullet \text{ Constante apparente de vitesse : } k_{app} = k[I^-]_0^p$$

b. Bilan de matière : d'après l'équation de la réaction de titrage, on a :

$$[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2]$$

c. On suppose la réaction d'ordre 1 par rapport aux ions peroxodisulfate soit $n = 1$.

$$\text{Soit } v = k_{\text{app}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} \Rightarrow \frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} = -k_{\text{app}} dt$$

$$\Rightarrow \int_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}^{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t} \frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} = -k_{\text{app}} \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow [\ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]]_{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}^{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t} = -k_{\text{app}} \int_0^t [t]_0^t$$

soit $\boxed{\ln\left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}\right) = -k_{\text{app}} t}$ ou $\boxed{\ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - k_{\text{app}} t}$

Pour confirmer l'ordre partiel $n = 1$, il faudra tracer : $\boxed{\ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = f(t)}$

» 3 a. L'absorbance A vérifie la relation : $A = \varepsilon_\lambda \times \ell \times [\text{I}_2]$ soit $[\text{I}_2] = \frac{A}{\varepsilon_\lambda \times \ell}$.

$$\text{Or } [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - [\text{I}_2] \Rightarrow [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - \frac{A}{\varepsilon_\lambda \times \ell}$$

Le facteur $\varepsilon_\lambda \times \ell$ n'est pas précisé dans l'exercice, il faut le déterminer à partir du graphe $A = f([\text{I}_2])$ donné à la question 1 d. D'après la loi de Beer-Lambert, la droite $A = f([\text{I}_2])$ a pour pente $\varepsilon_\lambda \times \ell$.

Attention : En abscisses, les concentrations en I_2 ont été multipliées par un facteur 10^5 .

• Calcul de la pente de la droite $A = f([\text{I}_2])$:

$$\varepsilon_\lambda \times \ell = \frac{0,25 - 0,1}{20 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow \boxed{\varepsilon_\lambda \times \ell = 1\,250 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}}$$

$$\text{Donc } [\text{I}_2] = \frac{A}{1\,250} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{),}$$

$$\text{soit } [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - \frac{A}{\varepsilon_\lambda \times \ell} \text{ avec } [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } \varepsilon_\lambda \times \ell = 1\,250 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}.$$

t (min)	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178
$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$2,06 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
$\ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	-6,06	-6,19	-6,32	-6,44	-6,57

On trace : $\boxed{\ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = f(t)}$

on obtient une droite : $\begin{cases} \text{coefficien de détermination : } r^2 = 0,9998, \\ \text{ordonnée à l'origine : } -6,06, \\ \text{coefficien directeur : } -3,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}. \end{cases}$

L'ordre partiel par rapport aux peroxydisulfates $n = 1$ est vérifié.

L'équation de la droite est : $\ln[S_2O_8^{2-}] = -6,06 - 3,2 \cdot 10^{-2}t$ (avec t en min).

b. Constante apparente de vitesse : k_{app}

Nous avons obtenu à la question 2. d. la relation : $\ln[S_2O_8^{2-}] = \ln[S_2O_8^{2-}]_0 - k_{app}t$.

Or à la question 3. a. nous avons trouvé : $\ln[S_2O_8^{2-}] = -6,06 - 3,2 \cdot 10^{-2}t$.

Donc par identification, on trouve : $k_{app} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

en conclusion

Il faut connaître la technique de suivi spectrophotométrique d'une réaction et savoir appliquer la loi de Beer-Lambert.

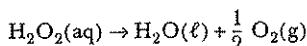
1

15 min

> Corrigé p. 53

Suivi de la décomposition de l'eau oxygénée par titrage rédox (d'après ENSTIM)

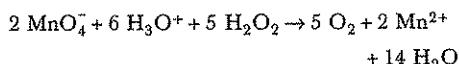
En présence de perchlorure de fer jouant le rôle de catalyseur, l'eau oxygénée H_2O_2 en solution aqueuse se décompose suivant la réaction :



On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction de dismutation à une température T fixée.

Pour cela on effectue sur le mélange réactionnel des prélèvements de 10,0 mL échelonnés dans le temps et on dose immédiatement H_2O_2 à l'aide d'une solution de permanganate de potassium de concentration C_1 .

L'équation de la réaction de titrage est :



Le tableau ci-dessous donne les volumes équivalents V de permanganate ajoutés à différents instants :

t (s)	0	180	360	540	720	900
V (mL)	12,3	8,4	6,1	4,1	2,9	2,0

1. Montrer que la concentration en H_2O_2 est proportionnelle au volume V de permanganate ajouté.

2. On postule un ordre 1 par rapport à H_2O_2 . Établir la loi $[H_2O_2] = f(t)$, $[H_2O_2]$ étant la concentration en eau oxygénée à l'instant t .

3. En déduire la relation entre la constante de vitesse k , le temps t , le volume V_0 de permanganate versé à $t = 0$ et le volume V de permanganate versé à t .

4. Pour vérifier l'ordre de cette réaction de dismutation de l'eau oxygénée, indiquer le graphe qu'il faudrait tracer.

5. D'après les données du tableau, montrer que l'ordre 1 est bien vérifié et en déduire la constante de vitesse ainsi que le temps de demi-réaction.

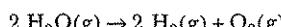
2

20 min

> Corrigé p. 54

Suivi d'une cinétique par mesure de pression partielle

La vapeur d'eau se décompose dans certaines conditions en dihydrogène et dioxygène selon l'équation de réaction :



On étudie cette réaction à une température constante T dans un récipient de volume constant.

On introduit à l'instant $t = 0$, une quantité n_0 de vapeur d'eau et on suit l'évolution de la pression partielle en vapeur d'eau $P_{(H_2O)}$ au cours du temps ce qui est traduit dans le tableau ci-dessous :

t (s)	0	2	4	10	20	30
$P_{(H_2O)}$ (bar)	20,00	18,76	17,61	14,55	10,58	7,70

1. Montrer que si la réaction est d'ordre 1, alors la pression partielle de l'eau obéit à la relation :

$$P_{(H_2O)} = P_{0(H_2O)} e^{-2kt},$$

où k est la constante de vitesse et $P_{0(H_2O)}$ est la pression partielle de l'eau gaz à la date origine.

2. Vérifier que la réaction est d'ordre 1 et calculer la constante k de la réaction à la température T .

3. Établir l'expression du temps de demi-réaction et calculer sa valeur à la température T .

4. On donne les temps de demi-réaction :

$$\tau_1 = 1\ 841\ s \text{ à la température } T_1 = 1\ 000\ K,$$

$$\tau_1 = 0,256\ s \text{ à } T_2 = 1\ 500\ K.$$

Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

5. Calculer la température T de travail précédente.

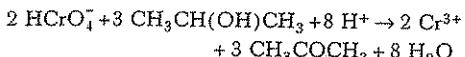
3

30 min

> Corrigé p. 55

Dégénérescence de l'ordre : étude de l'oxydation du propan-2-ol par le dichromate de potassium en milieu acide (d'après CCP)

Le dichromate de potassium oxyde le propan-2-ol (noté ROH) en propanone selon la réaction :



Le propan-2-ol sera noté ROH par la suite.

Cette réaction admet un ordre global entier.

Elle est réalisée dans les conditions suivantes :

- la réaction est totale ;
- la température, le volume et le pH sont constants ;
- le milieu réactionnel est homogène.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux suivants :

• Expérience n° 1 :

Concentrations initiales :

$$[\text{ROH}]_0 = 8,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{H}^+]_0 = 0,270 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

t (min)	0	10	20
$[\text{HCrO}_4^-]$ (mol · L ⁻¹)	$10,8 \cdot 10^{-4}$	$8,51 \cdot 10^{-4}$	$6,71 \cdot 10^{-4}$

t (min)	30	40	50
$[\text{HCrO}_4^-]$ (mol · L ⁻¹)	$5,29 \cdot 10^{-4}$	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$

t (min)	60	80
$[\text{HCrO}_4^-]$ (mol · L ⁻¹)	$2,59 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$

• Expérience n° 2 :

Concentrations initiales : $[\text{ROH}]_0 = 3 C_0$,

$$[\text{HCrO}_4^-]_0 = 2 C_0,$$

$$[\text{H}^+]_0 = 0,405 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

avec $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t (min)	0	10	40	100
$[\text{HCrO}_4^-]$ (mol · L ⁻¹)	0	$0,912 \cdot 10^{-3}$	$2,87 \cdot 10^{-3}$	$5,01 \cdot 10^{-3}$

t (min)	160	270	450
$[\text{Cr}^{3+}]$ (mol · L ⁻¹)	$6,16 \cdot 10^{-3}$	$7,31 \cdot 10^{-3}$	$8,19 \cdot 10^{-3}$

1. Si la réaction d'oxydation du propan-2-ol est d'ordre α par rapport à $[\text{HCrO}_4^-]$, β par rapport à $[\text{ROH}]$ et γ par rapport à $[\text{H}^+]$, donner l'expression de la vitesse de réaction.

2. En considérant les données de l'expérience n° 1, montrer que l'expression de la vitesse de la réaction peut se mettre sous une forme simplifiée. On notera k_1 la constante apparente de vitesse.

3. Montrer que α est égal à 1 et déterminer la valeur de k_1 .

4. En considérant les données de l'expérience n° 2, montrer que l'expression de la vitesse de réaction peut se mettre sous une forme simplifiée. On notera k_2 la constante apparente de vitesse.

5. Montrer que β est égal à 1 et déterminer la valeur de k_2 .

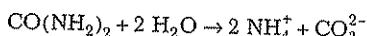
6. Déterminer γ et la constante de vitesse de la réaction k .

4) 20 min

> Corrigé p. 57

Décomposition de l'urée – influence d'un catalyseur (d'après ENGEES)

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



1. Définir la vitesse de décomposition de l'urée.

2. En solution diluée, la constante de vitesse de la réaction à 350 K est $k = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Justifier l'ordre 1 de la réaction.

3. Calculer la durée nécessaire pour décomposer 80 % de l'urée à 350 K.

4. L'énergie d'activation de la réaction est : $E_A = 166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer la constante de vitesse de la réaction à 300 K.

5. En présence d'enzyme uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à 300 K devient $k' = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

- a. Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ?

- b. Calculer la valeur E'_A , énergie d'activation de la réaction en présence d'uréase (on considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'uréase).

- c. À quelle température devrait-on effectuer la réaction sans catalyseur pour que sa vitesse soit égale à celle de la réaction catalysée à 300 K ?

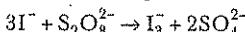
5

30 min

> Corrigé p. 58

Recherche d'un ordre par la méthode différentielle

Dans un bêcher thermostaté, on mélange une solution de péroxydisulfate de sodium avec une solution d'iodure de potassium tout en déclenchant le chronomètre. Il se produit une réaction d'oxydation totale dont l'équation de réaction est :



La concentration initiale en iodure est $[I^-]_0 = 200 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ et la concentration initiale en péroxydisulfate C_0 est égale à $2,24 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$.

On effectue des prélèvements afin de suivre la concentration $x = [I_3^-]$, exprimée en $\text{mmol} \cdot L^{-1}$, au cours du temps.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

t (min)	0	5	10	15	20
x ($\text{mmol} \cdot L^{-1}$)	0	1,01	1,56	1,87	2,03

t (min)	25	30	35	40	45
x ($\text{mmol} \cdot L^{-1}$)	2,12	2,17	2,2	2,22	2,23

- Tracer $x = f(t)$ et déterminer graphiquement la vitesse à différentes dates t .
- Calculer la concentration en ions péroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ à ces mêmes dates t .
- On appelle α l'ordre partiel par rapport à l'iodure et β par rapport au péroxydisulfate. Donner l'expression de la vitesse de réaction.
- Compte tenu des conditions initiales, donner l'expression simplifiée de cette vitesse de réaction.
- Par méthode différentielle, déterminer l'ordre partiel β (sachant que pour cette réaction β est un nombre entier pouvant être égal à 0, 1 ou 2).
- Par méthode intégrale, confirmer la valeur de β trouvée à la question précédente.

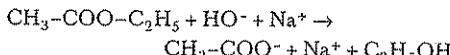
6

30 min

> Corrigé p. 59

Suivi d'une cinétique par conductimétrie

Soit la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle par la soude :



La cinétique est du second ordre : 1 par rapport à l'acétate d'éthyle et 1 par rapport à l'ion hydroxyde. On part de concentrations initiales identiques en chacun des réactifs.

La saponification des esters est une réaction quasi-totale.

On notera :

$$\begin{cases} C_0 & \text{la concentration initiale en réactifs,} \\ x & \text{la concentration en acétate } \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ au temps } t, \\ G_0 & \text{la conductance initiale,} \\ G & \text{la conductance à la date } t, \\ G_\infty & \text{la conductance au bout d'un temps infini.} \end{cases}$$

1. Écrire l'équation différentielle donnant la vitesse d'apparition de l'ion acétate et montrer que l'intégration donne : $k = \frac{x}{C_0(C_0 - x)t}$

2. On suit la réaction par conductimétrie.

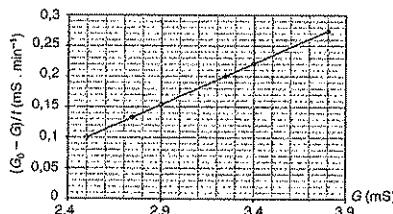
a. Donner l'expression des conductances G_0 , G et G_∞ en fonction de C_0 et x .

b. Montrer que l'on peut établir la relation :

$$G = G_\infty + \frac{G_0 - G}{kC_0 t}$$

3. On mesure la conductance G d'une solution obtenue en versant rapidement 100 mL d'acétate d'éthyle à $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ dans un récipient contenant 100 mL de soude de même concentration et muni d'une cellule conductimétrique.

Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe ci-dessous :



Déterminer la constante de vitesse k .

7

20 min

➤ Corrigé p. 61

Oxydation des ions stanneux

On étudie la cinétique d'oxydation des ions stanneux Sn^{2+} par les ions ferrique Fe^{3+} en solution aqueuse selon l'équation de réaction :



On cherche à déterminer les ordres partiels α et β respectivement par rapport aux réactifs Sn^{2+} et Fe^{3+} et l'ordre global de la réaction. Pour cela on réalise deux séries d'expériences. On appelle k la constante de vitesse de la réaction.

* Première série d'expériences : on se place dans le cas d'un large excès d'ions ferrique Fe^{3+} et on réalise plusieurs expériences avec plusieurs concentrations initiales différentes en ions stanneux Sn^{2+} . On constate que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration en ions stanneux.

* Deuxième série d'expériences : on réalise des mélanges en ions ferrique Fe^{3+} et en ions stanneux Sn^{2+} de manière à ce que le mélange soit dans les proportions stoechiométriques. On mesure le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Les résultats sont consignés dans le tableau où C est la concentration initiale en ions ferrique. Les résultats sont donnés en fonction de la première expérience avec C_0 et t_0 .

$C (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	C_0	$C_1 = 1,5C_0$	$C_2 = 2C_0$
$t_{1/2} (\text{s})$	t_0	$t_1 = 0,44t_0$	$t_2 = 0,25t_0$
$C (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_3 = 2,5C_0$	$C_4 = 3C_0$	$C_5 = 4C_0$
$t_{1/2} (\text{s})$	$t_3 = 0,16t_0$	$t_4 = 0,11t_0$	$t_5 = 0,0625t_0$

1. Donner pour la première série d'expériences, l'expression de la vitesse v de réaction en fonction de k , $[\text{Fe}^{3+}]_0$ concentration initiale en ions ferrique et $[\text{Sn}^{2+}]$ concentration en ions stanneux, α et β puis en fonction de k_{app} , α et $[\text{Sn}^{2+}]$ où k_{app} sera une constante que l'on exprimera.

2. Définir pour la première série d'expérience, le temps de demi-réaction puis déduire l'ordre partiel par rapport aux ions stanneux. Exprimer alors le temps de demi-réaction pour la première série d'expériences en fonction de k_{app} .

3. Justifier que β ne peut pas être égal à 0.

4. On suppose β égal à 2. Donner l'équation différentielle vérifiée par la concentration en ions ferrique Fe^{3+} .

5. Intégrer cette équation différentielle et exprimer le temps de demi-réaction en fonction de k et $[\text{Fe}^{3+}]_0$.

6. Vérifier que la valeur de β est égal à 2 en exploitant judicieusement les données du tableau. En déduire l'ordre global de la réaction.

8

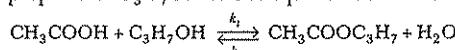
30 min

➤ Corrigé p. 62

Étude de la réaction d'estérification

Remarque : bien que les réactions complexes ne soient pas au programme, il arrive de trouver des sujets de concours qui traitent celles-ci. Les exercices 8 et 9 concernent ces réactions complexes.

On souhaite étudier la réaction d'estérification qui a lieu entre l'acide éthanoïque CH_3COOH et le propan-1-ol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ selon l'équation de réaction :



La réaction d'estérification est une réaction équilibrée, on notera k_1 la constante de vitesse de la réaction dans le sens direct et k_{-1} la constante de vitesse de la réaction dans le sens indirect.

Elle est effectuée dans un solvant organique qui dissout l'eau.

Les ordres partiels sont supposés égaux à 1 dans le sens direct et indirect.

On considère un mélange d'une mole de propan-1-ol et d'une mole d'acide éthanoïque dans un volume de 1 litre.

Au bout de 6 heures il reste 70 % de l'acide éthanoïque et après un temps très long, il reste $\frac{1}{3}$ de l'acide.

1. Faire le tableau d'avancement à $t = 0$, $t > 0$, $t = 6 \text{ h}$ et t_∞ (temps infini). On posera x l'avancement volumique.

2. En exploitant le fait qu'au temps infini (t_∞), l'équilibre est atteint, trouver la relation entre les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

3. Exprimer la vitesse de disparition de l'acide éthanoïque en fonction de C_0 , x , k_1 et k_{-1} puis en fonction de C_0 , x et k_{-1} .

4. En déduire l'équation différentielle vérifiée par x .

5. Résoudre cette équation différentielle afin de trouver l'expression donnant la variation de x en fonction du temps.

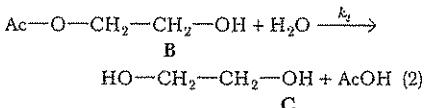
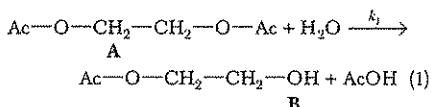
6. Déduire des résultats expérimentaux les valeurs numériques des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

9 30 min

> Corrigé p. 63

Hydrolyse du diacétate d'éthanediol

L'hydrolyse du diacétate d'éthanediol en solution aqueuse a lieu en deux étapes :



Ces deux réactions suivent la loi de Van't Hoff.

Données :

$k_1 = 3,00 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ et $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$
concentration initiale : $[\text{A}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Quelle est la nature de cette réaction complexe ?
2. Déterminer le temps t_1 au bout duquel la moitié du diestér A aura disparu.
3. Déterminer le temps t_2 pour lequel la concentration de B est maximale. Quelles sont alors les valeurs des concentrations molaires de A, B et C ?

Tester ses connaissances

- 1** Réponse a. La vitesse de formation peut être définie pour toute espèce chimique quel que soit son rôle dans la transformation. C'est une vitesse algébrique, elle sera négative si l'espèce disparaît effectivement, positive si elle apparaît.
- 2** Réponse a. $k = \frac{v}{[A]^p}$, k est donc homogène au rapport d'une vitesse (concentration · temps⁻¹) par une concentration. La seule unité compatible proposée est donc min⁻¹.
Remarque : pour la réponse a. : les dimensions d'une vitesse de réaction ne font pas intervenir de longueur (ne pas confondre avec la vitesse en mécanique).
- 3** Réponse b. Seules certaines réactions vérifient cette propriété : elles suivent alors la loi de Van't Hoff.
- 4** Réponse b. $n = 1$ Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en réactif pour les seules réactions d'ordre 1.
- 5** Réponse a. En mélange stochiométrique. À tout instant : $\frac{[A]}{\alpha} = \frac{[B]}{\beta}$ car le mélange est stochiométrique.

On en déduit :

$$v = k[A]^p[B]^q = k[A]^p \left(\frac{\beta}{\alpha}[A]\right)^q \\ = k\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q [A]^{p+q}.$$

Tout se passe comme si la réaction était d'ordre $(p+q)$ par rapport au seul réactif A.

- 6** Réponse c. Un grand excès de B. Si B est en grand excès, alors : $[B] \approx [B]_0$
 $\Rightarrow v = k[A]^p[B]^q \approx k[A]^p[B]_0^q \approx k_{app}[A]^p$ avec
 $k_{app} = k[B]_0^q = \text{constante apparente de vitesse.}$
Tout se passe comme si la réaction était d'ordre p par rapport au seul réactif A : il y a dégénérescence de l'ordre.
- 7** Réponse a. La méthode différentielle. Pour pouvoir appliquer la méthode intégrale, il faut être en mesure de proposer une hypothèse sur l'ordre de la réaction. Cette méthode n'est donc pas adaptée si on ne dispose d'aucune information sur la valeur de n .

Savoir appliquer le cours

- 1** $v_d(A_i) = -\frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt}$. V étant constant, on peut écrire cette relation sous la forme :
 $v_d(A_i) = -\frac{d\left(\frac{n_{A_i}}{V}\right)}{dt}$
 $\Leftrightarrow v_d(A_i) = -\frac{d[A_i]}{dt}$.
- 2** Revenons aux définitions :
 $v_f(A_i) = \frac{1}{V} \frac{dn_{A_i}}{dt}$ et $v = \frac{1}{v_f V} \frac{dn_{A_i}}{dt}$
 d'où la relation : $v_f(A_i) = v_i v$.
- 3** 1. L'équation-bilan de la réaction de titrage est :
 $H_3O^+ + HO^- \longrightarrow 2 H_2O$
 À l'équivalence de chaque titrage, on a la relation :
 $n(H_3O^+)_{\text{dosé}} = n(HO^-)_{\text{versé}}$

soit : $[H_3O^+] \times V_A = C_B V_B \text{ éq.}$

On en déduit : $[H_3O^+] = \frac{C_B V_B \text{ éq.}}{V_A}$.

t (min)	0	2	4	8	12
$[H_3O^+]$ (mol · L ⁻¹)	0	0,010	0,020	0,035	0,048

2. La réaction produit des ions H_3O^+ et Cl^- , la conductance G du milieu va donc augmenter avec l'avancement de la réaction. De plus, c'est une méthode non destructive qui permet de s'affranchir du prélèvement et de la trempe.

4 Si la réaction est d'ordre 2, on a :

$$v = k[A]^2 = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$$

Par intégration (voir exercice 1 de Savoir résoudre pour les méthodes d'intégration), on obtient :

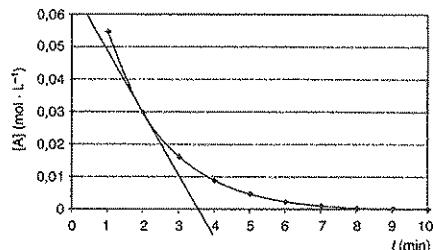
$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t.$$

Si l'hypothèse est vérifiée, $\frac{1}{[A]}$ est donc une fonction affine du temps.

Le tracé de $\frac{1}{[A]} = f(t)$ est une droite de pente αk .

5

Données expérimentales $[A] = f(t)$



Soit a le coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date t : $a = \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_t$.

Or $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$, on en déduit : $v = -\frac{a}{\alpha}$.

Il faut donc déterminer a , les pentes des tangentes à différentes dates. Si la réaction admet un ordre, on a $v = k[A]^n$ soit : $\ln v = \ln k + n \ln [A]$.

Le tracé de $\ln v = \ln \left(-\frac{a}{\alpha} \right) = f(\ln [A])$ donnera une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

6 L'expression de la vitesse est :

$$v = k[\text{HCrO}_4^-]^n [\text{CH}_3-\text{CH(OH)}-\text{CH}_3]^p [\text{H}_3\text{O}^+]^q.$$

Si l'expérience est menée en présence d'un grand excès d'ions HCrO_4^- et H_3O^+ , il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à ces deux réactifs. Les concentrations de ces deux espèces restent quasi constantes durant la réaction.

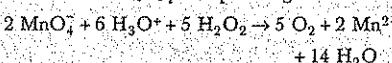
$$v = k[\text{HCrO}_4^-]_0^n [\text{CH}_3-\text{CH(OH)}-\text{CH}_3]^p [\text{H}_3\text{O}^+]_0^q.$$

$$\text{soit } v = k_{\text{app}} [\text{CH}_3-\text{CH(OH)}-\text{CH}_3]^p$$

$$\text{avec } k_{\text{app}} = k[\text{HCrO}_4^-]_0^n [\text{H}_3\text{O}^+]_0^q.$$

S'entraîner

1. On dose H_2O_2 par le permanganate selon :



À l'équivalence, on a :

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{dose}}}{5} = \frac{n(\text{MnO}_4^-)_{\text{ajouté}}}{2}$$

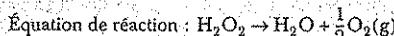
$$\Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \times V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} = \frac{[\text{MnO}_4^-] V_{\text{MnO}_4^- \text{ ajouté}}}{2}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5}{2} \frac{[\text{MnO}_4^-] V_{\text{MnO}_4^- \text{ ajouté}}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$\text{avec : } \begin{cases} V_{\text{MnO}_4^- \text{ ajouté}} = V \\ [\text{MnO}_4^-] = C_1 \end{cases}$$

$$\text{donc : } [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5C_1V}{2V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

2. Vitesse de réaction : on postule un ordre 1 par rapport à H_2O_2 .



$$\Rightarrow v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2] \Rightarrow \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k[\text{H}_2\text{O}_2]$$

à intégrer.

$$\text{On trouve : } \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = -kt \quad (1)$$

$$\text{soit } [\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 e^{-kt}$$

3. Notons $V_0 = 12,3 \text{ mL}$, le volume de permanganate versé à $t = 0$.

La concentration en H_2O_2 à $t = 0$ vérifie d'après la question 1. :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \frac{5C_1V_0}{2V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$\text{or } [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5C_1V}{2V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$\text{donc la relation (1) devient : } \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = -kt$$

ou $\ln V = \ln V_0 - kt$ (2)

4. Pour confirmer que l'ordre partiel par rapport à H_2O_2 est égal à 1, il faut tracer : $\ln V = f(t)$. Si on obtient une droite, la relation (2) est vérifiée, l'hypothèse sur l'ordre 1 est validée.

5. Le graphe $\ln V = f(t)$ est une droite :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{coefficent de détermination : } r^2 = 0,9995 ; \\ \text{coefficent directeur : } -2 \cdot 10^{-3} s^{-1} ; \\ \text{ordonnée à l'origine : } 2,5. \end{array} \right.$$

L'ordre 1 est vérifié.

L'équation de la droite est :

$$\ln V = 2,5 - 2 \cdot 10^{-3} t \quad (\text{avec } t \text{ en s et } V \text{ en mL}).$$

D'après la relation (2), la constante de vitesse k n'est autre que l'opposé de la pente de la droite
 $\Rightarrow k = 2 \cdot 10^{-3} s^{-1}$.

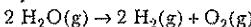
Le temps de demi-réaction pour l'ordre $n = 1$ est :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

soit $t_{1/2} \approx 346$ s.

➤ 2. Vitesse de réaction : on postule un ordre 1 par rapport à H_2O .

Équation de réaction :



$$\Rightarrow v = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt} = k[H_2O]$$

$$\Rightarrow \frac{d[H_2O]}{[H_2O]} = -2k dt \text{ à intégrer.}$$

On trouve : $\ln \frac{[H_2O]}{[H_2O]_0} = -2kt$

$$\Rightarrow [H_2O] = [H_2O]_0 e^{-2kt} \quad (1)$$

Il faut trouver la relation existante entre la concentration en H_2O et la pression partielle en H_2O gazeux.

Remarque : la pression partielle $P_{(i)}$ d'un constituant gazeux i vérifie la loi des gaz parfaits, il faut tenir compte dans ce cas uniquement de la quantité de matière de i soit : $P_{(i)}V = n_{(i)}RT$.

Loi des gaz parfaits appliquée à la pression partielle :

$$\bullet \text{à } t = 0 \quad P_{0(H_2O)}V = n_{0(H_2O)}RT$$

$$\Rightarrow [H_2O]_0 = \frac{n_{0(H_2O)}}{V} = \frac{P_{0(H_2O)}}{RT}$$

$$\bullet \text{à } t > 0 \quad P_{(H_2O)}V = n_{(H_2O)}RT$$

$$\Rightarrow [H_2O] = \frac{n_{(H_2O)}}{V} = \frac{P_{(H_2O)}}{RT}$$

La relation (1) devient : $P_{(H_2O)} = P_{0(H_2O)}e^{-2kt}$

$$\text{ou } \ln \frac{P_{(H_2O)}}{P_{0(H_2O)}} = -2kt \quad (2)$$

$$\text{ou } \ln P_{(H_2O)} = \ln P_{0(H_2O)} - 2kt \quad (3)$$

2. Le graphe $\ln P_{(H_2O)} = f(t)$ est une droite :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{coefficent de détermination : } r^2 = 0,9999 ; \\ \text{coefficent directeur : } -3,2 \cdot 10^{-2} s^{-1} ; \\ \text{ordonnée à l'origine : } 3. \end{array} \right.$$

L'ordre 1 est vérifié.

L'équation de la droite est :

$$\ln P_{(H_2O)} = 3 - 3,2 \cdot 10^{-2} t \quad (4)$$

avec t en s et $P_{(H_2O)}$ en bar.

D'après la relation (3), on a :

$$\ln P_{(H_2O)} = \ln P_{0(H_2O)} - 2kt.$$

Par identification avec la relation (4), on trouve :
 $-2k = -3,2 \cdot 10^{-2} s^{-1} \Rightarrow k = 1,6 \cdot 10^{-2} s^{-1}$

3. Temps de demi-réaction :

$$\text{à } t = t_{1/2}, \text{ on a : } P_{(H_2O)} = \frac{P_{0(H_2O)}}{2};$$

$$\text{la relation (2) devient : } \ln \frac{P_{(H_2O)}}{2P_{0(H_2O)}} = -2kt$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k} \quad (5).$$

soit $t_{1/2} = 22$ s.

$$4. \text{ D'après la relation (5) : } k = \frac{\ln 2}{2t_{1/2}}.$$

Notons τ_i le temps de demi-réaction à la température T_i et k_i la constante de vitesse correspondante.

$$\text{On a : } \left\{ \begin{array}{l} k_1 = \frac{\ln 2}{2\tau_1} \text{ à } T_1 = 1\,000 \text{ K} \\ k_2 = \frac{\ln 2}{2\tau_2} \text{ à } T_2 = 1\,500 \text{ K} \end{array} \right.$$

$$\bullet \text{Loi d'Arrhenius : } k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\text{soit } k_1 = A e^{-\frac{E_A}{RT_1}}$$

$$k_2 = A e^{-\frac{E_A}{RT_2}}$$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right)$$

$$\text{or } k_1 = \frac{\ln 2}{2\tau_1} \text{ et } k_2 = \frac{\ln 2}{2\tau_2}$$

$$\text{donc } \Rightarrow E_d = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)$$

A.N. :

$$E_d = \frac{8,314 \times 1000 \times 1500}{1000 - 1500} \ln\left(\frac{0,256}{1841}\right)$$

$$E_d = 22,15 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$5. \text{ On a : } k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

$$\Rightarrow T = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{\ln A - \ln k} \right)$$

A.N. :

$$T = \frac{22,15 \cdot 10^4}{8,314} \left(\frac{1}{\ln 7 \cdot 10^7 - \ln 1,6 \cdot 10^{-2}} \right)$$

$$T = 1200 \text{ K.}$$

3 Remarque : lorsqu'une vitesse est fonction de plusieurs concentrations en réactifs, on détermine l'ordre global de la réaction en réalisant une expérience à partir d'un mélange stoechiométrique en réactifs puis une seconde expérience en prenant un des réactifs en excès, de façon à déterminer les ordres partiels (dégénérescence de l'ordre).

Lorsque le pH intervient dans la réaction, en général, l'énoncé indique si on se place en solution tampon, c'est-à-dire à pH constant de façon à s'affranchir de l'ordre partiel par rapport à H⁺.

Il faut donc considérer de façon attentive les conditions initiales de l'expérience.

1. Vitesse de la réaction :

$$v = k[\text{ROH}]^\alpha [\text{HCrO}_4^-]^\beta [\text{H}^+]^\gamma$$

2. Expérience n° 1 :

à t = 0, on a :

$$[\text{ROH}]_0 = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{H}^+]_0 = 0,270 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \text{constant},$$

$$[\text{HCrO}_4^-]_0 = 10,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Conseil : il faut se poser la question : le mélange est-il stoechiométrique en ROH et HCrO₄⁻ ?

D'après la stoechiométrie de l'équation de réaction, il faut comparer :

$$\frac{[\text{ROH}]_0}{3} \text{ à } \frac{[\text{HCrO}_4^-]_0}{2}$$

$$\text{or } \frac{[\text{ROH}]_0}{3} = \frac{0,08}{3} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } \frac{[\text{HCrO}_4^-]_0}{2} = \frac{10,8 \cdot 10^{-4}}{2} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{donc } \frac{[\text{ROH}]_0}{3} \gg \frac{[\text{HCrO}_4^-]_0}{2}.$$

Il y a un grand excès de ROH ;

il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à ROH.

La concentration en ROH sera considérée comme constante au cours du temps soit :

$$[\text{ROH}] = [\text{ROH}]_0 = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ à } t > 0.$$

De plus le pH est maintenu constant, soit :

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0 = 0,270 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ à } t > 0.$$

L'expression de la vitesse donnée à la question 1. devient :

$$v = k_1 [\text{HCrO}_4^-]^\alpha$$

$$\text{avec } k_1 = k[\text{H}^+]_0^\beta [\text{ROH}]_0^\delta$$

constante apparente de vitesse

3. Prenons $\alpha = 1$:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} = k_1 [\text{HCrO}_4^-]^1.$$

Remarque : ne pas oublier le nombre stoechiométrique de HCrO₄⁻ !

$$\Rightarrow \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{HCrO}_4^-]} = -2k_1 dt \text{ à intégrer}$$

on trouve :

$$\ln[\text{HCrO}_4^-] - \ln[\text{HCrO}_4^-]_0 = -2k_1 t$$

$$\text{soit } \ln[\text{HCrO}_4^-] = \ln[\text{HCrO}_4^-]_0 - 2k_1 t$$

• Vérification de l'ordre 1 par méthode graphique ou par régression linéaire :

il faut tracer $\ln[\text{HCrO}_4^-] = f(t)$.

La régression linéaire permet de trouver :

{ coefficient de détermination $r^2 = 0,9999$,
ordonnée à l'origine $= -6,83$,
coefficient directeur $= -2,37 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

$\ln[\text{HCrO}_4^-] = f(t)$ est une droite

\Rightarrow l'ordre $\alpha = 1$ est confirmé

L'équation de la droite est :

$$\ln[\text{HCrO}_4^-] = -6,83 - 2,37 \cdot 10^{-2} t \quad (1)$$

(avec t en min et [HCrO₄⁻] en mol · L⁻¹).

• Détermination de la constante de vitesse k :

$$\text{on a : } \ln[\text{HCrO}_4^-] = \ln[\text{HCrO}_4^-]_0 - 2k_1 t.$$

Donc la droite $\ln[\text{HCrO}_4^-] = f(t)$ a pour coefficient directeur $-2k_1$.

Par identification avec la relation (1), on trouve :

$$-2k_1 = -2,37 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{soit : } k_1 = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

4. Expérience n° 2 :

• à $t = 0$, on a :

$$[\text{ROH}]_0 = 3C_0$$

$$\text{avec } C_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{HCrO}_4^-]_0 = 2C_0,$$

$$[\text{H}^+]_0 = 0,405 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \text{constant.}$$

Le mélange initial est stoechiométrique en ROH et HCrO_4^- .

• à $t > 0$, on a :

$$\frac{[\text{ROH}]}{3} = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{2} \Rightarrow [\text{HCrO}_4^-] = \frac{2[\text{ROH}]}{3}.$$

Sachant que $\alpha = 1$, la vitesse vérifie :

$$v = k[\text{ROH}]^\beta [\text{HCrO}_4^-][\text{H}^+]^\gamma$$

$$\Rightarrow v = k[\text{ROH}]^\beta \left(\frac{2[\text{ROH}]}{3} \right) [\text{H}^+]^\gamma$$

$$\Rightarrow v = \frac{2}{3} k[\text{ROH}]^{\beta+1} [\text{H}^+]^\gamma$$

$$\text{posons : } k_2 = \frac{2}{3} k[\text{H}^+]^\gamma$$

constante apparente de vitesse

donc $v = k_2[\text{ROH}]^{\beta+1}$

5. Prenons $\beta = 1$:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{ROH}]}{dt} = k_2[\text{ROH}]^2$$

soit $\frac{d[\text{ROH}]}{[\text{ROH}]^2} = 3k_2 dt$ à intégrer.

On trouve :

$$\Rightarrow \frac{1}{[\text{ROH}]} - \frac{1}{[\text{ROH}]_0} = 3k_2 t$$

Pour vérifier que $\beta = 1$, il faut tracer :

$$\frac{1}{[\text{ROH}]} = f(t)$$

L'exercice donne la concentration en ions Cr^{3+} formés au temps t , il faut en déduire la concentration en ROH restant au temps t grâce à un tableau d'avancement.

Remarque : posons x l'avancement volumique :

$$x = \frac{\xi}{V} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{or } n_i = n_{i(0)} + v_i \xi$$

$$\Rightarrow C_i = C_{i(0)} + v_i x$$

$C_{i(0)}$: concentration initiale en $i(t=0)$,

C_i : concentration en i à $t > 0$,

v_i : nombre stoechiométrique algébrique de i ,

x : avancement volumique.

Tableau d'avancement :

	2 $[\text{HCrO}_4^-]$	+	3 ROH	+	8 H^+	\rightarrow	2 Cr^{3+}	+	3 CH_3COCH_3	+	8 H_2O
$t = 0$	$2C_0$		$3C_0$		$0,405 = \text{cst}$						excès
$t > 0$	$2C_0 - 2x$		$3C_0 - 3x$		$0,405 = \text{cst}$		$2x$		$3x$		excès

Remarque : l'eau étant le solvant de la réaction, elle est en excès donc on n'effectue pas son bilan matière.

D'après le tableau d'avancement on a :

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2x \Rightarrow x = \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{2}$$

$$\text{or } [\text{ROH}] = 3C_0 - 3x$$

$$\Rightarrow [\text{ROH}] = 3C_0 - \frac{3}{2} [\text{Cr}^{3+}]$$

$$\text{avec } C_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On obtient le tableau suivant :

t (min)	$[\text{Cr}^{3+}]$ (mol · L ⁻¹)	$[\text{ROH}]$ (mol · L ⁻¹)	$\frac{1}{[\text{ROH}]}$ (mol ⁻¹ · L)
0	0	$1,50 \cdot 10^{-2}$	66,6
10	$0,912 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	73,5
40	$2,87 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	93,4
100	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$7,50 \cdot 10^{-3}$	133,3
150	$6,16 \cdot 10^{-3}$	$5,70 \cdot 10^{-3}$	175,4
270	$7,31 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$	250,0
450	$8,19 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	370,3

On trace : $\frac{1}{[\text{ROH}]} = f(t)$

• La régression linéaire permet de trouver : coefficient de détermination $r^2 = 0,9999$, coefficient directeur $= 0,67 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, ordonnée à l'origine $= 66,6$,

donc $\frac{1}{[\text{ROH}]} = f(t)$ est une droite,

L'ordre $\beta = 1$ est confirmé.

L'équation de la droite est :

$$\frac{1}{[\text{ROH}]} = 66,6 + 0,67t \quad (\text{avec } t \text{ en min et } [\text{ROH}] \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

or $\frac{1}{[\text{ROH}]} = \frac{1}{[\text{ROH}]_0} + 3k_2 t$

$$\Rightarrow 3k_2 = 0,67 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

soit $k_2 = 0,223 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

6. Pour l'expérience n° 1, on a posé :

$$k_1 = k[\text{H}^+]_{0(1)}^\gamma [\text{ROH}]_{0(1)}^\beta \text{ ou } \beta = 1$$

soit $k_1 = k[\text{H}^+]_{0(1)}^\gamma [\text{ROH}]_{0(1)}$.

Pour l'expérience n° 2, on a posé :

$$k_2 = \frac{2}{3}k[\text{H}^+]_{0(2)}^\gamma$$

Faisons le rapport des constantes apparentes de vitesse :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{3 \times \frac{[\text{H}^+]_{0(1)}^\gamma [\text{ROH}]_{0(1)}}{[\text{H}^+]_{0(2)}^\gamma}}{\frac{2}{3}}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \ln\left(\frac{3}{2}[\text{ROH}]_{0(1)}\right) + \gamma \ln\left(\frac{[\text{H}^+]_{0(1)}}{[\text{H}^+]_{0(2)}}\right)$$

$$\Rightarrow \gamma \ln\left(\frac{[\text{H}^+]_{0(1)}}{[\text{H}^+]_{0(2)}}\right) = \ln\left(\frac{2}{3[\text{ROH}]_{0(1)}}\right) \times \frac{k_1}{k_2}$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{\ln 2k_1 - \ln 3k_2 [\text{ROH}]_{0(1)}}{\ln [\text{H}^+]_{0(1)} - \ln [\text{H}^+]_{0(2)}}$$

avec $\begin{cases} k_1 = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} ; \\ k_2 = 0,223 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} ; \\ [\text{ROH}]_{0(1)} = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \\ [\text{H}^+]_{0(1)} = 0,270 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \\ [\text{H}^+]_{0(2)} = 0,405 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{cases}$

$$\text{A.N. : } \gamma = \frac{\ln(2 \times 1,18 \cdot 10^{-2}) - \ln(3 \times 0,223 \times 0,08)}{\ln 0,270 - \ln 0,405}$$

soit $\gamma \approx 2$.

◦ Constante de vitesse k de la réaction :

- Première expérience :

$$k_1 = k[\text{H}^+]_{0(1)}^2 [\text{ROH}]_{0(1)}$$

$$\Rightarrow k = \frac{k_1}{[\text{H}^+]_{0(1)}^2 [\text{ROH}]_{0(1)}}$$

$$\text{A.N. : } k = \frac{1,18 \cdot 10^{-2}}{(0,270)^2 \times 0,08}$$

$$k = 2,02 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

- Deuxième expérience : $k_2 = \frac{2}{3}k[\text{H}^+]_{0(2)}^\gamma$

$$\Rightarrow k = \frac{3}{2} \frac{k_2}{[\text{H}^+]_{0(2)}^\gamma}$$

$$\text{A.N. : } k = \frac{3}{2} \times \frac{0,223}{(0,405)^2}$$

$$k = 2,04 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

soit la moyenne : $k = 2,03 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

4 1. Vitesse de décomposition de l'urée :

Notons v_d cette vitesse :

$$v_d = - \frac{d[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{dt} = k[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^n$$

avec n = ordre partiel par rapport à l'urée.

2. La constante de vitesse k est en s^{-1} et la vitesse de décomposition v_d en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En appliquant l'homogénéité de la relation $v_d = k[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^n$ (les deux membres doivent avoir la même unité), on trouve que l'ordre partiel par rapport à l'urée est $n = 1$.

$$3. v_d = - \frac{d[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{dt} = k[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$$

soit $\frac{d[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]} = -kdt$ à intégrer

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_0}\right) = -kt$$

$$\Rightarrow t = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_0}{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}\right)$$

On cherche le temps t tel que :

$$[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 0,2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_0$$

$$\text{soit } t = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_0}{0,2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_0}\right)$$

$$\Rightarrow t = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{1}{0,2}\right)$$

corrigés

A.N. : $t = \frac{1}{4 \cdot 10^{-5}} \ln\left(\frac{1}{0,2}\right)$

$t = 40\ 235\ s \approx 11\ h\ 10\ min$ à $350\ K$

4. Loi d'Arrhénius : $k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$

notons :

- $k_1 = 4 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ la constante de vitesse à $T_1 = 350\ K$;
- k_2 la constante de vitesse à $T_2 = 300\ K$.

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_A}{RT_1}}} = e^{\frac{E_A}{R}(T_1 - T_2)}$$

$$\Rightarrow k_2 = k_1 e^{\frac{E_A}{R}(T_1 - T_2)}$$

A.N. :

$$k_2 = 4 \cdot 10^{-5} e^{\frac{166 \cdot 10^3}{91\ 314} \left(\frac{1}{350} - \frac{1}{300} \right)}$$

$k_2 = 2,97 \cdot 10^{-9}\ s^{-1}$ à $300\ K$.

Remarque : on constate que : $k_2 \ll k_1$

\Rightarrow vitesse $v(300\ K) \ll v(350\ K)$.

5. a. En présence d'enzyme uréase, la constante de vitesse à $300\ K$ est $k' = 3 \cdot 10^4\ s^{-1} \gg k_2$. L'enzyme uréase augmente considérablement la vitesse de décomposition de l'urée, elle joue le rôle de catalyseur de la réaction. Remarque : un catalyseur permet d'abaisser l'énergie d'activation augmentant ainsi la vitesse de réaction. Il est régénéré en fin de réaction.

b. Notons E'_A l'énergie d'activation de la réaction en présence d'uréase.

$$\text{On a } k' = A e^{-\frac{E'_A}{RT_2}}$$

$$\text{et } k_2 = A e^{-\frac{E_A}{RT_2}}$$

$$\Rightarrow \frac{k_2}{k'} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT_2}}}{e^{-\frac{E'_A}{RT_2}}} = e^{\frac{E'_A - E_A}{R(T_2 - T_1)}} \\ \Rightarrow \ln\left(\frac{k_2}{k'}\right) = \frac{1}{RT_2}(E'_A - E_A)$$

$$\Rightarrow E'_A = RT_2 \ln\left(\frac{k_2}{k'}\right) + E_A$$

A.N. :

$$E'_A = 8,314 \times 300 \ln\left(\frac{2,97 \cdot 10^{-9}}{3 \cdot 10^4}\right) + 166 \cdot 10^3$$

$$E'_A = 91\ 214\ J \cdot mol^{-1} = 91,3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

c. Notons v et v' la vitesse de réaction respectivement sans uréase et avec uréase.

On cherche la température T tel que $v = v'$, ce qui correspond à $k = k'$.

$$\text{or } k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\text{et } k' = A e^{-\frac{E'_A}{RT_2}}$$

$$\Rightarrow \frac{E_A}{RT} = \frac{E'_A}{RT_2} \Rightarrow T = \frac{T_2 E_A}{E'_A}$$

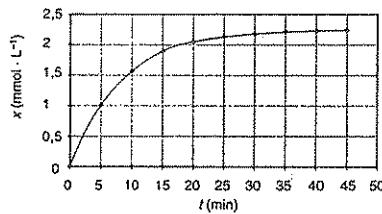
A.N. :

$$T = \frac{300 \times 166 \cdot 10^3}{91\ 314}$$

$$T = 545\ K$$

Remarque : sans catalyseur, il faut travailler à température beaucoup plus élevée pour avoir la même vitesse de réaction qu'avec catalyseur.

5.1.



$$\bullet \text{ Vitesse de réaction : } v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

Or d'après l'équation de réaction, on a :

$$[S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_3^-]$$

Avec $[S_2O_8^{2-}]_0 = C_0$ et $[I_3^-] = x$

$$\text{soit } [S_2O_8^{2-}] = C_0 - x.$$

$$\text{On a donc : } v = -\frac{d(C_0 - x)}{dt}$$

$$\Rightarrow v = \frac{dx}{dt}$$

La vitesse de réaction v à chaque instant t n'est autre que la pente de la tangente à la courbe $x = f(t)$.

On trace la tangente en 6 points de la courbe $x = f(t)$ et on calcule la pente $\frac{dx}{dt}$ à ces 6 dates.

On trouve :

t (min)	0	5	10
$v = \frac{dx}{dt}$ (mmol · L⁻¹ · min⁻¹)	0,21	0,15	0,1

t (min)	15	20	25
$v = \frac{dx}{dt}$ (mmol · L ⁻¹ · min ⁻¹)	0,05	0,03	0,015

$$2. [S_2O_8^{2-}] = C_0 - x = 2,24 - x \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

t (min)	0	5	10
[S ₂ O ₈ ²⁻] (mmol · L ⁻¹)	2,24	1,23	0,68

t (min)	15	20	25
[S ₂ O ₈ ²⁻] (mmol · L ⁻¹)	0,37	0,21	0,12

$$3. \text{ Vitesse de réaction : } v = k[I^-]^\alpha [S_2O_8^{2-}]^\beta$$

4. Initialement on a :

$$\begin{cases} [I^-]_0 = 200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [S_2O_8^{2-}]_0 = C_0 = 2,24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

soit [I⁻]₀ ≫ [S₂O₈²⁻]₀.

Il y a un grand excès de iodure, on dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport aux iodure.

On aura donc : [I⁻] = [I⁻]₀ = constante.

La vitesse de réaction devient :

$$v = k[I^-]^\alpha [S_2O_8^{2-}]^\beta$$

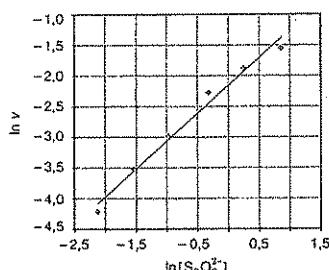
posons $k_{app} = k[I^-]_0^\alpha$ constante apparente de vitesse.

$$\text{soit } v = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^\beta$$

$$5. \text{ on a } v = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^\beta$$

$$\Rightarrow \ln v = \ln k_{app} + \beta \ln [S_2O_8^{2-}]$$

Le tracé de $\ln v = f(\ln[S_2O_8^{2-}])$ est une droite de pente égale à β .



Le tracé de $\ln v = f(\ln[S_2O_8^{2-}])$ est une droite d'équation $\ln v = 0,91 \ln [S_2O_8^{2-}] - 2,13$.

On peut en conclure que l'ordre partiel β est l'entier le plus proche de la valeur du coefficient directeur qui est égal à 0,91 soit $\beta = 1$.

Remarque : la méthode différentielle ne permet pas de trouver la valeur exacte des ordres partiels car cette méthode repose sur le tracé de tangente qui se révèle être plus ou moins aléatoire. Cette méthode s'avère cependant utile quand on a aucune idée sur l'ordre.

6. Si on considère $\beta = 1$, on a :

$$v = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app}[S_2O_8^{2-}]$$

$$\Rightarrow -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]} = k_{app} dt$$

$$\text{avec } [S_2O_8^{2-}] = C_0 - x$$

$$\text{soit } -\frac{d(C_0 - x)}{C_0 - x} = k_{app} dt$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{C_0 - x} = k_{app} dt \text{ à intégrer}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{C_0 - x} = k_{app} \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow -(\ln(C_0 - x) - \ln C_0) = k_{app} t$$

$$\text{soit } \boxed{\ln(C_0 - x) = \ln C_0 - k_{app} t}$$

La tracé de $\ln(C_0 - x) = f(t)$ est une droite, de coefficient de détermination $r^2 = 0,999$.

L'ordre partiel $\beta = 1$ est bien confirmé.

6. *Remarque :* la conductimétrie permet de suivre les transformations chimiques où interviennent des ions. On suit au conductimètre les variations de la conductance G ou de la conductivité σ de la solution au cours de la réaction.

Cette variation peut être due à :

- une variation du nombre total d'ions ;
- une différence de conductivité entre les ions consommés et ceux qui apparaissent au cours de la réaction.

La conductivité σ d'une solution :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_{i(1/z_i)}^0 C_i \quad (1) \text{ (S} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}$$

z_i : charge de l'ion i ;

$\lambda_{i(1/z_i)}^0$: conductivité ionique molaire de l'ion i exprimée par mole de charge ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$);

C_i : concentration en ion i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

$$\text{Ou } \boxed{\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i} \quad (2) \text{ (S} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}$$

λ_i^0 : conductivité ionique molaire de l'ion i ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Les normes internationales (UICPA) préconise l'utilisation de $\lambda_{i(1/z_i)}^0$; cependant il est fréquent de rencontrer

des exercices qui donnent λ_i^0 . Il faudra donc considérer avec attention les données afin d'appliquer la relation (1) ou (2).

Les conductivités ioniques molaires λ_i^0 et $\lambda_{i(1/z_i)}^0$ de l'ion i sont données dans les tables pour un solvant donné et à une température T .

La conductance G de la solution :

$$G = \frac{\sigma}{k_{\text{cell}}} \quad (\text{S})$$

1.

Tableau d'avancement :

	$\text{CH}_3\text{—COO—C}_2\text{H}_5$	+	HO^-	\rightarrow	$\text{CH}_3\text{—COO}^-$	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$t = 0$	C_0		C_0				
$t > 0$	$C_0 - x$		$C_0 - x$		x		x
t_∞	$\varepsilon \approx 0$		$\varepsilon \approx 0$		C_0		C_0

• Vitesse de la réaction :

$$\nu = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{HO}^-]$$

$$= -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt}$$

avec $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{HO}^-] = C_0 - x$

$$\text{soit } -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]} = kt$$

on trouve après intégration :

$$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]} - \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0} = kt$$

$$\text{soit } \frac{1}{C_0 - x} - \frac{1}{C_0} = kt$$

$$\text{soit } k = \frac{x}{C_0(C_0 - x)t}$$

2. a. Expression de la conductance G :

Ne pas oublier les ions Na^+ apportés par la soude.

$$\bullet \text{ à } t = 0 : G_0 = \frac{1}{k_{\text{cell}}}(\lambda_{\text{HO}}^0[\text{HO}^-] + \lambda_{\text{Na}^+}^0[\text{Na}^+])$$

$$G_0 = \frac{1}{k_{\text{cell}}}(\lambda_{\text{HO}}^0 C_0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0 C_0)$$

$$\Rightarrow G_0 = \frac{1}{k_{\text{cell}}}(\lambda_{\text{HO}}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0)C_0$$

$$\bullet \text{ à } t > 0 : G = \frac{1}{k_{\text{cell}}}(\lambda_{\text{HO}}^0[\text{HO}^-] + \lambda_{\text{Na}^+}^0[\text{Na}^+])$$

$$+ \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0[\text{CH}_3\text{COO}^-])$$

avec k_{cell} la constante de cellule :

$$k_{\text{cell}} = \frac{\ell}{S} \quad (\text{m}^{-1})$$

Note : on trouve parfois une autre définition de la constante de cellule et de la conductance :

$$k_{\text{cell}} = \frac{S}{\ell} \quad (\text{m}) \quad \text{et} \quad G = k_{\text{cell}}\sigma \quad (\text{S})$$

Nous ne retiendrons pas ces définitions dans cet ouvrage.

$$G = \frac{1}{k_{\text{cell}}}(\lambda_{\text{HO}}^0(C_0 - x) + \lambda_{\text{Na}^+}^0 C_0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 x)$$

$$G = \frac{1}{k_{\text{cell}}}((\lambda_{\text{HO}}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0)C_0 + (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 - \lambda_{\text{HO}^-}^0)x)$$

• à t_∞ :

$$G_\infty = \frac{1}{k_{\text{cell}}}(\lambda_{\text{Na}^+}^0[\text{Na}^+] + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0[\text{CH}_3\text{COO}^-])$$

$$\Rightarrow G_\infty = \frac{1}{k_{\text{cell}}}(\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0)C_0$$

$$\bullet \text{ On veut montrer que : } G = G_0 + \frac{G_0 - G}{kC_0 t}$$

$$\text{soit } kC_0 t = \frac{G_0 - G}{G - G_\infty}$$

D'après les expressions de la conductance trouvées à la question 2., on trouve :

$$\frac{G_0 - G}{G - G_\infty} = \frac{(\lambda_{\text{HO}}^0 - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0)x}{(\lambda_{\text{HO}}^0 - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0)C_0 + (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 - \lambda_{\text{HO}^-}^0)x}$$

$$\frac{G_0 - G}{G - G_\infty} = \frac{(\lambda_{\text{HO}}^0 - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0)x}{(\lambda_{\text{HO}}^0 - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0)(C_0 - x)}$$

$$\text{soit } \frac{G_0 - G}{G - G_\infty} = \frac{x}{C_0 - x}$$

Or nous avons démontré à la question 1. la relation :

$$kC_0 t = \frac{x}{C_0 - x}$$

$$\text{donc } kC_0 t = \frac{G_0 - G}{G - G_\infty}$$

$$\text{soit } G = G_\infty + \frac{G_0 - G}{kC_0 t}$$

3. Nous avons montré à la question 2. b. :

$$G = G_\infty + \frac{G_0 - G}{kC_0 t}$$

$$\text{soit } \frac{G_0 - G}{t} = kC_0 G - kC_0 G_\infty$$

avec $kC_0 G_\infty = \text{constante}$.

Le graphe $\frac{G_0 - G}{t} = f(G)$ est une droite de pente $k C_0$ et d'ordonnée à l'origine égale à $-k C_0 G_\infty$.

Pour déterminer la constante de vitesse k , il suffit de calculer la pente de la droite donnée.

On trouve : pente = $0,13 \text{ min}^{-1}$

$$\text{or } k = \frac{\text{Pente}}{C_0}$$

$$\text{avec } C_0 = \frac{100 \cdot 10^{-3} \times 5 \cdot 10^{-2}}{200 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{soit } k = 5,2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$$\text{soit } \nu = \frac{d[Sn^{2+}]}{dt} = k_{app}[Sn^{2+}]$$

$$\Rightarrow \frac{d[Sn^{2+}]}{[Sn^{2+}]} = -k_{app} dt \text{ à intégrer.}$$

$$\text{On trouve : } \ln \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{2+}]_0} = -k_{app} t.$$

Or à $t = t_{1/2}$,

$$\text{on a : } [Sn^{2+}] = \frac{[Sn^{2+}]_0}{2}$$

$$\text{soit } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \text{ (indépendant de } [Sn^{2+}]).$$

3. Pour la deuxième série d'expériences, on a un mélange stoechiométrique en réactifs.

$$\text{Soit } [Sn^{2+}] = \frac{[Fe^{3+}]}{2}$$

$$\text{donc } \nu = k[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^\beta = \frac{k}{2}[Fe^{3+}]^{\beta+1}.$$

D'après les résultats consignés dans le tableau, on remarque que le temps de demi-réaction est fonction de la concentration en ions ferrique Fe^{3+} .

L'ordre partiel $\beta = 0$ est à exclure car dans ce cas on aurait : $\nu = \frac{k}{2}[Fe^{3+}]^1$,

ce qui donnerait un temps de demi-réaction indépendant de la concentration en ions Fe^{3+} .

4. Équation différentielle vérifiée par la concentration en Fe^{3+} :

$$\text{On a : } \nu = -\frac{1}{2} \frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = \frac{k}{2}[Fe^{3+}]^{\beta+1}$$

L'énoncé indique que β est égal à 2.

$$\Rightarrow -\frac{d[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]^3} = kdt$$

5. Intégration de l'équation différentielle :

$$-\int_{[Fe^{3+}]_0}^{[Fe^{3+}]_t} \frac{d[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]^3} = k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[Fe^{3+}]^2} - \frac{1}{[Fe^{3+}]_0^2} = 2kt$$

$$\text{à } t = t_{1/2} \text{ on a : } [Fe^{3+}] = \frac{[Fe^{3+}]_0}{2}$$

$$\text{soit } \frac{2^2}{[Fe^{3+}]_0^2} - \frac{1}{[Fe^{3+}]_0^2} = 2kt_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{3}{2k} \times \frac{1}{[Fe^{3+}]_0^2} \quad (1)$$

corrigés

6. Première expérience :

$$[\text{Fe}^{3+}]_{0(1)} = C_0 \text{ et } t_{1/2(1)} = t_0$$

Troisième expérience :

$$[\text{Fe}^{3+}]_{0(3)} = 2C_0 \text{ et } t_{1/2(3)} = 0,25t_0.$$

Or d'après la relation (1) l'égalité suivante doit-être vérifiée :

$$\frac{t_{1/2(1)}}{t_{1/2(3)}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{0(3)}^2}{[\text{Fe}^{3+}]_{0(1)}^2} \quad (2)$$

Si cette relation (2) est vérifiée, on pourra en conclure que la relation (1) est elle même vérifiée et donc que $\beta = 2$.

$$\text{On trouve : } \frac{t_{1/2(1)}}{t_{1/2(3)}} = \frac{t_0}{0,25t_0} = 4$$

$$\text{et } \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{0(3)}^2}{[\text{Fe}^{3+}]_{0(1)}^2} = \frac{(2C_0)^2}{(C_0)^2} = 4.$$

La (2) est vérifiée, l'ordre $\beta = 2$ est confirmé.

$$\boxed{\text{L'ordre global de la réaction} = \alpha + \beta = 3.}$$

8. 1.

Tableau d'avancement :

	CH_3COOH	$+$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	$+$	H_2O
$t = 0$	C_0		C_0				
$t > 0$	$C_0 - x$		$C_0 - x$		x		x
$t = 6 \text{ h}$	$0,7C_0$		$0,7C_0$		$0,3C_0$		$0,3C_0$
$t_\infty (\text{équilibre})$	$\frac{1}{3}C_0$		$\frac{1}{3}C_0$		$\frac{2}{3}C_0$		$\frac{2}{3}C_0$

2. Lorsque l'équilibre est atteint à (t_∞), il y a égalité entre les vitesses des réactions dans le sens direct et indirect (inverse) $\Rightarrow v_{1(\infty)} = v_{-1(\infty)}$

• Expressions des vitesses :

sens direct : $v_1 = k_1[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]$

sens indirect : $v_{-1} = k_{-1}[\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7][\text{H}_2\text{O}]$.

Traduisons l'égalité : $v_{1(\infty)} = v_{-1(\infty)}$

$$k_1[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\infty}[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]_{\infty} = k_{-1}[\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7]_{\infty}[\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$$

$$\text{soit } k_1 \left(\frac{1}{3}C_0 \right)^2 = k_{-1} \left(\frac{2}{3}C_0 \right)^2$$

$$\Rightarrow \boxed{k_1 = 4k_{-1}}$$

3. Vitesse de disparition de CH_3COOH :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = v_1 - v_{-1}$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] - k_{-1}[\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7][\text{H}_2\text{O}]$$

d'après le tableau d'avancement, on trouve :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = k_1(C_0 - x)^2 - k_{-1}x^2$$

or $k_1 = 4k_{-1}$

$$\Rightarrow -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = 4k_{-1}(C_0 - x)^2 - k_{-1}x^2$$

$$\boxed{\frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = k_{-1}[4(C_0 - x)^2 - x^2]} \quad (1)$$

4. D'après le tableau d'avancement :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_0 - x$$

$$\Rightarrow -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = -\frac{d(C_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$(1) \text{ devient } \frac{dx}{dt} = k_{-1}[4(C_0 - x)^2 - x^2]$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_{-1}[(2(C_0 - x))^2 - x^2].$$

Remarque : on voit apparaître le produit remarquable : $a^2 - b^2 = (a - b)(a + b)$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_{-1}[2(C_0 - x) - x][2(C_0 - x) + x]$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_{-1}(2C_0 - 2x - x)(2C_0 - 2x + x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_{-1}(2C_0 - 3x)(2C_0 - x)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dx}{(2C_0 - 3x)(2C_0 - x)} = k_{-1} dt}$$

5. Avant d'intégrer (2), il faut décomposer en éléments simples le membre de gauche.

$$\frac{1}{(2C_0 - 3x)(2C_0 - x)} = \frac{A}{2C_0 - 3x} - \frac{B}{2C_0 - x} \quad (3)$$

avec A et B des constantes à déterminer.

Conseil : Pour trouver A , il faut multiplier (3) par $\frac{2}{3}C_0 - 3x$ et remplacer x par $\frac{2}{3}C_0$.

$$\frac{2C_0 - 3x}{(2C_0 - 3x)(2C_0 - x)} = \frac{A(2C_0 - 3x)}{2C_0 - 3x} - \frac{B(2C_0 - 3x)}{2C_0 - x}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2C_0 - x} = A - \frac{B(2C_0 - 3x)}{2C_0 - x}$$

on remplace $x = \frac{2}{3}C_0$

$$\Rightarrow \frac{1}{2C_0 - \frac{2}{3}C_0} = A \Rightarrow A = \frac{3}{4C_0}$$

Conseil : Pour trouver B , il faut multiplier (3) par $(2C_0 - x)$ et remplacer x par $2C_0$.

$$\Rightarrow B = -\frac{1}{4C_0}$$

Donc l'expression (3) devient :

$$\frac{1}{(2C_0 - 3x)(2C_0 - x)} = \frac{3}{4C_0(2C_0 - 3x)} - \frac{1}{4C_0(2C_0 - x)}$$

On remplace dans l'expression (2) :

$$\Rightarrow \frac{3dx}{4C_0(2C_0 - 3x)} - \frac{dx}{4C_0(2C_0 - x)} = k_{-1}dt$$

$$\Rightarrow \frac{3dx}{2C_0 - 3x} - \frac{dx}{2C_0 - x} = 4C_0k_{-1}dt \quad \text{à intégrer.}$$

L'avancement à $t = 0$ est $x(0) = 0$ et à $t > 0$ est $x(t) = x$

$$\int_0^{x(t)} \frac{3dx}{2C_0 - 3x} + \int_0^{x(t)} \frac{dx}{2C_0 - x} = 4C_0k_{-1} \int_0^t dt$$

$$[-\ln(2C_0 - 3x)]_0^{x(t)} + [\ln(2C_0 - x)]_0^{x(t)} = 4C_0k_{-1}[t]_0^t$$

$$\Rightarrow -\ln(2C_0 - 3x) + \ln(2C_0 - x) = 4C_0k_{-1}t$$

$$\text{soit } \ln\left(\frac{2C_0 - x}{2C_0 - 3x}\right) = 4C_0k_{-1}t$$

6. Calcul de k_{-1} :

$$k_{-1} = \frac{1}{4C_0 t} \times \ln\left(\frac{2C_0 - x}{2C_0 - 3x}\right)$$

l'énoncé indique qu'à $t = 6$ h on a $x = 0,3C_0$ avec $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\text{A.N. : } k_{-1} = \frac{1}{4 \times 6} \times \ln\left(\frac{2 - 0,3}{2 - 3 \times 0,3}\right)$$

$$\Rightarrow k_{-1} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$$

Calcul de k_1 :

$$\text{on a } k_1 = 4k_{-1}$$

$$\Rightarrow k_1 = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$$

► 9. 1. Cette réaction complexe fait intervenir deux réactions consécutives (successives).

2. Notons v_1 la vitesse de la première réaction.

Remarque : l'énoncé indique que cette réaction suit la loi de Van't Hoff c'est-à-dire que l'ordre partiel par rapport à chaque réactif est égal à son nombre stoechiométrique.

La réaction ayant lieu en solution aqueuse, il y a dégénérescence par rapport à H_2O .

$$\text{soit : } v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A].$$

On trouve après intégration :

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t$$

On cherche le temps t_1 tel que $[A] = \frac{[A]_0}{2}$.

$$\text{Soit } t_1 = \frac{\ln 2}{k_1}$$

$$\text{A.N. : } t_1 = \frac{\ln 2}{3,00 \cdot 10^{-3}}$$

$$t_1 = 231 \text{ h.}$$

3. Notons v_2 la vitesse de la seconde réaction.

Cette réaction suit la loi de Van't Hoff et il y a dégénérescence par rapport à H_2O .

$$\text{soit : } v_2 = k_2[B]$$

Vitesse de formation de B :

$$\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\Rightarrow \frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A].$$

Nous avons trouvé à la question 2. :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\text{soit : } \frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \quad (\text{E})$$

(E) est une équation différentielle du premier ordre avec second membre non constant.

• Résolution de (E) :

Conseil : La résolution de (E) s'effectue en 3 étapes : on recherche tout d'abord la solution de l'équation sans second membre puis une solution particulière de (E) afin de trouver une solution générale de (E) :

solution générale de (E) = solution de l'équation sans second membre + solution particulière.

Ensuite, on prend en compte les conditions initiales afin de trouver la solution de (E).

• Solution de l'équation sans second membre (équation homogène) :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = 0$$

$$\Rightarrow [B] = \lambda e^{-k_2 t}$$

avec λ une constante.

corrigés

- **Solution particulière :** on recherche une solution particulière sous la forme : $[B]^* = \gamma e^{-k_1 t}$ avec γ une constante.

Soit $\frac{d[B]^*}{dt} = -k_1 \gamma e^{-k_1 t}$.

On remplace dans l'expression (E).

Soit : $-k_1 \gamma e^{-k_1 t} + k_2 \gamma e^{-k_1 t} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1}$$

soit : $[B]^* = \left(\frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_1 t}$

- **Solution générale de (E) :**

$$[B] = \lambda e^{-k_2 t} + \left(\frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_1 t}$$

- **Recherche de la constante λ :** prise en compte des conditions initiales

à $t = 0$, on a $[B] = [B]_0 = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

on remplace dans la solution générale de (E)

$$\Rightarrow [B]_0 = \lambda e^{-k_2 \times 0} + \left(\frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_1 \times 0} = 0$$

$$\Rightarrow \lambda = -\frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1}$$

on remplace λ dans la solution générale de (E).

- **Solution de (E) :**

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

On cherche le temps t_2 pour lequel la concentration en

B sera maximale c'est-à-dire : $\frac{d[B]}{dt} = 0$

$$\text{soit } \frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t_2} + k_2 e^{-k_2 t_2}) = 0$$

$$k_2 e^{-k_2 t_2} - k_1 e^{-k_1 t_2} = 0$$

$$k_2 e^{-k_2 t_2} = k_1 e^{-k_1 t_2}$$

$$\frac{e^{-k_2 t_2}}{e^{-k_1 t_2}} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$e^{k_1 t_2 - k_2 t_2} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$t_2 = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

$$\text{A.N. : } t_2 = \frac{1}{1,5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}} \ln \left(\frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}} \right)$$

$$t_2 = 462 \text{ h.}$$

- Conservation de la matière :

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

$$\Rightarrow [C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

Avec $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$

$$\text{et } [B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\text{soit : } [C] = [A]_0 - [A]_0 e^{-k_1 t} - \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\text{soit : } [C] = [A]_0 \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

- Calcul des concentrations en A, B et C à $t_2 = 462 \text{ h.}$

$$[A] = 0,1 e^{-3 \cdot 10^{-3} \times 462}$$

$$[A] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[B] = \frac{3 \cdot 10^{-3} \times 0,1}{1,5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}} (e^{-3 \cdot 10^{-3} \times 462} - e^{-1,5 \cdot 10^{-3} \times 462})$$

$$[B] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[C] = 0,1 \left(1 + \frac{3 \cdot 10^{-3} e^{-1,5 \cdot 10^{-3} \times 462} - 1,5 \cdot 10^{-3} e^{-3 \cdot 10^{-3} \times 462}}{1,5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}} \right)$$

$$[C] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

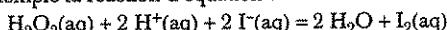
Mécanismes réactionnels

1 Processus élémentaire

1.1. Définitions

L'équation de réaction associée à une transformation chimique donne de cette transformation une description macroscopique. Elle ne donne aucune indication sur le temps de réaction et n'a en général aucune réalité à l'échelle moléculaire.

Considérons par exemple la réaction d'équation :



Cette réaction ne peut avoir lieu en une seule étape à l'échelle microscopique car la probabilité de rencontre des 5 réactifs est infiniment faible. Cette réaction va se traduire à l'échelle microscopique par une succession de transformations mettant en jeu un nombre plus réduit d'entités. Ces transformations successives sont appelées processus (ou actes) élémentaires.

On appelle **processus élémentaire** une réaction se déroulant en une seule étape à l'échelle moléculaire.

On appelle **molécularité** d'un processus élémentaire, le nombre d'entités participant en tant que réactifs à ce processus.

À quoi ressemble un processus élémentaire ?

- La molécularité d'un processus élémentaire est faible : le plus souvent 2, parfois 1 rarement 3. En effet, la probabilité de rencontre est d'autant plus faible que le nombre d'entités est grand.
- Au cours d'un processus élémentaire, un nombre restreint de liaisons sont modifiées. Le plus fréquemment, on a soit formation, soit rupture, soit formation et rupture simultanée d'une liaison. C'est le **principe de moindre changement de structure**.
- Les nombres stochiométriques d'une équation de réaction d'un processus élémentaire traduisent la molécularité. Ils sont donc obligatoirement entiers.

- Un processus élémentaire suit la loi de Van't Hoff. En effet, la vitesse d'un processus élémentaire est proportionnelle au nombre de collisions, lui-même proportionnel aux produits des concentrations des entités.

L'ordre global d'un processus élémentaire est égal à la molécularité.

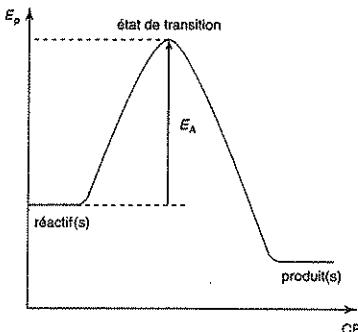
Si un processus élémentaire est du type $A + B \rightarrow C + D$ sa vitesse s'écrit : $v = k[A][B]$.

1.2. Description énergétique

Au cours d'un processus élémentaire, des liaisons se forment et se rompent : il y a modification de l'énergie potentielle du système. Le profil énergétique d'une réaction donne l'évolution de l'énergie potentielle (E_p) du système en fonction de la coordonnée de réaction (CR), grandeur caractérisant la position du système le long du chemin réactionnel c'est-à-dire le chemin permettant de passer des réactifs aux produits.

Fig.

Profil énergétique d'un processus élémentaire



Le profil énergétique met en évidence l'existence d'une barrière énergétique lors du passage des réactifs aux produits. Pour que la réaction puisse se faire, il faut que les réactifs se rencontrent avec une énergie cinétique au moins égale à l'énergie d'activation E_A .

La configuration des atomes au maximum d'énergie potentielle est appelée état de transition ou complexe activé.

Dans cette entité certaines liaisons sont en cours de formation ou de rupture. Les réactifs et les produits, espèces stables correspondent à des minima locaux d'énergie potentielle.

Remarques :

- Lorsque la température augmente, l'énergie cinétique des réactifs est plus importante : la probabilité que deux réactifs se rencontrent avec une énergie cinétique supérieure à l'énergie d'activation est plus forte.
- La géométrie relative des réactifs au moment du choc a également une importance. Tous les chocs ne sont pas efficaces dans la mesure où ils ne conduisent pas tous à une réaction chimique.
- Le chemin réactionnel choisi pour établir le profil énergétique est celui qui demande le moins d'énergie.

2 Notion de mécanisme

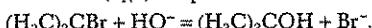
Le mécanisme réactionnel d'une réaction chimique est la succession des différents processus élémentaires.

2.1. Intermédiaire de réaction

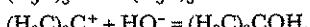
Un intermédiaire de réaction (IR) est présent dans le milieu réactionnel pendant le déroulement de la réaction mais il n'apparaît pas dans l'équation bilan. Il est formé au cours d'un processus élémentaire puis consommé au cours d'un autre.

Exemple :

Substitution nucléophile d'ordre 1 (S_N1) d'équation :



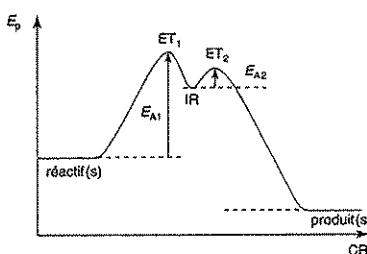
Le mécanisme est en deux étapes : $(H_3C)_3CBr = (H_3C)_3C^+ + Br^-$



L'espèce $(H_3C)_3C^+$ est un intermédiaire de réaction.

Le profil énergétique de cette réaction est donné à la figure 2.

Fig. 2 Profil énergétique d'une réaction en deux étapes



Il met en évidence deux barrières énergétiques (et deux états de transition notés ET) correspondant aux deux processus élémentaires du mécanisme. L'intermédiaire de réaction IR correspond à un minimum local d'énergie potentielle.

Lorsque les intermédiaires de réaction sont des ions, le mécanisme est dit ionique.

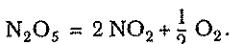
Lorsque les intermédiaires de réaction sont des radicaux, le mécanisme est dit radicalaire.

2.2. Différents types de mécanisme

2.2.1. Mécanisme par stades ou à séquence ouverte

Dans un mécanisme par stades, chaque intermédiaire de réaction formé dans un processus élémentaire est consommé par le suivant et non régénéré.

Exemple :



Mécanisme proposé :

- (1) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_3$
- (2) $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$
- (3) $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 3 \text{NO}_2$

2.2.2. Mécanisme en chaîne ou à séquence fermée

Dans un mécanisme en chaîne, certains intermédiaires de réaction sont d'abord formés, consommés puis régénérés au cours du mécanisme.

Exemple : $\text{SO}_2\text{Cl}_2(g) = \text{SO}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$

Mécanisme proposé :

- (1) $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \cdot\text{SO}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$
- (2) $\cdot\text{SO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}\cdot$
- (3) $\text{Cl}\cdot + \text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \cdot\text{SO}_2\text{Cl}$
- (4) $\cdot\text{SO}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$

Les étapes (2) et (3) peuvent se dérouler indépendamment du processus (1) car l'intermédiaire réactionnel $\text{SO}_2\text{Cl}\cdot$ consommé à l'étape (2) est régénéré à l'étape (3).

Remarque
Une phase dite de transfert peut apparaître avant la phase de propagation dans certains mécanismes : elle transforme un intermédiaire de réaction non porteur de chaîne en porteur de chaîne.

Dans tous les mécanismes en chaîne, on retrouve trois phases caractéristiques :

- **Initiation ou amorçage (1)** : c'est la réaction qui crée les intermédiaires réactionnels ou centres actifs. Cette initiation endothermique peut être thermique (provoquée par une augmentation de température) ou photochimique (provoquée par un rayonnement UV en général).
- **Propagation (2) et (3)** : cette phase consomme les intermédiaires réactionnels et les régénère. La séquence est fermée sur elle-même et peut se répéter un grand nombre de fois indépendamment de la phase d'initiation d'où le nom de réactions à séquence fermée pour ce type de mécanisme. La répétition de la séquence fermée (*le maillon de chaîne*) permet la formation d'une chaîne. Les intermédiaires de réaction qui participent à cette phase sont les *porteurs de chaîne*.
- **Rupture ou terminaison (4)** : cette phase consomme un ou plusieurs porteurs de chaîne arrêtant la phase de propagation.

Dans un mécanisme en chaîne, la phase de propagation est généralement très rapide devant les phases d'initiation et de rupture. Le bilan de la phase de propagation donne alors le bilan macroscopique de la réaction. On définit la longueur de chaîne comme étant le nombre moyen de « maillons » que peut donner un intermédiaire de réaction une fois créé avant de disparaître dans une phase de rupture.

Parmi les mécanismes en chaîne, on distingue les **mécanismes en chaînes droites** des **mécanismes en chaînes ramifiées**. Pour un mécanisme en chaînes droites, la consommation d'un IR par un processus élémentaire de la phase de propagation est accompagnée par la création d'un seul IR.

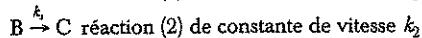
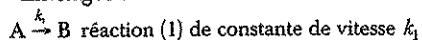
Pour un mécanisme en chaînes ramifiées, la consommation d'un IR par un processus élémentaire de la phase de propagation est accompagnée par la création de plusieurs IR. La multiplication des IR peut alors être à l'origine d'une explosion.

2.3. Validation d'un mécanisme

L'étude expérimentale d'une réaction, en particulier l'identification des intermédiaires de réaction, permet de proposer un mécanisme réactionnel. La résolution des équations différentielles relatives au mécanisme proposé doit donner des résultats compatibles avec les résultats expérimentaux. Certaines approximations peuvent rendre plus facile cette résolution menant à la validation du mécanisme proposé.

2.3.1. Résultats qualitatifs concernant deux réactions successives

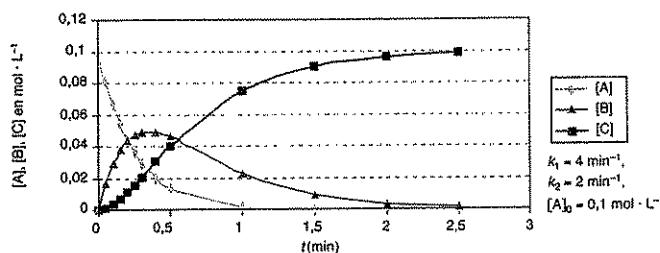
- Envisageons deux réactions successives modélisant un mécanisme en deux étapes :



Les courbes ci-dessous donnent l'évolution de la concentration des trois espèces A, B et C dans le milieu réactionnel dans le cas où les deux étapes sont d'ordre 1.

Fig 2

Réactions successives : évolution des concentrations

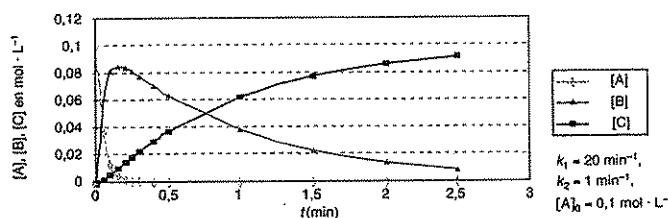


On note que la concentration de B (espèce jouant le rôle d'intermédiaire de réaction) passe par un maximum : dans un premier temps, il est essentiellement produit par la réaction (1), dans un deuxième temps, il est essentiellement consommé par la réaction (2). Ceci est valable quelles que soient les valeurs de k_1 et k_2 . Plaçons-nous dans les deux cas extrêmes suivants :

- Cas où $k_1 \ll k_2$ (on dit que l'étape (2) est difficile) :

Fig 3

Réactions successives : évolution des concentrations



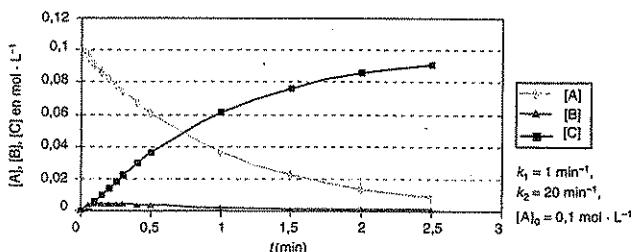
L'intermédiaire de réaction B va s'accumuler dans le milieu car produit par une étape facile et consommé par une étape difficile.

La vitesse de formation de C est limitée par la vitesse de la deuxième étape, étape la plus difficile.

- Cas où $k_2 \gg k_1$ (on dit que l'étape (1) est difficile) :

Fig. 5

Réactions successives : évolution des concentrations



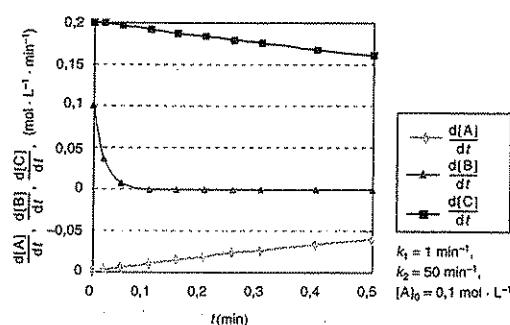
L'intermédiaire de réaction B est toujours en concentration faible dans le milieu : dès qu'il est formé par la réaction (1), il est consommé par la réaction (2). Il n'a pas le temps de s'accumuler dans le milieu.

La vitesse de formation de C est cette fois limitée par la vitesse de la première étape, étape la plus difficile.

Étudions de plus les courbes dérivées :

Fig. 6

Courbes dérivées



Elles mettent en évidence la relation : $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$ quelques instants après le début de la réaction.

Les approximations suivantes découlent de la généralisation des remarques précédentes.

2.3.2. Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (ECD)

Considérons une espèce chimique issue de plusieurs processus élémentaires successifs. Si l'un de ces processus est beaucoup plus difficile (énergie d'activation plus élevée) que les autres, alors il va imposer sa vitesse aux étapes suivantes et donc à la réaction de formation des produits.

Ce processus est appelé étape cinétiquement déterminante.

2.3.3. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) ou principe de Bodenstein

Un intermédiaire de réaction IR a généralement une réactivité très grande : les étapes qui le consomment sont plus faciles que l'étape qui le forme.

Dans ce cas, sa concentration dans le milieu est faible et quasi constante très rapidement après le début de la réaction.

L'approximation consiste à considérer que pour un intermédiaire IR qui se forme

difficilement et réagit facilement : $\frac{d[IR]}{dt} \approx 0$

Avant la colle

Tester ses connaissances

► Corrigés p. 91

1 Une réaction qui suit la loi de Van't Hoff est nécessairement un processus élémentaire.

- a. Vrai.
 b. Faux.

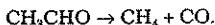
2 L'équation bilan : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ modélise un processus élémentaire.

- a. Vrai.
 b. Faux.

3 Sur un profil énergétique, un intermédiaire de réaction correspond à un maximum d'énergie potentielle.

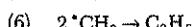
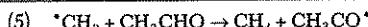
- a. Vrai.
 b. Faux.

4 On étudie en phase gazeuse, la thermolyse de l'éthanal, dont un bilan approximatif peut s'écrire :



Le mécanisme proposé est le suivant :

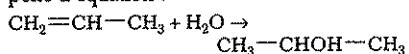
- (1) $CH_3CHO \rightarrow *CH_3 + *CHO$
- (2) $*CHO \rightarrow CO + *H$
- (3) $*H + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO^*$
- (4) $CH_3CO^* \rightarrow *CH_3 + CO$



Il s'agit d'un mécanisme :

- a. en chaîne.
 b. par stades.

5 On étudie la réaction d'hydratation du propane d'équation :



Cette réaction est catalysée par un acide.

Le mécanisme proposé est le suivant :

- (1) $CH_2=CH-CH_3 + H^+ \rightarrow CH_3-CH^+-CH_3$
- (2) $CH_3-CH^+-CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3-CHOH_2^+-CH_3$
- (3) $CH_3-CHOH_2^+-CH_3 \rightarrow CH_3-CHOH-CH_3 + H^+$

Il s'agit d'un mécanisme :

- a. en chaîne.
 b. par stades.

6 Dans un mécanisme par stade, l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de plus grande constante de vitesse.

- a. Vrai.
 b. Faux.

Savoir appliquer le cours

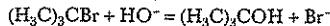
> Corrigés p. 91

- 1 On étudie la réaction d'équation-bilan :

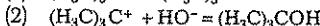


Deux mécanismes sont proposés.

Mécanisme 1 : mécanisme en un seul processus élémentaire d'équation :



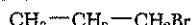
Mécanisme 2 : mécanisme en deux processus élémentaires d'équation :



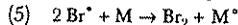
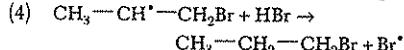
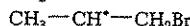
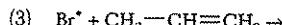
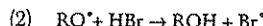
L'étape (1) est l'étape cinétiquement déterminante.

L'expérience montre que la réaction étudiée est d'ordre 1. Quel mécanisme doit être éliminé ?

- 2 On étudie la réaction d'équation :



Le mécanisme proposé est le suivant :



1. S'agit-il d'un mécanisme radicalaire ou ionique ?

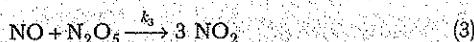
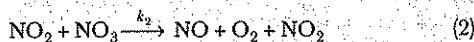
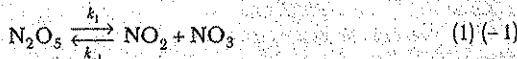
2. S'agit-il d'un mécanisme par stades ou en chaîne ?

3. Quel est le rôle des différents processus ?

4. Les intermédiaires réactionnels impliqués sont instables. Appliquez-leur l'AEQS. La constante de vitesse du processus *i* sera notée k_i .

1 – Étude d'un mécanisme par stades

On envisage pour la décomposition thermique du pentaoxyde de diazote, le schéma réactionnel suivant dans lequel tous les corps sont gazeux :



- 1 Est-ce un mécanisme de réaction en séquence ouverte ou fermée ? Justifier.
- 2 Écrire l'équation de réaction de décomposition d'une mole de N_2O_5 . Définir la vitesse de la réaction.
- 3 L'expérience montre que le temps de demi-réaction ne dépend pas de la pression initiale en pentaoxyde de diazote. En déduire l'ordre de la réaction et donner l'expression de la vitesse de réaction.
- 4 Identifier les intermédiaires réactionnels et leur appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire. Montrer que le mécanisme est compatible avec la loi cinétique expérimentale.
Exprimer la constante de vitesse en fonction de k_1 , k_{-1} , k_2 et k_3 .
- 5 À 140 °C, on constate que 50 % du pentaoxyde de diazote introduit a été décomposé au bout de 8 s ; en déduire la constante de vitesse de la réaction à cette température.
- 6 Dans un récipient vide, indilatable et maintenu à température constante, on introduit du N_2O_5 à la pression P_0 . Les gaz sont considérés comme parfaits. Soit α le taux de dissociation de N_2O_5 vérifiant la réaction :

$$0 \leq \alpha = \frac{\text{quantité de matière de } \text{N}_2\text{O}_5 \text{ dissociée}}{\text{quantité de matière de } \text{N}_2\text{O}_5 \text{ initiale}} \leq 1.$$

- a. Exprimer P en fonction de P_0 et α où P est la pression totale régnant dans le récipient.
- b. Exprimer P régnant dans le récipient en fonction du temps t , P_0 et de la constante de vitesse k .
- c. On mesure le temps t nécessaire pour obtenir dans le réacteur une pression $P = 1,75 P_0$.
 - Quel est le taux de dissociation de N_2O_5 à cet instant ?
 - Ce temps est de 15 min 03 s lorsque le réacteur est à 55 °C et de 4 min 49 s lorsque le réacteur est à 65 °C.
 - Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

Données : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T (\text{K}) = \theta (\text{°C}) + 273,15$.

réolution méthodique

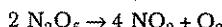
➤ 1 Ce mécanisme est un mécanisme par stades aussi appelé en *séquence ouverte* car il correspond à une succession d'actes élémentaires dans lesquels chaque intermédiaire formé est consommé dans une étape ultérieure et *non régénéré*.

Les différentes étapes (actes ou processus élémentaires) d'un mécanisme par stades se répètent toujours dans le même ordre et leur somme permet en général de retrouver le bilan global de la réaction.

➤ 2

Pour trouver le bilan d'une réaction par stades, il suffit de faire la somme des actes élémentaires.

Si on additionne toutes les étapes du mécanisme, on trouve l'équation de réaction :



ramenée à une mole de pentaoxyde de diazote : $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{ NO}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$.

Si l'énoncé n'imposait pas la stoechiométrie à choisir pour l'équation de réaction, vous pourriez alors choisir de travailler avec $2 \text{ N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{ O}_2 + 4 \text{ NO}_2$. Dans ce cas la définition de la vitesse de réaction diffère de celle donnée ci-dessous, ce qui aurait pour conséquence de trouver une constante de vitesse divisée d'un facteur 2.

En revanche, pour un acte élémentaire, traduisant le déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire (microscopique), tous les nombres stoechiométriques correspondent au plus petit entier possible.

Expression de la vitesse de réaction : $v = - \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$

➤ 3 Le temps de demi-réaction étant indépendant de la pression initiale en N_2O_5 , l'ordre global vaut 1.

Expression de la vitesse de réaction : $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

➤ 4

Un intermédiaire réactionnel noté IR, encore appelé centre actif est une espèce (atome, radical, ion, molécule) qui apparaît et disparaît au cours des actes élémentaires du mécanisme. On ne le retrouve pas en fin de réaction et par conséquent, il n'apparaît pas dans l'équation de réaction. Il a souvent une durée de vie très courte car il est en général très réactif, sa concentration dans le milieu est alors faible.

Les intermédiaires réactionnels correspondent aux espèces qui sont formées puis consommées au cours du mécanisme, ils ne figurent pas dans l'équation de réaction. Ce sont dans ce mécanisme : NO_3 et NO .

Approximation de l'état quasi-stationnaire appliquée aux intermédiaires réactionnels :

- Le centre actif NO_3 est formé dans l'étape (1) et consommé dans les étapes (-1) et (2).

Soit :

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \approx 0 \Rightarrow k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] \approx 0 \quad (\alpha)$$

- Le centre actif NO est formé dans l'étape (2) et consommé dans l'étape (3).

Soit : $\frac{d[NO]}{dt} = v_2 - v_3 \approx 0 \Rightarrow v_2 = v_3 \Rightarrow k_2[NO_2][NO_3] = k_3[NO][N_2O_5] \quad (\beta)$

• L'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) ou principe de Bodenstein s'applique aux IR après une *période d'induction*, courte période pendant laquelle la concentration en IR augmente rapidement et après laquelle s'établit le régime stationnaire.

• L'AEQS n'est applicable qu'aux IR très réactifs qui ne s'accumulent pas dans le milieu. La concentration en IR doit être très faible et constante, ce qui impose la condition suivante : la ou les étapes qui forment l'IR doivent être difficiles (constantes de vitesse petites) et les étapes qui le consomment doivent être facilitées (constantes de vitesse grandes).

• Il faut écrire l'AEQS pour tous les IR (pour lesquels ce principe est applicable) puis combiner les relations obtenues afin de trouver d'éventuelles *relations simples entre les vitesses*. Toutes les expressions obtenues ne sont pas forcément utiles.

• Après l'AEQS, revenir à l'expression de la vitesse v de réaction et faire un choix judicieux afin de trouver le plus rapidement l'expression de la vitesse en fonction de la (des) concentration(s) en réactif(s) (à condition que la réaction admette un ordre). Il est conseillé de choisir le réactif ou le produit qui intervient le moins souvent dans le mécanisme.

Revenons à la définition de la vitesse de réaction donnée à la question 2 :

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = 2 \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt}.$$

Dans cet exercice, la vitesse de réaction peut-être définie par rapport à trois constituants. Le but étant de trouver une expression simple de la vitesse sous la forme $v = k[N_2O_5]$, il faut choisir judicieusement une de ces trois expressions afin de confirmer le plus rapidement l'ordre de la réaction. Pour cela, il faut regarder avec attention les différentes étapes du mécanisme et, en général, il est conseillé d'exploiter l'expression de la vitesse de réaction définie par rapport au réactif ou au produit qui intervient le moins dans le mécanisme.

Le réactif N_2O_5 intervient dans 3 étapes.

Le produit O_2 intervient dans une seule étape.

Le produit NO_2 intervient dans 4 étapes.

Par conséquent, il est préférable de travailler avec l'expression : $v = \frac{2d[O_2]}{dt}$.

Prenons l'expression : $v = 2 \frac{d[O_2]}{dt}$.

Or $\frac{d[O_2]}{dt} = v_2 = k_2[NO_2][NO_3] \Rightarrow v = 2k_2[NO_2][NO_3] \quad (\gamma)$.

Il faut revenir aux expressions (α) et (β) trouvées avec l'AEQS afin d'éliminer dans l'expression de v la concentration en NO_2 et NO_3 et ne faire apparaître que la concentration en réactif N_2O_5 .

De l'expression (α) on en déduit :

$$k_1[N_2O_5] - [NO_2][NO_3](k_{-1} + k_2) \approx 0 \Rightarrow [NO_2][NO_3] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[N_2O_5].$$

L'expression (γ) de la vitesse devient : $v = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [N_2O_5]$

Cette expression est équivalente à : $v = k[N_2O_5]$ avec $k = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$ constante de vitesse.

Le mécanisme est en accord avec la loi de vitesse expérimentale.

Lorsqu'on propose un mécanisme réactionnel correspondant à une équation de réaction, on peut confirmer sa validité en comparant la loi de vitesse déduite du mécanisme à la loi de vitesse expérimentale. Si celles-ci ne sont pas en accord, il faut alors rejeter le mécanisme proposé.
La connaissance de la loi de vitesse expérimentale permet de confirmer la validité du mécanisme proposé.

» 5 On a : $v = \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5] \Rightarrow \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -k dt$.

Après intégration, on trouve la loi d'évolution temporelle : $\ln[N_2O_5] = \ln[N_2O_5]_0 - kt$.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ correspond au temps t pour lequel : $[N_2O_5] = \frac{[N_2O_5]_0}{2}$.

On trouve la relation : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ soit $k = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à $T = 140^\circ\text{C}$.

» 6 a. Le taux de dissociation α (ou coefficient de dissociation) :

Posons $\begin{cases} n_0 = \text{quantité de matière initiale de } N_2O_5 \text{ (mol)} \\ \xi = \text{avancement molaire (mol)} = \text{quantité de matière de } N_2O_5 \text{ dissociée.} \end{cases}$

soit $\alpha = \frac{\text{quantité de matière de } N_2O_5 \text{ dissociée}}{\text{quantité de matière de } N_2O_5 \text{ initiale}} = \frac{\xi}{n_0} \Rightarrow \xi = n_0\alpha$

Tableau d'avancement molaire :

On applique la relation donnée dans l'exercice résolu n° 2 du chapitre 2 : $n_i = n_{(0)} + v_i \xi$

N_2O_5	\rightarrow	$2NO_2$	$+ \frac{1}{2} O_2$	$n_{\text{tot}}(g) = \sum_j n_j(g)$
$t = 0$	n_0			
$t > 0$	$n_0 - \xi$	2ξ	$\frac{1}{2}\xi$	n_0
	$= n_0(1 - \alpha)$	$= 2n_0\alpha$	$= \frac{1}{2}n_0\alpha$	$n_0 + \frac{3}{2}\xi$
				$= n_0\left(1 + \frac{3}{2}\alpha\right)$

Loi des gaz parfaits appliquée à la pression totale :

$$\text{à } t = 0 : P_0 V = n_0 RT \Rightarrow P_0 = \frac{n_0 RT}{V}$$

$$\text{à } t > 0 : PV = n_0 \left(1 + \frac{3}{2}\alpha\right)RT \Rightarrow P = \frac{n_0 \left(1 + \frac{3}{2}\alpha\right)RT}{V}$$

donc

$$P = P_0 \left(1 + \frac{3}{2}\alpha\right) \quad (8)$$

Ce résultat peut être vérifié :

à $t = 0$ on a $\alpha = 0$, la relation (8) permet de retrouver $P = P_0$,

à t_∞ on a $\alpha = 1$, la relation (8) permet de trouver $P_\infty = \frac{5}{2}P_0$ ce qui est cohérent avec

$$\sum_j n_j(g) = \frac{5}{2}n_0.$$

b. On a montré que : $\ln[N_2O_5] = \ln[N_2O_5]_0 - kt \Rightarrow [N_2O_5] = [N_2O_5]_0 e^{-kt}$

$$\text{avec } [N_2O_5]_0 = \frac{n_0}{V} \text{ et } [N_2O_5] = \frac{n_0(1-\alpha)}{V}$$

$$\text{donc } 1-\alpha = e^{-kt} \text{ or d'après (4) on a } \alpha = \frac{2}{3} \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)$$

$$\text{soit } 1 - \frac{2}{3} \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right) = e^{-kt} \Rightarrow P = P_0 \left(\frac{5-3e^{-kt}}{2} \right)$$

c. D'après la relation (4), on en déduit que $1 + \frac{3}{2}\alpha = 1,75$ soit $\alpha = 0,5$ ce qui correspond à la dissociation de la moitié de la quantité de N_2O_5 introduit.

Le temps t donné n'est autre que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Notons τ_i le temps de demi-réaction à la température T_i et k_i la constante de vitesse correspondante.

$$\text{On a : } \begin{cases} k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_1} \text{ à } T_1 = 55^\circ\text{C} = 328,15 \text{ K avec } \tau_1 = 15 \text{ min } 03 \text{ s} \\ k_2 = \frac{\ln 2}{\tau_2} \text{ à } T_2 = 65^\circ\text{C} = 338,15 \text{ K avec } \tau_2 = 4 \text{ min } 49 \text{ s} \end{cases}$$

$$\text{Loi d'Arrhénius : } k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \text{ soit } \begin{cases} k_1 = A e^{-\frac{E_A}{RT_1}} \\ k_2 = A e^{-\frac{E_A}{RT_2}} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} = e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \Rightarrow \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ donc } E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} \right)$$

Attention ! les temps de demi-réaction sont donnés en min et s, il faut donc les convertir en s.

$$\text{A.N. : } E_A = \frac{8,314 \times 328,15 \times 338,15}{328,15 - 338,15} \left[\ln \left(\frac{289}{900,3} \right) \right]$$

$$\Rightarrow E_A = 10,5 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

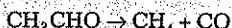
en conclusion

Il faut savoir...

- Différencier un mécanisme par stades d'un mécanisme en chaîne.
- Identifier les intermédiaires réactionnels intervenant dans le mécanisme.
- Les conditions d'application de l'AEQS (principe de Bodenstein).
- Appliquer l'AEQS aux intermédiaires réactionnels qui ne s'accumulent pas dans le milieu.

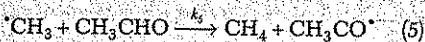
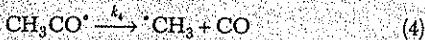
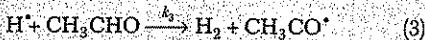
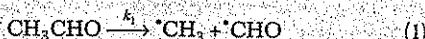
2 – Étude d'un mécanisme en chaîne

On étudie en phase gazeuse la thermolyse de l'éthanal dont un bilan principal est :



On constate à la fin de la réaction la présence d'autres espèces chimiques à l'état de traces (C_2H_6 et H_2).

Le mécanisme proposé est le suivant :



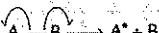
- 1 Que signifie l'expression thermolyse de l'éthanal ?
- 2 Rappeler les définitions d'un acte élémentaire, d'un état de transition et d'un intermédiaire réactionnel.
- 3 Identifier dans le mécanisme proposé ci-dessus les intermédiaires réactionnels.
- 4 Quel est le maillon de la réaction en chaîne ? Identifier les porteurs de chaîne.
- 5 Quelles sont les phases d'initiation et de rupture ? (Justifier votre réponse)
- 6 Comment s'appelle la deuxième et la troisième étape du mécanisme ? (Justifier votre réponse)
- 7 Pourquoi dit-on que les étapes (3), (5) et (6) sont bimoléculaires ?
- 8 Appliquer l'approximation du régime quasi-stationnaire aux intermédiaires réactionnels afin d'écrire les relations existantes entre les vitesses des différentes étapes du mécanisme.

- 9 Trouver une relation simple entre les vitesses v_1 et v_6 des actes élémentaires (1) et (6) et en déduire l'expression de la concentration en ${}^3\text{CH}_3$ en fonction de la concentration en réactif et de certaines constantes de vitesse.
- 10 À partir de l'expression de la vitesse de réaction définie par rapport à CH_4 , trouver l'ordre de la réaction.

resolution méthodique

1

Les mécanismes radicalaires correspondent à des *ruptures homolytiques* de liaisons covalentes c'est-à-dire que le doublet liant d'électrons va se partager de façon équitable (symétrique) entre les deux atomes comme l'indique le schéma ci-dessous :



Ce type de rupture nécessite soit l'absorption d'un photon d'énergie suffisante (processus photochimique = photolyse), soit une température élevée permettant d'augmenter l'agitation des molécules et la vibration des liaisons (thermolyse = pyrolyse).

Pour les actes élémentaires photochimiques du type : $\text{A} = \text{B} + \text{photon} \rightarrow \text{A}^{\cdot} + \text{B}^{\cdot}$, la vitesse du processus est proportionnelle à la concentration en molécule absorbante et au flux de photons incident Φ_0 , soit $v = k \Phi_0 [\text{AB}]$.

La thermolyse de l'éthanal correspond à la décomposition du réactif sous l'influence de la température. Autrement dit, l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons est d'origine thermique.

Dans le cas de processus bimoléculaires, on explique que l'élévation de température augmente l'énergie cinétique des molécules favorisant ainsi les chocs. Pour les processus monomoléculaires, on dit que l'élévation de la température augmente la vibration des molécules, favorisant ainsi la rupture des liaisons les plus fragiles (les moins énergétiques).

- 2 Un acte élémentaire (processus, étape ou réaction élémentaire) traduit la transformation qui se produit à l'échelle moléculaire montrant comment les atomes se réorganisent. C'est un acte irréductible à l'échelle moléculaire, on ne peut détecter aucun autre intermédiaire entre les réactifs et les produits (à ce jour, compte tenu des techniques expérimentales actuelles).

Dans un acte élémentaire, le nombre d'entités réagissantes appelée molécularité est toujours faible (souvent 2, parfois 1 et rarement 3) car la probabilité de rencontre simultanée diminue avec le nombre d'entités réagissantes. De plus tous les chocs ne sont pas efficaces.

Dans un acte élémentaire, le changement de structure entre l'état initial et final doit être minimal autrement dit le nombre de liaisons mises en jeu (cassées ou formées) doit être faible. Un acte élémentaire suit la loi de Van't Hoff : les ordres partiels par rapport aux réactifs sont égaux aux nombres stœchiométriques et par conséquent l'ordre global d'un acte élémentaire est égal à sa molécularité.

- Un état de transition ou complexe activé est une structure en cours d'évolution dans laquelle certaines liaisons sont en train de se former et/ou d'autres en train de se casser. Une telle entité n'est pas isolable, ni même décelable avec les techniques expérimentales dont on dispose. Dans un diagramme énergétique donnant l'énergie potentielle E_p en fonction de la coordonnée de réaction CR, un état de transition correspond à un maximum d'énergie.
- Un intermédiaire réactionnel ou centre actif est une entité qui est formée puis consommée au cours des étapes du mécanisme. Ce sont en général des espèces très réactives (radicaux, ions ou encore molécules neutres), à durée de vie très courte. Ils n'apparaissent jamais dans l'équation de la réaction.

» 3

Attention ! C_2H_6 et H_2 apparaissent au cours du mécanisme mais ne sont pas consommés, ce ne sont donc pas des IR bien qu'ils n'apparaissent pas dans l'équation de réaction. Ce sont des produits secondaires dits produits mineurs.

Dans le mécanisme proposé, les intermédiaires réactionnels sont : $^{\bullet}CH_3$, $^{\bullet}CHO$, $^{\bullet}CH_3CO'$.

» 4

Dans un mécanisme en chaîne, les étapes de propagation constituent le *maillon de chaîne*. Ces processus de propagation sont généralement très rapides par rapport aux autres processus, et conduisent aux *produits principaux (majeurs)* de la réaction. Dans ces étapes, les intermédiaires réactionnels sont appelés *porteurs de chaîne*, ils sont consommés puis régénérés permettant ainsi de mettre en place un *processus cyclique* qui peut se répéter un grand nombre de fois indépendamment des autres étapes. C'est pourquoi les mécanismes en chaîne sont dits en *séquence fermée*. La somme des étapes de propagation donne le *bilan principal* de la réaction.
Il faut distinguer les *mécanismes en chaîne droite* pour lesquels le facteur de multiplication (nombre de porteurs de chaîne créés à partir d'un porteur de chaîne) vaut 1, des *mécanismes en chaîne ramifiée* pour lesquels le nombre de porteurs de chaîne augmente au cours de la propagation mettant ainsi en place une réaction qui peut devenir explosive.

Les processus élémentaires (4) et (5) du mécanisme correspondent aux étapes de propagation c'est-à-dire le maillon de chaîne qui donne les produits principaux CH_4 et CO .
Les intermédiaires réactionnels CH_3CO' et $^{\bullet}CH_3$ sont les porteurs de chaîne.

» 5 L'étape (1) du mécanisme correspond à l'étape d'initiation (acte d'armorçage), elle conduit à partir d'une molécule d'éthanal à deux centres actifs ($^{\bullet}CHO$ et $^{\bullet}CH_3$) dont un est porteur de chaîne.

L'étape (6) du mécanisme correspond à la rupture (terminaison) car il y a recombinaison de deux porteurs de chaîne stoppant ainsi la réaction.

» 6

Les étapes de transfert permettent de transformer les intermédiaires réactionnels non porteurs de chaîne en porteurs de chaîne. Ces étapes de transfert n'existent pas forcément dans un mécanisme en chaîne, c'est le cas lorsque l'étape d'initiation permet d'obtenir tous les porteurs de chaîne nécessaires au maillon de chaîne (étapes de propagation).

Les étapes (2) et (3) sont des étapes de transfert. Le bilan de ces deux étapes permet de transformer le radical $\cdot\text{CHO}$ non porteur de chaîne en $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ porteur de chaîne.

» 7

La molécularité d'un acte élémentaire correspond au nombre d'entité(s) réagissante(s).

Les étapes (3), (5) et (6) font intervenir deux entités réagissantes, elles sont dites bimoléculaires.

» 8 Approximation de l'état quasi-stationnaire appliquée aux intermédiaires réactionnels :

- Le centre actif $\cdot\text{CH}_3$ est formé dans l'étape (1) et (4) et est consommé dans les étapes (5) et (6).

Attention ! l'étape (6) consomme $2 \cdot\text{CH}_3$, il ne faut pas oublier le facteur 2 pour v_6 .

$$\text{Soit : } \frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = v_1 + v_4 - v_5 - 2v_6 \approx 0 \quad (\alpha)$$

- Le centre actif $\cdot\text{CHO}$ est formé dans l'étape (1) et consommé dans l'étape (2).

$$\text{Soit : } \frac{d[\cdot\text{CHO}]}{dt} = v_1 - v_2 \approx 0 \Rightarrow v_1 = v_2 \quad (\beta)$$

- Le centre actif H^\bullet est formé dans l'étape (2) et consommé dans l'étape (3).

$$\text{Soit : } \frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 \approx 0 \Rightarrow v_2 = v_3 \quad (\gamma)$$

- Le centre actif $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ est formé dans l'étape (3) et (5) et est consommé dans l'étape (4).

$$\text{Soit : } \frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet]}{dt} = v_3 + v_5 - v_4 \approx 0 \quad (\delta)$$

» 9 D'après les relations (β) et (γ) on trouve : $v_1 = v_2 = v_3$.

Si on additionne les relations (α) et (δ) on trouve : $v_1 + v_3 - 2v_6 = 0$ avec $v_1 = v_3$

$$\text{soit } 2v_1 - 2v_6 = 0 \Rightarrow v_1 = v_6 \Rightarrow k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] = k_6[\cdot\text{CH}_3]^2$$

$$\Rightarrow [\cdot\text{CH}_3] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}[\text{CH}_3\text{CHO}]}$$

➤ 10 Vitesse de réaction :

$$v = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = v_5 = k_5[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] \text{ avec } [\cdot\text{CH}_3] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$\Rightarrow v = k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3\text{CHO}] \Rightarrow v = k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

Conclusion : la réaction admet un ordre global égal à $\frac{3}{2}$.

en conclusion

Il faut savoir...

- Identifier les étapes d'un mécanisme en chaîne (initiation, propagation et terminaison plus éventuellement transfert).
- Identifier les éventuels produits secondaires et ne pas les confondre avec des IR.

3 – Synthèse du bromure d'hydrogène

L'équation de réaction du dibrome sur le dihydrogène, tous les corps étant gazeux s'écrit :



La loi de vitesse expérimentale est : $v = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^2}{1 + k \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$

➤ 1 La réaction admet-elle un ordre courant ? un ordre initial ?

➤ 2 Le mécanisme proposé est le suivant :



M est une molécule quelconque du milieu.

- a. Est-ce un mécanisme de réactions par stades ou en chaîne ? (Justifier).
- b. Quels facteurs, autres que M, peuvent déclencher la première étape du mécanisme ?
- c. Quel est le rôle de M dans l'étape (1) et dans l'étape (5) ?
- d. Quelle explication peut-on donner au fait que la première étape du mécanisme est $\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}^*$ et non pas $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^*$?
- e. Pourquoi la dernière étape du mécanisme est $2 \text{Br}^* \rightarrow \text{Br}_2$ et non pas $2 \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2$?
- f. Montrer que le mécanisme proposé rend compte de la loi expérimentale de la vitesse.
- g. Quelle est l'influence de HBr sur la cinétique de la réaction ?

résolution méthodique

» 1

Certaines réactions admettent un ordre initial mais pas d'ordre courant. Si la réaction admet un ordre courant et un ordre initial, ce dernier est en général égal à l'ordre courant (il est rare que l'ordre initial soit différent de l'ordre courant).

L'expression de la vitesse fait apparaître au dénominateur la concentration en HBr. La réaction n'admet pas d'ordre courant.

En revanche initialement la concentration en bromure d'hydrogène est nulle soit $[\text{HBr}]_0 = 0$. L'expression de la vitesse initiale est donc : $v_0 = k[\text{H}_2]_0 [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}$. La vitesse initiale est une fonction monôme de la concentration en réactifs, par conséquent, on dit que la réaction admet un ordre initial égal à $\frac{3}{2}$.

» 2

Dans certains mécanismes intervient M qui peut être une molécule quelconque (tiers molécule) ou encore la paroi du réacteur. M est appelé *partenaire (auxiliaire) de choc*. Son rôle dans les mécanismes est double.

Lors de la recombinaison de deux radicaux; prenons l'exemple $\text{A}^* + \text{A}^* \rightarrow \text{A}-\text{A}$, il se forme une liaison covalente. Ce processus s'accompagne d'une libération d'énergie qui est exactement celle nécessaire à la dissociation de la liaison A—A. Si la molécule obtenue est suffisamment volumineuse, l'énergie est dissipée sur l'ensemble des liaisons de la molécule. Si ce n'est pas le cas, il faut l'intervention d'un troisième partenaire tel que M qui va alors absorber une partie de l'énergie, évitant ainsi à la liaison covalente de se redissocier, on aura alors le processus :

$\text{A}^* + \text{A}^* + \text{M} \rightarrow \text{A}-\text{A} + \text{M}^*$, dans lequel M^* (parfois simplement noté M) est énergisée (excitée). Dans d'autres processus, la rupture homolytique d'une liaison covalente, prenons l'exemple $\text{A}-\text{A} \rightarrow \text{A}^* + \text{A}^*$, nécessite l'intervention de M^* qui va apporter (céder) par collision l'énergie suffisante à la rupture de la liaison, on aura alors le processus : $\text{A}-\text{A} + \text{M}^* \rightarrow \text{A}^* + \text{A}^* + \text{M}$.

Comment résoudre les exercices

a. Ce mécanisme est un mécanisme en chaîne car les intermédiaires réactionnels (porteurs de chaîne) Br^* et H^* sont consommés et régénérés.

L'acte élémentaire (1) correspond à l'initiation, (2) et (3) à la propagation et (5) à la terminaison.

b. La rupture homolytique de la liaison covalente entre deux atomes de brome peut aussi avoir lieu par voie photochimique (on parle de photolyse), par voie thermique (élévation de la température = thermolyse) ou encore par la présence d'initiateurs de radicaux tels que les peroxydes $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$.

c. Dans l'acte élémentaire (1), M va apporter l'énergie nécessaire à la rupture de la liaison $\text{Br}-\text{Br}$.

Dans le dernier acte élémentaire (5), M va absorber une partie de l'énergie libérée par la recombinaison des deux radicaux Br^* .

d. L'étape d'initiation favorisée correspond à la rupture homolytique de la liaison la plus fragile, c'est-à-dire celle qui nécessite le moins d'énergie. Dans le mécanisme proposé, celle-ci concerne Br_2 et non par H_2 , par conséquent l'énergie de liaison $D_{\text{Br}-\text{Br}}$ entre deux atomes de brome doit être plus faible que l'énergie $D_{\text{H}-\text{H}}$ de la liaison $\text{H}-\text{H}$.

En effet on a $D_{\text{Br}-\text{Br}} = 190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $D_{\text{H}-\text{H}} = 430 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Plus l'énergie de liaison est élevée, plus la rupture de cette liaison sera difficile.

e. L'étape de terminaison la plus probable est celle qui fait intervenir le radical qui est en plus grande quantité dans le milieu, c'est-à-dire Br^* dans ce mécanisme.

$$f. \text{ Vitesse de réaction : } v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt}.$$

Approximation de l'état quasi-stationnaire appliquée aux intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[\text{Br}^*]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5 \approx 0 \quad (\alpha).$$

Ne pas oublier le facteur 2 pour v_1 et v_5 car ces actes élémentaires font intervenir 2 radicaux Br^* .

$$\frac{d[\text{H}^*]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 \approx 0 \quad (\beta)$$

soit $k_2[\text{Br}^*][\text{H}_2] - k_3[\text{H}^*][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}^*][\text{HBr}] \approx 0$ (β bis).

Si on additionne les relations (α) et (β), on trouve : $2v_1 - 2v_5 \approx 0$ soit $v_1 = v_5$ (γ)

soit : $k_1[\text{Br}_2][M] = k_5[\text{Br}^*]^2[M] \Rightarrow k_1[\text{Br}_2] = k_5[\text{Br}^*]^2$ (γ bis).

$$\text{Revenons à l'expression de la vitesse : } v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = v_2 - v_4.$$

D'après l'expression (β), on a $v_2 - v_4 = v_3$ soit $v = v_3 = k_3[\text{H}^*][\text{Br}_2]$.

Nous aurions trouvé le même résultat si nous avions travaillé avec Br_2 ou HBr .

Il faut maintenant exploiter les expressions obtenues avec l'AEGS pour trouver la concentration $[\text{H}^*]$.

$$\text{D'après l'expression } (\beta \text{ bis}) \text{ on trouve : } [\text{H}^*] = \frac{k_2[\text{Br}^*][\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}.$$

D'après l'expression (γ bis) on trouve : $[Br^+] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Br_2]^{\frac{1}{2}}$

$$\Rightarrow [H^+] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \frac{[Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]}$$

$$\text{soit } v = k_3 [H^+] [Br_2] = k_3 k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \frac{[Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2] [Br_2]}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \Rightarrow v = k_3 k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \frac{[H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3 + k_4 \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

donc $v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \frac{[H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_4 [HBr]}{k_3 [Br_2]}}$ on pose $k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}$ et $k' = \frac{k_4}{k_3}$

On retrouve l'expression donnée, soit : $v = k \frac{[H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$

g. D'après l'expression de la vitesse, on remarque que la concentration en HBr est au dénominateur. Or HBr est le produit de la réaction, autrement dit au fur et à mesure de sa formation, sa concentration va augmenter, diminuant ainsi la vitesse de la réaction. On dit que HBr est un **inhibiteur** de la réaction. L'étape (4) est une étape d'**autoinhibition** car elle consomme le produit de la réaction HBr.

en conclusion

Il faut savoir...

- Expliquer le rôle d'un partenaire de choc M intervenant dans un mécanisme.
- Trouver la vitesse initiale de réaction, à partir de l'expression de la vitesse de réaction, en considérant certaines concentrations négligeables au début de la réaction.
- À partir de l'expression de la vitesse de réaction, identifier un éventuel inhibiteur ou encore un catalyseur (voir exercice n° 5 de « S'entraîner »).

1

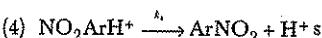
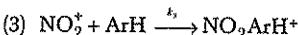
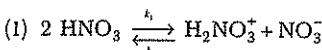
20 min

➤ Corrigé p. 91

Étude de la nitration d'un aromatique (d'après CCP)

L'étude cinétique de la nitration d'un composé aromatique noté ArH, montre que la vitesse de la réaction est d'ordre 2 par rapport à l'acide nitrique et -1 par rapport à l'ion nitrate.

Le mécanisme proposé est le suivant :



L'équilibre (1) est rapide de constante thermodynamique $K_1^0 = \frac{[\text{H}_2\text{NO}_3^+][\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]^2}$

L'équilibre (2) est plus lent que (1).

1. Donner l'équation de réaction de nitration de ArH.

2. Montrer qu'on ne peut pas appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire à H_2NO_3^+ ?

3. En appliquant l'hypothèse de l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux intermédiaires réactionnels autres que H_2NO_3^+ , montrer que la vitesse d'apparition de la réaction s'écrit :

$$v = \frac{K_1^0 k_2 k_3 [\text{ArH}][\text{HNO}_3]^2}{(k_3 [\text{ArH}] + k_{-2} [\text{H}_2\text{O}])[\text{NO}_3^-]}.$$

4. Que devient cette expression dans le cas de composés aromatiques ArH très réactifs.

5. Trouver l'expression de la vitesse v_2 en fonction de certaines constantes et des concentrations $[\text{HNO}_3]$ et $[\text{NO}_3^-]$.

6. En déduire l'étape cinétiquement déterminante pour la formation de ArNO_2 dans le cas de composés aromatiques très réactifs.

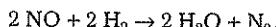
2

10 min

➤ Corrigé p. 92

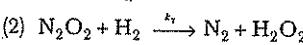
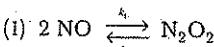
Réduction du monoxyde d'azote

On considère la réaction :



1. Dire pourquoi cette réaction n'est certainement pas un acte élémentaire.

2. En fait, on admet pour cette réaction le mécanisme suivant :



L'équilibre (1) est rapidement établi et de constante thermodynamique $K^0 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$.

L'étape (2) est difficile.

- Peut-on appliquer l'AEQS à l'espèce N_2O_2 ?
- Déduire de ce mécanisme l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en réactifs, k_i et K^0 .
- En déduire l'expression de la vitesse en fonction des concentrations en réactifs et des constantes de réaction k_i ($i = 1, -1, 2$).

3

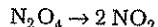
20 min

➤ Corrigé p. 93

Mécanisme de Lindemann-Hinshelwood : influence de la pression sur l'ordre de la réaction

(d'après ENSTIM)

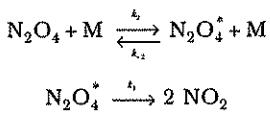
Le tétr oxyde de diazote se décompose en phase gazeuse en dioxyde d'azote suivant la réaction globale :



- En supposant que la réaction correspond à un acte élémentaire, indiquer l'influence de la concentration sur la vitesse de décomposition. Déterminer dans cette hypothèse, l'expression théorique de la concentration $[\text{N}_2\text{O}_4]$ dans le réacteur en fonction du temps t , de la concentration initiale $[\text{N}_2\text{O}_4]_0$ et de la constante de vitesse k de la réaction.

2. En réalité, il apparaît que la vitesse dépend non seulement de la concentration en réactif mais aussi de la concentration totale des espèces gazeuses présentes dans l'enceinte ou, ce qui revient au même, de la pression totale.

Ceci se manifeste, en particulier, par un changement de l'ordre global de la réaction qui peut passer de un à deux lorsque la pression totale P varie. Ce comportement assez fréquent dans les réactions unimoléculaires en phase gazeuse s'explique à l'aide du mécanisme de Lindemann-Hinshelwood suivant :



Dans ces différentes étapes M désigne une molécule quelconque (réactif, produit ou toute autre espèce gazeuse présente dans l'enceinte). N_2O_4^* est une molécule de tétr oxyde de diazote qui a acquis suffisamment d'énergie par collision pour pouvoir se décomposer.

a. Donner l'expression de la vitesse d'apparition de l'intermédiaire réactionnel N_2O_4^* .

Déterminer sa concentration $[\text{N}_2\text{O}_4^*]$ à l'aide du principe de l'état quasi-stationnaire, en fonction de k_1 , k_2 , k_{-2} , $[\text{M}]$ et $[\text{N}_2\text{O}_4]$.

b. Montrer que la vitesse de réaction peut s'écrire sous la forme : $v = k[\text{N}_2\text{O}_4]$ où k est la constante de réaction unimoléculaire que l'on exprimera en fonction de k_1 , k_2 , k_{-2} et $[\text{M}]$.

c. Donner, à faible pression ($P \rightarrow 0$), l'expression approchée k_0 de k en fonction de k_2 et $[\text{M}]$.

Quelle est l'ordre global de la réaction ?

d. Inversement, à haute pression ($P \rightarrow \infty$), déterminer l'expression k_∞ de k .

Que devient l'ordre global de la réaction ?



> Corrigé p. 93

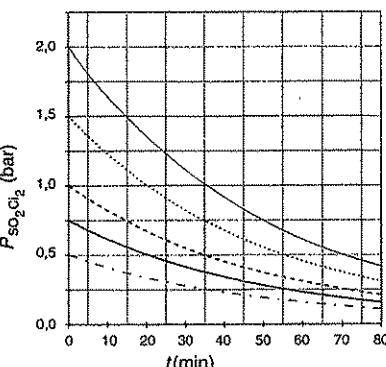
Dissociation du chlorure de sulfuryle

Le chlorure sulfuryle SO_2Cl_2 est un composé peu stable qui se dissocie totalement à haute température

en dioxyde de soufre gazeux et dichlore gazeux selon la réaction :



1. On donne ci-dessous le graphe retraçant l'évolution de la pression partielle $P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$ en fonction du temps t pour différentes pressions initiales en $\text{SO}_2\text{Cl}_2(g)$ à une température donnée.



a. À l'aide des courbes, déterminer pour chaque condition expérimentale proposée, le temps de demi-réaction.

b. En déduire l'ordre de la réaction en justifiant clairement la réponse.

2. Pour cette réaction, le mécanisme suivant est proposé :

- (1) $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{k_1} \cdot\text{SO}_2\text{Cl} + \text{Cl}^\bullet$
- (2) $\cdot\text{SO}_2\text{Cl} \xrightarrow{k_2} \text{SO}_2 + \text{Cl}^\bullet$
- (3) $\text{Cl}^\bullet + \text{SO}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{Cl}_2 + \cdot\text{SO}_2\text{Cl}$
- (4) $\cdot\text{SO}_2\text{Cl} + \text{Cl}^\bullet \xrightarrow{k_4} \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$

a. À quel type cinétique ce mécanisme correspond-il ? Justifier la réponse en précisant le rôle des différentes étapes.

b. Appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels.

c. Établir l'expression des concentrations des intermédiaires réactionnels, en fonction de la concentration du réactif et des constantes de vitesse k_1, \dots, k_4 .

d. En déduire l'expression de la vitesse v de la réaction et conclure sur l'ordre de la réaction.

5

30 min

> Corrigé p. 94

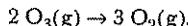
Décomposition de l'ozone atmosphérique

(d'après ENSTIM)

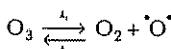
L'air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. À ces deux constituants s'ajoutent en quantités variables mais faibles, d'autres gaz dont l'ozone O_3 . Cet ozone forme une fine couche protectrice au niveau de la stratosphère (couche située de 10 à 35 km du sol) permettant de filtrer des rayonnements nocifs arrivant sur Terre.

Le but de ce problème est d'étudier le mécanisme de la décomposition de l'ozone, et l'influence des chlorofluorocarbures (CFC) sur cette décomposition (qui mène au problème actuel du « trou » de la couche d'ozone).

1. L'ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer, en l'absence de catalyseur, suivant la réaction très lente :



Pour cette réaction, on peut proposer le mécanisme suivant :



a. Rappeler la définition d'un intermédiaire réactionnel.

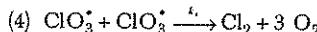
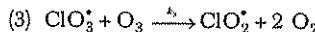
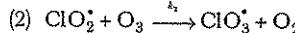
Illustrer votre définition d'un exemple tiré du mécanisme précédent.

b. Déterminer la loi de vitesse de la réaction précédente en fonction de $[O_3]$, $[O_2]$ et des constantes de vitesse. On appliquera pour cela le principe de Bodenstein ou des états quasi-stationnaires.

c. On dit que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.

2. Il y a une petite vingtaine d'années, on a commencé à soupçonner les CFC d'accroître cette destruction de l'ozone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l'ozone est fortement accrue en présence de dichlore.

Le mécanisme proposé est le mécanisme de la réaction en chaîne suivant :



(Le radical ClO^\bullet formé dans (1) se détruit sans participer à la propagation de la chaîne).

a. Rappeler les différentes étapes, ainsi que leur signification, que comporte un mécanisme de réaction en chaîne.

Identifiez-les dans le mécanisme ici proposé.

Donnez les porteurs de chaîne.

b. Peut-on ici appliquer l'AEQS au radical ClO^\bullet ?

c. Montrer que, si on considère la vitesse des étapes de propagation grande devant celles des étapes d'initiation et de terminaison (hypothèse de chaînes longues), la vitesse de décomposition de l'ozone peut s'écrire :

$$v_{d(O_3)} = k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_3]^{\frac{3}{2}}$$

d. Justifier alors le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.

e. On définit la longueur moyenne de chaîne, notée ℓ , par :

$$\ell = \frac{\text{vitesse de décomposition de } O_3}{\text{vitesse d'initiation}}$$

Déterminer l'expression de ℓ en fonction de $[O_3]$, $[\text{Cl}_2]$ et des k_i ($i = 1, 2, 3$, ou 4).

Quelle est l'influence de $[\text{Cl}_2]$ sur cette longueur de chaîne ?

f. Montrer, en utilisant la relation du 2. c., que la réaction globale obéit à la loi d'Arrhenius.

En déduire l'expression de son énergie d'activation en fonction des énergies d'activation des différentes étapes.

6

30 min

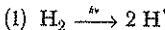
> Corrigé p. 95

Synthèse de l'eau

(d'après CCP et ENSTIM)

La synthèse d'eau vapeur, à partir de dihydrogène et de dioxygène, a lieu sous irradiation lumineuse, d'intensité notée I_0 .

Le mécanisme suivant est proposé :



- $$(2) \text{H}^+ + \text{O}_2 \xrightarrow{k_1} \text{HO}_2^+$$
- $$(3) \text{HO}_2^+ + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} 2 \text{HO}^+ + \text{H}^+$$
- $$(4) \text{HO}^+ + \text{H}_2 \xrightarrow{k_3} \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$$
- $$(5) \text{H}^+ + \text{paroi} \xrightarrow{k_4} \text{H}_{\text{paroi}}$$

On pose : $v_1 = k_1 I_0$ et $v_5 = k_5 [\text{H}^+]$ dans laquelle la constante k_5 dépend de la surface de la paroi du réacteur.

k_i ($i = 1 \text{ à } 5$) représente les constantes de vitesse des différentes étapes.

1. La première étape de cette réaction photochimique correspond à l'absorption d'un photon. À quel domaine de longueur d'onde appartiennent les photons qui peuvent provoquer la rupture d'une liaison ? Calculer la longueur d'onde minimale qui permettrait la rupture de la liaison H—H sachant que l'énergie de cette liaison est d'environ $430 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Données :

h (constante de Planck) = $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,
 c (célérité de la lumière) = $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,
 N_A (nombre d'Avogadro) = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

2. Quels sont les intermédiaires réactionnels ?

3. Montrer, à partir des étapes de propagation, que ce mécanisme est en chaîne dite ramifiée.

4. En appliquant l'AEQS aux intermédiaires réactionnels, montrer que la vitesse de formation de l'eau s'exprime en fonction de la concentration en dioxygène selon :

$$v_{f(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4k_1 k_2 I_0 [\text{O}_2]}{k_5 - 2k_2 [\text{O}_2]}$$

5. Peut-on définir un ordre global pour la réaction ?

6. Pour de très faibles pressions en dioxygène, la réaction admet un ordre apparent. Quel est cet ordre ?

7. Que se passe-t-il quand $[\text{O}_2]$ tend vers le rapport $\frac{k_5}{2k_2}$?

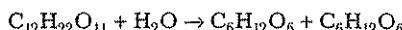


Corrigé p. 96

Étude de l'hydrolyse du saccharose

Le saccharose S de formule brute $C_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ s'hydrolyse en fructose F et en glucose G tous

deux de formule brute $C_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ suivant la réaction totale :



Cette réaction est catalysée en milieu acide.

On veut vérifier que cette réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose, c'est-à-dire que la vitesse vérifie $V = k_{\text{app}}[S]$ avec k_{app} constante apparente de vitesse.

Le glucose, le fructose et le saccharose étant optiquement actifs, la cinétique d'hydrolyse du saccharose est suivie par polarimétrie c'est-à-dire par la mesure du pouvoir rotatoire α de la solution au cours du temps.

Le pouvoir rotatoire α d'une solution contenant des espèces i optiquement actives est égale à la somme des pouvoirs rotatoires α_i et vérifie la loi de Biot :

$$\alpha = \sum_i \alpha_i = \sum_i [\alpha_i] \times \ell \times [i],$$

avec :

α = pouvoir rotatoire de la solution (angle en degré) ;
 $[\alpha_i]$ = pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce i optiquement active (en $^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$) ;
 ℓ = longueur du tube polarimétrique permettant la mesure du pouvoir rotatoire (en dm) ;

$[i]$ = concentration massique en i (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Données : M_S (masse molaire) = $342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $M_G = M_F = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pouvoirs rotatoires spécifiques (à 20°C avec le doublet D du sodium) :

$$[\alpha_S] = +70^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3;$$

$$[\alpha_F] = -90^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3;$$

$$[\alpha_G] = +50^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3.$$

1. On utilise une solution de saccharose de concentration initiale $[S]_0 = 171 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ placée dans un polarimètre dont la longueur du tube polarimétrique est de 20 cm.

a. À partir de la loi de Biot, calculer le pouvoir rotatoire initial α_0 de la solution.

b. Calculer le pouvoir rotatoire α_∞ de la solution, lorsque la réaction supposée totale est terminée.

Justifier le terme « inversion du saccharose » utilisé généralement pour l'hydrolyse du saccharose.

c. Donner l'expression du pouvoir rotatoire α_t de la solution au temps t en fonction de l'avancement volumique x en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Trouver la fonction $f(\alpha_t)$ qui est une fonction affine du temps, le tracé de $f(\alpha_t) = h(t)$ permettant de vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose.

Comment déterminerait-on la constante de vitesse apparente de la réaction ?

3. L'hypothèse d'ordre 1 par rapport au saccharose est vérifiée. On veut maintenant étudier l'influence du catalyseur H_3O^+ . En catalyse acide, l'expression de la vitesse devient :

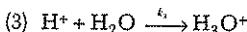
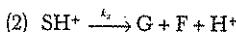
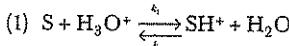
$$v = k_0[\text{H}_3\text{O}^+]^n[S].$$

Afin de déterminer l'ordre n par rapport aux ions oxonium, on mesure le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ à différents pH. On trouve :

pH	3	3,5	4
$t_{1/2}$ (s)	693	2 190	6 930

Déterminer l'ordre partiel n .

4. On propose le mécanisme suivant pour la réaction d'hydrolyse du saccharose catalysée par les ions oxonium :



(1) est un équilibre rapide de constante d'équilibre K^0 .

(2) est une étape lente, cinétiquement déterminante.

(3) est très rapide.

a. Peut-on appliquer le principe de Bodenstein à l'espèce SH^+ dans le mécanisme proposé ci-dessus ?
b. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K^0 en fonction des concentrations des espèces intervenant dans l'équilibre.

c. En déduire l'expression de la vitesse de réaction en fonction de K^0 et d'une des constantes de vitesse k_i du mécanisme réactionnel.

Tester ses connaissances

<p>1 Réponse b. Un processus élémentaire suit la loi de Van't Hoff mais la réciproque n'est pas toujours vraie.</p> <p>2 Réponse b. Un processus élémentaire traduit un événement microscopique : les nombres stoechiométriques sont entiers.</p> <p>3 Réponse b. Sur un profil énergétique, un intermédiaire réactionnel correspond à un minimum local d'énergie potentielle. Un maximum d'énergie potentielle correspond à un état de transition ou complexe activé.</p> <p>4 Réponse a. On reconnaît la phase de propagation caractéristique d'un mécanisme en chaîne avec les pro-</p>	<p>cessus (4) et (5). L'intermédiaire radicalaire CH_3CO^* est consommé au cours du processus (4) puis régénéré au cours du processus (5) sans qu'il soit nécessaire de repasser par les étapes (1), (2) et (3).</p> <p>5 Réponse b. Les processus doivent s'enchaîner toujours dans le même ordre. Il n'y a pas de phase de propagation.</p> <p>6 Réponse b. L'étape cinétiquement déterminante est l'étape la plus difficile, c'est-à-dire celle de plus faible constante de vitesse.</p> <p><i>Remarque :</i> on peut comparer les constantes de vitesse si elles ont la même dimension, sinon on comparera les énergies d'activation associées.</p>
--	--

Savoir appliquer le cours

<p>1 Le mécanisme 1 doit être éliminé car si la réaction se déroule en un seul processus élémentaire de molécularité égale à 2, alors l'ordre global de la réaction est de 2. Le deuxième mécanisme est compatible avec la loi de vitesse observée expérimentalement car l'étape cinétiquement déterminante est d'ordre 1.</p> <p>2 1. Les intermédiaires de réaction sont des radicaux : le mécanisme est radicalaire.</p> <p>2. Il s'agit d'un mécanisme en chaîne. On reconnaît la phase caractéristique de propagation avec les étapes (3) et (4).</p> <p>3. L'étape (1) constitue la phase d'initiation ou d'amorçage : elle crée les premiers intermédiaires de réaction. La phase (2) est une phase de transfert : elle transforme l'IR RO^* en porteur de chaîne Br^*. Les</p>	<p>étapes (3) et (4) constituent la phase de propagation. L'étape (5) constitue la phase de terminaison ou rupture : elle consomme un porteur de chaîne et arrête la phase de propagation.</p> <p>4. AEQS appliquée à RO^* :</p> $\frac{d[\text{RO}^*]}{dt} = 2k_1[\text{ROOR}] - k_2[\text{RO}^*][\text{HBr}] \approx 0.$ <p>Notons R^* le radical $\text{CH}_3 - \text{CH}^* - \text{CH}_2\text{Br}$.</p> <p>AEQS appliquée à R^* :</p> $\frac{d[\text{R}^*]}{dt} = k_3[\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2][\text{Br}^*] - k_4[\text{R}^*][\text{HBr}] \approx 0.$ <p>AEQS appliquée à Br^* :</p> $\frac{d[\text{Br}^*]}{dt} = k_2[\text{RO}^*][\text{HBr}] - k_3[\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2][\text{Br}^*] + k_4[\text{R}^*][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}^*]^2[M] \approx 0.$
--	--

S'entraîner

- 1** 1. L'équation de réaction de nitration de ArH est déterminée en sommant les différentes étapes du mécanisme :
- $$\text{ArH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{ArNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
2. Si on applique l'AEQS à H_2NO_3^+ , on aurait :
- $$\frac{d[\text{H}_2\text{NO}_3^+]}{dt} = \nu_1 - \nu_{-1} - \nu_2 + \nu_{-2} \approx 0$$

3 – Mécanismes réactionnels

or (1) est un équilibre rapide, soit : $v_1 = v_{-1}$

$$\Rightarrow -v_2 + v_{-2} \approx 0 \text{ soit } v_2 = v_{-2}.$$

Cette égalité n'est pas compatible avec l'énoncé qui indique que l'équilibre (2) est lent.

Remarque : ce résultat était prévisible car l'intermédiaire réactionnel H_2NO_3^+ se forme rapidement, cependant il disparaît lentement par le processus (2). Par conséquent, il s'accumule dans le milieu, on ne peut pas lui appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire.

3. AEQS appliquée aux centres actifs NO_2^+ et NO_2ArH^+ :

$$\frac{d[\text{NO}_2^+]}{dt} = v_2 - v_{-2} - v_3 \approx 0 \Rightarrow (\alpha)$$

$$k_2[\text{H}_2\text{NO}_3^+] - k_{-2}[\text{NO}_2^+](\text{H}_2\text{O}) - k_3[\text{NO}_2^+](\text{ArH}) = 0$$

$$\frac{d[\text{NO}_2\text{ArH}^+]}{dt} = v_3 - v_4 = 0 \text{ soit } v_3 = v_4$$

$$\Rightarrow k_3[\text{NO}_2^+](\text{ArH}) = k_4[\text{NO}_2\text{Ar}^+].$$

$$\text{Constante d'équilibre : } K_1^0 = \frac{[\text{H}_2\text{NO}_3^+][\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]^2}.$$

Vitesse de réaction : d'après l'équation de réaction,

$$\text{on a : } v = \frac{d[\text{ArNO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{ArH}]}{dt}.$$

D'après le mécanisme, on a :

$$\frac{d[\text{ArNO}_2]}{dt} = v_4 = k_4[\text{NO}_2\text{ArH}^+]$$

$$\text{et } -\frac{d[\text{ArH}]}{dt} = v_3 = k_3[\text{NO}_2^+](\text{ArH})$$

$$\text{soit } v = v_4 = v_3.$$

Remarque : on retrouve l'égalité $v_3 = v_4$ obtenue à partir de l'AEQS sur NO_2ArH^+ .

Il est préférable d'exploiter $v = v_3$, car dans l'expression de v_3 , intervient la concentration en NO_2^+ qui pourra être trouvée à partir de l'expression α .

$$\text{donc } v = v_3 = k_3[\text{NO}_2^+](\text{ArH})$$

$$\text{d'après } (\alpha), \text{ on a : } [\text{NO}_2^+] = \frac{k_2[\text{H}_2\text{NO}_3^+]}{k_{-2}[\text{H}_2\text{O}] + k_3[\text{ArH}]}$$

$$\text{avec } [\text{H}_2\text{NO}_3^+] = \frac{K_1^0[\text{HNO}_3]^2}{[\text{NO}_3^-]}$$

$$\text{soit } [\text{NO}_2^+] = \frac{K_1^0 k_2 [\text{HNO}_3]^2}{[\text{NO}_3^-](k_{-2}[\text{H}_2\text{O}] + k_3[\text{ArH}])}$$

$$\text{soit } v = \frac{K_1^0 k_2 k_3 [\text{HNO}_3]^2 [\text{ArH}]}{[\text{NO}_2^+] (k_{-2}[\text{H}_2\text{O}] + k_3[\text{ArH}])}$$

4. Si le composé ArH est très réactif, la vitesse de l'étape (3) dans laquelle il est consommé est supérieure aux autres étapes.

$$\text{Soit : } v_3 > v_{-2}$$

$$\Rightarrow k_3[\text{NO}_2^+](\text{ArH}) > k_{-2}[\text{NO}_2^+](\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{soit } k_3[\text{ArH}] > k_{-2}[\text{H}_2\text{O}].$$

L'expression de la vitesse devient :

$$v = \frac{K_1^0 k_2 [\text{HNO}_3]^2}{[\text{NO}_3^-]}$$

$$5. \text{ Vitesse } v_2 : v_2 = k_2[\text{H}_2\text{NO}_3^+]$$

$$\text{avec } [\text{H}_2\text{NO}_3^+] = \frac{K_1^0 [\text{HNO}_3]^2}{[\text{NO}_3^-]}$$

$$\text{soit } v_2 = \frac{K_1^0 k_2 [\text{HNO}_3]^2}{[\text{NO}_3^-]}.$$

6. On remarque que dans le cas de composés aromatiques très réactifs, l'expression de la vitesse v obtenue à la question 4. est égale à v_2 .

Soit $v = v_2$, l'étape (2) est donc l'étape cinétiquement déterminante.

2. 1. La réduction de NO par le dihydrogène ne peut être un acte élémentaire car sa molécularité serait de 4, c'est-à-dire qu'il faudrait envisager un choc efficace simultané entre 4 molécules. Ceci est très peu probable.

2. a. L'AEQS ne peut être appliquée à l'intermédiaire réactionnel N_2O_2 car il intervient dans un prééquilibre rapide (1) et disparaît par une étape difficile (2).

Remarque : la plupart des sujets de concours parlent à ce jour uniquement d'étapes lentes ou rapides parfois au sens de difficiles et faciles bien que ces termes soient différents. On dira qu'une étape est rapide par rapport à une autre si sa vitesse est supérieure à la vitesse de l'autre étape. En revanche une étape est facile par rapport à une autre si sa constante de vitesse est supérieure à la constante de vitesse de l'autre étape. L'étape cinétiquement déterminante (ECD) est l'étape difficile, c'est-à-dire celle qui a la constante de vitesse la plus petite. Elle impose sa vitesse aux étapes ultérieures et par conséquent une étape suivante rapide peut voir sa vitesse devenir lente.

b. L'étape lente (2) est l'étape cinétiquement déterminante, elle impose sa vitesse à la réaction.

$$\text{Soit } v = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = v_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2](\text{H}_2).$$

$$\text{Or la constante d'équilibre est : } K^0 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$$

$$\Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = K^0[\text{NO}]^2$$

$$\text{donc } v = k_2 K^0 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

L'ordre global de la réaction est égal à 3.

c. L'équilibre (1) est rapidement établi, on a donc :

$$v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[N\text{O}]^2 = k_{-1}[N_2\text{O}_4]$$

$$\text{soit } \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[N_2\text{O}_4]}{[N\text{O}]^2} \Rightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = K^0$$

$$\text{soit : } v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [N\text{O}]^2 [H_2]$$

3. 1. Si la réaction $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ est un acte élémentaire, l'ordre partiel par rapport à N_2O_4 est égal à 1 et l'expression de sa vitesse est $v = k[\text{N}_2\text{O}_4]$. La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en N_2O_4 .

$$\text{On a } v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_4]$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = -k dt \text{ à intégrer}$$

$$\text{On trouve : } \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0} = -kt$$

$$\text{soit : } [\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{N}_2\text{O}_4]_0 e^{-kt}$$

2. a. Vitesse d'apparition de N_2O_4^+ :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4^+]}{dt} = v_2 - v_{-2} - v_1$$

L'entité N_2O_4^+ est un centre actif, appliquons-lui le principe de l'état quasi-stationnaire :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4^+]}{dt} = v_2 - v_{-2} - v_1 \approx 0$$

$$k_2[\text{N}_2\text{O}_4][M] - k_{-2}[\text{N}_2\text{O}_4^+][M] - k_1[\text{N}_2\text{O}_4^+] \approx 0$$

$$\text{soit } [\text{N}_2\text{O}_4^+] = \frac{k_2[\text{N}_2\text{O}_4][M]}{k_{-2}[M] + k_1}$$

b. Vitesse de réaction :

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

Conseil : il est préférable de travailler avec NO_2 qui n'intervient que dans l'étape (1) de constante de vitesse k_1 .

$$\text{soit } v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = v_1 = k_1[\text{N}_2\text{O}_4^+]$$

$$\text{avec } [\text{N}_2\text{O}_4^+] = \frac{k_2[\text{N}_2\text{O}_4][M]}{k_{-2}[M] + k_1}$$

$$\Rightarrow v = \frac{k_1 k_2 [\text{N}_2\text{O}_4][M]}{k_{-2}[M] + k_1}$$

ce qui est équivalent à $v = k[\text{N}_2\text{O}_4]$

$$\text{avec } k = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-2}[M] + k_1}$$

c. À faible pression, la concentration en molécule gazeuse M tend vers 0.

Le terme $k_{-2}[M] \ll k_1$, l'expression de la vitesse est :

$$v = k_2[M][\text{N}_2\text{O}_4]$$

La constante k tend vers k_0 , soit $k \rightarrow k_0 = k_2$.

L'ordre global de la réaction est égal à 2.

d. À haute pression, la concentration en molécule gazeuse M est élevée.

Le terme $k_{-2}[M] \gg k_1$, l'expression de la vitesse est :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-2}} [\text{N}_2\text{O}_4]$$

La constante k tend vers k_∞ , soit $k \rightarrow k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-2}}$.

L'ordre global de la réaction est égal à 1.

4. 1. a. Posons $P_{0(\text{SO}_2\text{Cl}_2)}$ la pression partielle initiale en SO_2Cl_2 .

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif SO_2Cl_2 soit

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = \frac{P_{0(\text{SO}_2\text{Cl}_2)}}{2}$$

On lit sur le graphe :

$P_{0(\text{SO}_2\text{Cl}_2)}$	$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = \frac{P_{0(\text{SO}_2\text{Cl}_2)}}{2}$	$t_{1/2} (\text{min})$
0,5	0,25	35
1,0	0,5	35
1,5	0,75	35
2	1	35

b. Le temps de demi-réaction est indépendant de la pression initiale en SO_2Cl_2 , on en déduit que l'ordre global de la réaction est égal à 1.

La vitesse de réaction est : $v = k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$

2. a. Ce mécanisme est un *mécanisme en chaîne* dans lequel on retrouve les étapes classiques :

- *l'initiation* = étape (1) qui correspond à la formation des porteurs de chaîne ;
- *la propagation* = étapes (2) et (3) qui donnent les produits de la réaction et dans lesquelles les porteurs de chaîne sont consommés puis régénérés ;
- *la terminaison* = étape (4) qui correspond à la recombinaison de deux porteurs de chaîne, stoppant ainsi la réaction.

b. AEQS appliquée aux intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 0 \quad (\alpha)$$

$$\frac{d[\text{Cl}^*]}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 = 0 \quad (\beta)$$

c. Expressions des concentrations en IR :
Si on additionne (α) et (β), on trouve :

$$2v_1 - 2v_4 = 0 \text{ soit } v_1 = v_4$$

$$\text{soit } k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = k_4[\text{SO}_2\text{Cl}][\text{Cl}^*] \quad (\gamma).$$

Si on soustrait (β) de (α), on trouve :

$$-2v_2 + 2v_3 = 0 \text{ soit } v_2 = v_3$$

$$\text{soit } k_2[\text{SO}_2\text{Cl}] = k_3[\text{Cl}^*][\text{SO}_2\text{Cl}_2] \quad (\delta).$$

Remarque : encore une fois en combinant les AEQS, on trouve des relations simples entre les vitesses, ce qui est plus facile à exploiter.

Établissons le rapport (γ)/(δ) :

$$\frac{k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{k_2[\text{SO}_2\text{Cl}]} = \frac{k_4[\text{SO}_2\text{Cl}][\text{Cl}^*]}{k_3[\text{Cl}^*][\text{SO}_2\text{Cl}_2]}$$

$$\text{soit } [\text{SO}_2\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}} [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

De l'expression de (γ), on en déduit :

$$[\text{Cl}^*] = \frac{k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{k_4[\text{SO}_2\text{Cl}]}$$

en remplaçant $[\text{SO}_2\text{Cl}]$ par l'expression trouvée ci-dessus, on obtient :

$$[\text{Cl}^*] = \frac{k_1}{k_4} \sqrt{\frac{k_2 k_3}{k_1 k_3}} \text{ soit } [\text{Cl}^*] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_4 k_3}}$$

d. Vitesse de réaction :

$$v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}.$$

Remarque : SO_2Cl_2 , ainsi que SO_2 et Cl_2 interviennent dans le même nombre d'actes élémentaires, cependant l'expression de la vitesse de disparition de SO_2Cl_2 fait intervenir un seul intermédiaire réactionnel, tandis que la vitesse de formation de SO_2 et Cl_2 en fait intervenir deux. Il est donc plus judicieux de travailler avec le réactif SO_2Cl_2 car la vitesse de réaction est obtenue plus rapidement.

$$\text{soit } v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = v_1 + v_3$$

$$\Rightarrow v = k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] + k_3[\text{Cl}^*][\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

$$\text{or } [\text{Cl}^*] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_4 k_3}}$$

$$\Rightarrow v = k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] + k_3 \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_4 k_3}} [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

$$\text{donc } v = \left(k_1 + \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} \right) [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

L'ordre de la réaction est égal à 1.

Remarque : la loi de vitesse déduite du mécanisme est conforme à la loi de vitesse expérimentale, le mécanisme proposé est validé expérimentalement. La cohérence entre la loi de vitesse expérimentale et celle déduite du mécanisme est indispensable pour confirmer un mécanisme mais elle n'est pas en général suffisante car on peut parfois proposer plusieurs mécanismes distincts conduisant aux mêmes ordres.

Dans le cas où les chaînes sont longues, on a $v_1 \ll v_3$. L'expression de la vitesse devient :

$$v = k_3 \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_4 k_3}} [\text{SO}_2\text{Cl}_2].$$

► 5 1. a. Un intermédiaire réactionnel est une espèce qui n'intervient pas dans l'équation de réaction, il se forme et est consommé au cours du mécanisme.

Par exemple $\cdot\text{O}^-$.

b. Principe de Bodenstein appliquée à $\cdot\text{O}^-$:

$$\frac{d[\cdot\text{O}^-]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0 \quad (\alpha)$$

$$k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2][\cdot\text{O}^-] - k_2[\text{O}_3][\cdot\text{O}^-] = 0 \quad (\alpha \text{ bis})$$

$$\text{Vitesse de la réaction : } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}.$$

D'après le mécanisme, on a :

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_2.$$

Or d'après (α), on a $v_1 - v_{-1} = v_2$

$$\text{donc } \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2v_2$$

$$\text{soit : } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_2$$

$$\Rightarrow v = k_2[\text{O}_3][\cdot\text{O}^-].$$

$$\text{D'après } (\alpha \text{ bis}), \text{ on a : } [\cdot\text{O}^-] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}$$

$$\text{soit : } v = k_2 k_1 \frac{[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}$$

c. Dans l'expression de la vitesse, la concentration en dioxygène se trouve au dénominateur. Par conséquent la vitesse va diminuer lorsque la concentration en O_2 (produit de la réaction) va augmenter. Le dioxygène est donc un inhibiteur de la réaction.

2. a. Dans un mécanisme en chaîne, on retrouve toujours les étapes suivantes :

- l'*initiation* : création d'intermédiaires réactionnels ;
- la *propagation* : elle conduit à partir des porteurs de chaînes aux produits principaux ; les porteurs de chaînes sont consommés et régénérés ;
- la *terminaison ou rupture* : recombinaison de porteurs de chaîne ce qui arrête la croissance des chaînes.

Parfois s'ajoute une ou des *étapes de transfert* si l'*initiation* ne conduit pas aux porteurs de chaîne.

- (1) est l'initiation.
 (2) et (3) sont les étapes de propagation.
 (4) est la terminaison.

Les porteurs de chaîne sont : ClO_2^* et ClO_3^* .

b. L'AEQS ne peut être appliquée à ClO^* car le mécanisme ne fait pas apparaître l'étape dans laquelle il est consommé.

c. Vitesse de décomposition de O_3 :

$$v_{\text{d}(\text{O}_3)} = - \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_1 + v_2 + v_3.$$

Appliquons l'AEQS aux porteurs de chaîne :

$$\frac{d[\text{ClO}_2^*]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 = 0 \quad (\beta)$$

$$\frac{d[\text{ClO}_3^*]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_4 = 0 \quad (\gamma).$$

Si on additionne (β) et (γ), on trouve : $v_1 = 2v_4$

soit $k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3] = 2k_4[\text{ClO}_3]^2 \quad (\delta)$

d'après (β), on a $v_2 = v_1 + v_3$

soit $- \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2v_1 + 2v_3$.

Dans le cas de chaînes longues, l'ozone est consommé plus vite par les étapes de propagation que par l'étape d'initiation, soit $v_1 \ll v_3$.

$$\text{donc } - \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2v_3$$

$$\Rightarrow - \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_3[\text{ClO}_3][\text{O}_3]$$

$$\text{d'après } (\delta), \text{ on a : } [\text{ClO}_3] = \sqrt{\frac{k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3]}{2k_4}}$$

$$\Rightarrow - \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_3 \sqrt{\frac{k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3]}{2k_4}} [\text{O}_3]$$

$$\text{soit } - \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_3]^{\frac{3}{2}}$$

d. La vitesse de disparition de O_3 est proportionnelle à $[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$, elle augmente avec la concentration en dichlore. Le dichlore joue le rôle de catalyseur dans la décomposition de l'ozone.

e. Longueur de chaîne :

$$\ell = \frac{\text{vitesse de décomposition de } \text{O}_3}{\text{vitesse d'initiation}}$$

Vitesse d'initiation : $v_1 = k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3]$

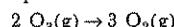
$$\Rightarrow \ell = \frac{k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_3]^{\frac{3}{2}}}{k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3]}$$

$$\text{soit } \ell = k_3 \frac{\sqrt{\frac{2}{k_4}} [\text{O}_3]^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{k_1} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}}$$

La longueur de chaîne diminue quand la concentration en dichlore augmente.

Remarque : la présence de dichlore augmente le nombre de chaînes mais celles-ci sont plus courtes.

f. Considérons l'équation de réaction :



$$\text{La vitesse de réaction est : } v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt}$$

$$\Rightarrow v = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_3]^{\frac{3}{2}}.$$

$$\text{Loi d'Arrhénius : } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}.$$

Dans l'expression de v , la constante de vitesse est :

$$k = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} k_3$$

$$\text{soit } \ln k = \ln \left(k_3 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$$

$$\Rightarrow \ln k = \ln k_3 + \frac{1}{2} \ln k_1 - \frac{1}{2} \ln k_4 - \frac{\ln 2}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_3}{dT} + \frac{1}{2} \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{1}{2} \frac{d \ln k_4}{dT}.$$

$$\text{Soit } E_A = E_{A3} + \frac{1}{2}(E_{A1} - E_{A4})$$

6. 1. Seules les radiations du *visible ou de l'ultraviolet* peuvent apporter l'énergie suffisante à la rupture des liaisons.

Remarque : par absorption d'un photon d'énergie $E = h \frac{c}{\lambda}$, il y aura rupture de la liaison A—B si E est au moins égale à l'énergie de liaison D_{A-B} qui est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calcul de la longueur d'onde de la radiation lumineuse permettant la rupture de la liaison H—H d'énergie $D_{\text{H}-\text{H}} = 430 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\text{La condition est : } E = h \frac{c}{\lambda} N_A \geq D_{\text{H}-\text{H}}$$

$$\text{soit } \lambda \leq h \frac{c}{D_{\text{H}-\text{H}}} \times N_A.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} h : \text{constante de Planck} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \\ c : \text{célérité de la lumière} = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \end{array} \right.$$

$$D_{\text{H}-\text{H}} : \text{énergie en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$N_A : \text{nombre d'Avogadro} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

A.N. :

$$\lambda \leq 6,62 \cdot 10^{-34} \times \frac{3 \cdot 10^8}{430 \cdot 10^3} \times 6,022 \cdot 10^{23} = 2,78 \cdot 10^{-7} \text{ m.}$$

$$\lambda \leq 278 \text{ nm.}$$

Remarque : cette longueur d'onde appartient au domaine de l'ultraviolet.

2. Les intermédiaires réactionnels sont : H^* , HO_2^* et HO^* .

3. Ce mécanisme est un mécanisme en chaîne ramifiée car dans l'étape (3), un centre actif en génère trois. Le facteur de multiplication (nombre de porteurs de chaîne formés à partir d'un porteur de chaîne) est de trois.

4. AEQS appliquée aux intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[\text{H}^*]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - v_5 = 0 \quad (\alpha)$$

$$\frac{d[\text{HO}_2^*]}{dt} = v_2 - v_3 = 0 \quad \text{soit } v_2 = v_3$$

$$\text{soit } k_2[\text{H}^*][\text{O}_2] = k_3[\text{HO}_2^*][\text{H}_2]$$

$$\frac{d[\text{HO}^*]}{dt} = 2v_3 - v_4 \approx 0 \quad \text{soit } 2v_3 = v_4$$

$$2k_3[\text{HO}_2^*][\text{H}_2] = k_4[\text{HO}^*][\text{H}_2].$$

On a donc l'égalité $2v_2 = 2v_3 = v_4$, l'expression (α) devient : $2v_1 + 2v_2 - v_5 = 0$

$$\Rightarrow 2k_1 \cdot I_0 + 2k_2[\text{H}^*][\text{O}_2] - k_5[\text{H}^*] = 0 \quad (\beta)$$

Vitesse de formation de H_2O :

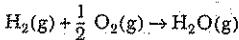
$$v_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = v_4 \quad \text{avec } 2v_2 = v_4$$

$$\Rightarrow v_f(\text{H}_2\text{O}) = 2v_2 = 2k_2[\text{H}^*][\text{O}_2]$$

$$\text{d'après } (\beta), \text{ on a } [\text{H}^*] = \frac{2k_1 \cdot I_0}{k_5 - 2k_2[\text{O}_2]}$$

$$\text{soit } v_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{4k_1 I_0 k_2 [\text{O}_2]}{k_5 - 2k_2 [\text{O}_2]}$$

5. Si on considère l'équation de réaction :



La vitesse de réaction est définie par :

$$v = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \quad \text{soit } v = \frac{4k_1 k_2 I_0 [\text{O}_2]}{k_5 - 2k_2 [\text{O}_2]}$$

Cette réaction n'admet pas d'ordre global car l'expression de la vitesse fait apparaître $[\text{O}_2]$ au dénominateur.

6. Pour de très faibles pressions en O_2 , on aura : $k_5 \gg 2k_2[\text{O}_2]$, l'expression de la vitesse devient :

$$v = 4 \frac{k_1 k_2 I_0 [\text{O}_2]}{k_5}$$

Dans ce cas la réaction admet un ordre égal à 1.

7. Quand $[\text{O}_2] \rightarrow \frac{k_5}{2k_2}$, le dénominateur tend vers 0 et par conséquent la vitesse de réaction $v \rightarrow \infty$. La réaction devient explosive.

7. 1. a. Pouvoir rotatoire initial α_0 :

$$\alpha_0 = [\alpha_S] \times \ell \times [S]_0$$

Conseil : attention aux unités ! lors de l'application de la loi de Biot, il est plus pratique d'adapter les unités de ℓ et des concentrations sur celles du pouvoir rotatoire spécifications donné. Il faut prendre ici ℓ en dm et les concentrations en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (concentrations massiques).

A.N. : $\alpha_0 = 70 \times 2 \times 171 \cdot 10^{-3}$

soit $\alpha_0 = 24^\circ$.

b. Pouvoir rotatoire infini α_∞ :

L'hydrolyse du saccharose est une réaction quasi-totale. D'après l'équation de réaction, la solution finale est un mélange équimolaire de fructose et de glucose de concentration $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\alpha_\infty = ([\alpha_F] \times [F] + [\alpha_G] \times [G]) \ell$$

à t_∞ les concentrations massiques sont :

$$[F] = [G] = 90 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\text{A.N. : } \alpha_\infty = (-90 \times 90 \cdot 10^{-3} + 50 \times 90 \cdot 10^{-3}) \ell$$

soit $\alpha_\infty = -7,2^\circ$.

On remarque qu'il y a changement de signe entre le pouvoir rotatoire initial et final, c'est pourquoi, lors de l'hydrolyse du saccharose, on parle d'inversion du saccharose.

c. Pouvoir rotatoire à $t > 0$:

À $t > 0$, on a un mélange de S, F et G.

$$\alpha_t = ([\alpha_S] \times [S] + [\alpha_F] \times [F] + [\alpha_G] \times [G]) \ell$$

à $t > 0$, les concentrations massiques sont :

$$\text{avec } [S] = (0,5 - x) 10^{-3} \times M_S \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$$

$$[F] = [G] = 10^{-3}x \times M_F \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$$

soit

$$\alpha_t = (70 \times (0,5 - x) 342 \cdot 10^{-3} + (-90 + 50) \times 180 \cdot 10^{-3}x) \ell$$

$$\alpha_t = 24 - 62,3x \quad \alpha_t \text{ en degré et } x \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2. Vitesse de réaction :

L'énoncé indique que l'ordre partiel par rapport à S vaut 1. Il y a dégénérescence par rapport à H_2O car l'eau joue le rôle de réactif et de solvant de la réaction.

$$\text{Soit } v = -\frac{d[S]}{dt} = k_{app}[S]$$

$$\text{avec } k_{app} = k[\text{H}_2\text{O}]^\beta$$

on a $\frac{d[S]}{[S]} = -k_{app} dt$ à intégrer

$$\text{soit } \ln \frac{[S]}{[S]_0} = -k_{app} t$$

$$\text{avec } \begin{cases} [S]_0 = 0,5 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ [S] = (0,5 - x) \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{cases}$$

$$\text{soit } \ln \left(1 - \frac{x}{0,5} \right) = -k_{app} t.$$

$$\text{Or } \alpha_t = 24 - 62,3x$$

$$\Rightarrow x = \frac{24 - \alpha_t}{62,3}$$

$$\text{donc } \ln \left(1 - \frac{24 - \alpha_t}{62,3 \times 0,5} \right) = -k_{app} t$$

$$\text{soit } \boxed{\ln(7,2 + \alpha_t) = \ln 31,2 - k_{app} t}$$

Pour déterminer la constante apparente, il suffit de tracer $\ln(7,2 + \alpha_t) = f(t)$. Le coefficient directeur est égal à $-k_{app}$.

3. On pose $v = k_0[H_3O^+]^n[S]$

or on a défini $v = k_{app}[S]$

soit $k_{app} = k_0[H_3O^+]^n$.

Temps de demi-réaction : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$

$$\text{soit } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_0[H_3O^+]^n}$$

$$\Rightarrow \log(t_{1/2}) = \log\left(\frac{\ln 2}{k_0[H_3O^+]^n}\right)$$

$$\Rightarrow \log(t_{1/2}) = \log\left(\frac{\ln 2}{k_0}\right) - n \log[H_3O^+]$$

avec $\text{pH} = -\log[H_3O^+]$

$$\text{soit } \boxed{\log(t_{1/2}) = \log\left(\frac{\ln 2}{k_0}\right) + n \text{pH}}$$

Il suffit de tracer $\log t_{1/2} = f(\text{pH})$, le coefficient directeur est égal à n .

Par régression linéaire, on trouve :

$\left\{ \begin{array}{l} \text{coefficient de détermination } r^2 = 0,9999 \\ \text{coefficient directeur} = 1 \\ \text{ordonnée à l'origine} = 1 \end{array} \right.$

L'ordre partiel n par rapport aux ions oxonium est égal à 1 ; l'expression de la vitesse est :

$$v = k_0[H_3O^+][S].$$

4. a. L'intermédiaire réactionnel SH^+ est formé par une étape rapide (1) et consommé par l'étape (2) lente, on ne peut pas lui appliquer l'AEQS.

Remarque : si on applique l'AEQS à SH^+ , on arrive à une contradiction :

$$\frac{d[\text{SH}^+]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \approx 0$$

or l'équilibre (1) est rapide, soit $v_1 = v_{-1}$ ce qui amène à $v_2 = 0$.

Or v_2 est la vitesse de formation des produits G et F, il est donc absurde de trouver $v_2 = 0$.

b. La constante d'équilibre : $K^0 = \frac{[\text{SH}^+]}{[S][H_3O^+]}$

Remarque : dans l'expression de K^0 n'intervient pas le solvant H_2O comme vous l'avez vu en terminale lors de l'écriture des constantes d'acidité K_A .

La justification sera donnée dans le chapitre 4 (équilibres chimiques) et nous verrons que l'écriture exacte de la constante d'équilibre est :

$K^0 = \frac{[\text{SH}^+][C^0]}{[S][H_3O^+]}$ dans laquelle C^0 est une concentration de référence ($C^0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) afin de rendre K^0 sans dimension.

c. La vitesse de réaction est imposée par l'étape (2) cinétiquement déterminante.

Soit $v = \frac{d[F]}{dt} = \frac{d[G]}{dt} = v_2 = k_2[\text{SH}^+]$

avec $[\text{SH}^+] = K^0[S][H_3O^+]$

soit $\boxed{v = k_2 K^0 [S][H_3O^+]}$

Cette expression est équivalente à la loi de vitesse expérimentale $v = k_0[H_3O^+][S]$, il suffit de poser : $k_0 = K^0 k_2$.



Équilibres chimiques

Lors d'une transformation chimique le système passe d'un état initial à un état final où il peut y avoir coexistence des réactifs et des produits en proportions constantes. Cet état est alors un état d'**équilibre chimique**.

L'équilibre est **dynamique** : bien que les quantités de matière des différentes espèces restent constantes au cours du temps, à l'échelle microscopique les entités réagissent, toute transformation mettant en jeu les réactifs étant compensée par la transformation inverse mettant en jeu les produits.

1 Loi d'action des masses

1.1. Activité d'une espèce chimique

Remarque

La somme des fractions molaires de tous les gaz constituant le mélange gazeux est égale à 1 :

$$\sum x_{A_i} = 1.$$

On a donc

$$\sum P_{A_i} = \sum x_{A_i} P = P.$$

On associe à toute espèce chimique une activité a , grandeur sans dimension dont l'expression dépend de la nature et de l'état physique de l'espèce considérée.

– pour un constituant A_i en phase gazeuse assimilable à un gaz parfait : $a_{A_i} = \frac{P_{A_i}}{P^0}$ avec P_{A_i} la pression partielle de A_i exprimée en bar et $P^0 = 1$ bar (pression de référence).

$P_{A_i} = x_{A_i} P$ avec P la pression totale et x_{A_i} la fraction molaire vérifiant $x_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{n_t(g)}$ avec n_{A_i} la quantité de matière de A_i et $n_t(g)$ la quantité de matière totale de gaz.

Remarque

Si les gaz ne sont pas parfaits ou les solutions non diluées, l'expression des activités fait apparaître un terme correctif (cours de seconde année).

- Pour un constituant A_i en phase condensée (solide ou liquide) pur : $a_{A_i} = 1$.
- Pour une solution diluée : si le constituant A_i joue le rôle de solvant $a_{A_i} = 1$, si le constituant A_i est un soluté $a_{A_i} = \frac{[A_i]}{C^0}$ avec $[A_i]$ concentration de A_i exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (concentration de référence).

1.2. Quotient de réaction Q_r

Le quotient de réaction Q_r est une grandeur sans dimension qui caractérise un système chimique en réaction dans un état donné. Sa valeur au cours de la réaction nous renseigne sur l'évolution du système considéré. Son expression dépend de l'équation de réaction.

Remarque

Le quotient de réaction varie avec l'avancement de la réaction.

Soit un système en réaction chimique d'équation $0 = \sum_i v_i A_i$. Le quotient de réaction est défini par la relation :

$$Q_r = \prod_i (a_{A_i})^{v_i}$$

1.3. Constante d'équilibre

1.3.1. Loi d'action des masses ou relation de Guldberg et Waage

À l'état d'équilibre, le quotient de réaction noté $Q_{r, eq}$ prend une valeur indépendante de la composition initiale. Cette valeur notée $K_{(T)}^0$ est appelée **constante d'équilibre** : $Q_{r, eq} = \prod_i (a_{A_i, eq})^{v_i} = K_{(T)}^0$.

La constante d'équilibre ne dépend que de la température, T et de l'écriture de l'équation de réaction.

La connaissance de la composition initiale du système en réaction et de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction permet de déterminer l'état d'équilibre du système.

En général, une réaction de forte constante d'équilibre est favorable au(x) produit(s) ; elle pourra être considérée comme quantitative (consommation quasi complète du réactif limitant) pour $K_{(T)}^0 > 10^4$. Inversement, une réaction de faible constante est généralement favorable au(x) réactif(s) ; elle pourra être considérée comme nulle pour $K_{(T)}^0 < 10^{-4}$.

1.3.2. Critère d'évolution

Soit un système susceptible d'évoluer selon la réaction d'équation $0 = \sum_i v_i A_i$. La comparaison du quotient de réaction et de la constante d'équilibre permet de connaître le sens d'évolution spontanée du système.

– Si le quotient de réaction est inférieur à la constante d'équilibre, le système évolue dans le sens direct de l'écriture de l'équation de réaction :

$$Q_r < K_{(T)}^0 \Rightarrow \text{évolution dans le sens direct.}$$

- Si le quotient de réaction est supérieur à la constante d'équilibre, le système évolue dans le sens indirect de l'écriture de l'équation de réaction :

$Q_r > K_{(T)}^0 \Rightarrow$ évolution dans le sens indirect (inverse).

- Si le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre, le système est à l'équilibre, il n'y a pas d'évolution :

$Q_r = K_{(T)}^0 \Rightarrow$ équilibre chimique.

► De manière générale, le système évolue de façon à ce que le quotient de réaction Q_r se rapproche de la valeur de $K_{(T)}^0$.

2 Équilibres en solution aqueuse

2.1. L'eau solvant

2.1.1. La molécule d'eau

La molécule d'eau est une molécule coudée : $\overrightarrow{\text{HOH}} = 104,5^\circ$. L'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène : les liaisons OH sont polarisées.

► La molécule d'eau est polaire : son moment dipolaire vaut $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$ à 20°C (valeur élevée).

2.1.2. Le corps pur eau à l'état liquide

Remarque

La loi de Coulomb dans un milieu matériel s'écrit :

$$|\vec{F}| = \frac{|q q'|}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r^2}$$

avec q et q' les charges interagissant, ϵ_r la permittivité du vide et r la distance entre les deux charges.

L'eau liquide possède une permittivité diélectrique ϵ_r particulièrement élevée : $\epsilon_r = 80$ à 20°C : la force électrostatique entre un anion et un cation est environ 80 fois plus faible dans l'eau que dans le vide.

► L'eau est un liquide possédant une forte cohésion : les interactions entre les molécules sont importantes à cause de leur polarité mais surtout à cause de leur aptitude à créer entre elles des liaisons particulières appelées liaisons hydrogène. On dit que l'eau est un solvant protique.

L'eau est très légèrement conductrice à cause de la présence de H_3O^+ et HO^- .

2.1.3. Le solvant eau

On appelle **solution aqueuse**, une solution obtenue en dissolvant dans l'eau liquide (**solvant**) diverses espèces chimiques (**soluté**).

Une espèce est soluble dans un solvant si les interactions solvant-solvant, soluté-soluté et solvant-soluté sont du même ordre de grandeur. L'eau est un solvant polaire capable de former des liaisons hydrogène, donc elle solubilise mieux les espèces polaires capables de former des liaisons hydrogène.

L'eau a un effet **ionisant** : la molécule d'eau a un fort moment dipolaire, elle crée à son voisinage un champ suffisamment fort pour ioniser des molécules très polaires telles que HCl .

L'eau a un effet dispersant (dissociant) : du fait de sa forte permittivité diélectrique, l'eau écrante les interactions entre les espèces chargées, les cations et les anions se séparent. L'eau a un effet hydratant : les molécules d'eau « entourent » le soluté pour développer des interactions avec lui (interactions ion-dipôle ou dipôle-dipôle).

2.2. Différentes familles d'équilibres

L'eau est un solvant très présent en chimie. Quatre types d'équilibres vont être étudiés dans les chapitres suivants : équilibres acido-basiques, de complexation, de précipitation et d'oxydo-réduction.

Avant la colle

Tester ses connaissances

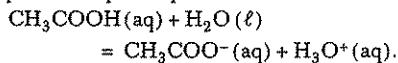
➤ Corrigés p. 111

Choisir la ou les bonne(s) réponse(s).

- 1 Un gaz parfait à la pression partielle de 5 000 Pa a une activité égale à 5 000.

- a. Vrai.
 b. Faux.

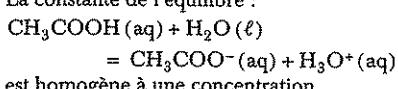
- 2 On introduit 0,01 mol d'acide acétique dans un 1 litre d'eau. La réaction susceptible de se produire a pour équation :



La constante d'équilibre est égale à 0.

- a. Vrai.
 b. Faux.

- 3 La constante de l'équilibre :



- a. Vrai.
 b. Faux.

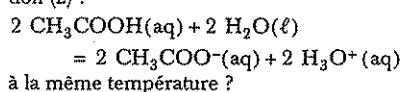
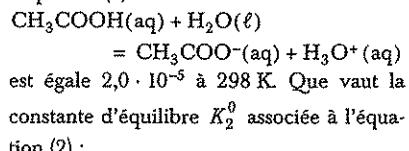
- 4 Soit un système à l'équilibre. Si la température est modifiée, le système est susceptible d'évoluer.

- a. Vrai.
 b. Faux.

- 5 Une constante d'équilibre dépend de la composition initiale du système.

- a. Vrai.
 b. Faux.

- 6 La constante d'équilibre K_1^0 associée à l'équation (1) :



- a. $2,0 \cdot 10^{-5}$
 b. $4,0 \cdot 10^{-10}$
 c. $4,0 \cdot 10^{-5}$

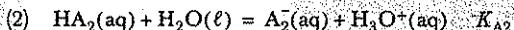
Savoir appliquer le cours

> Corrigés p. 111

- 1** Soit une solution aqueuse composée d'ions plomb (II) à la concentration $[Pb^{2+}]_{eq} = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, d'ions chlorure et d'une mole de chlorure de plomb $PbCl_2(s)$ en suspension. Le système est à l'équilibre à 298 K.
Calculer la concentration en ions chlorure sachant que l'équilibre impliqué d'équation $PbCl_2(s) = Pb^{2+}(aq) + 2 Cl^-(aq)$ a une constante d'équilibre égale à $2,51 \cdot 10^{-5}$ à 298 K.
- 2** Soit l'oxydation du métal cuivre par une solution d'acide nitrique selon la réaction d'équation :
- $$3 \text{ Cu}(s) + 8 \text{ H}_3\text{O}^+(aq) + 2 \text{ NO}_3^-(aq) \\ = 3 \text{ Cu}^{2+}(aq) + 2 \text{ NO}(g) + 12 \text{ H}_2\text{O}(l).$$
- La constante d'équilibre vaut $K^0 = 10^{62}$ à 298 K.
À un instant $t > 0$ on a : $n_{\text{Cu}} = 0,1 \text{ mol}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 0,020 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $[\text{NO}_3^-] = 0,050 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $P_{\text{NO}} = 10 \text{ kPa}$.
1. Calculer le quotient de réaction à l'instant considéré.
- 2.** En déduire le sens d'évolution spontanée du système.
- 3.** Comment peut-on qualifier la réaction d'oxydation du cuivre par l'acide nitrique ?
- 3** Soit l'équilibre acido-basique d'équation
- $$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{HO}^-(aq) \\ = \text{CH}_3\text{COO}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$$
- de constante $K^0 = 2,00 \cdot 10^9$ à 298 K.
On considère une solution aqueuse constituée initialement d'ions acétate à la concentration $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- 1.** Calculer le quotient de réaction à l'instant initial.
- 2.** En déduire le sens d'évolution spontanée du système.
- 3.** La réaction sera-t-elle avancée ?
- 4** Un barbotage continu de dioxyde de carbone $\text{CO}_2(g)$, sous la pression constante $P_{\text{CO}_2} = P^0$, est assuré dans une solution S. La réaction, d'équation $\text{CO}_2(g) = \text{CO}_2(aq)$ de constante thermodynamique $K^0 = 3,5 \cdot 10^{-2}$ à 298 K, est mise en jeu et un équilibre s'établit. Calculer $[\text{CO}_2(aq)]_{eq}$.

Évolution d'un système chimique – Quotient de réaction et constante d'équilibre

Considérons deux acides faibles HA_1 et HA_2 susceptibles de libérer dans l'eau un proton selon les équations de réaction :



$K_{\text{A}1}$ et $K_{\text{A}2}$ sont respectivement les constantes d'équilibre des équations (1) et (2).

- 1 Donner l'expression littérale des constantes d'équilibre $K_{\text{A}1}$ et $K_{\text{A}2}$ en fonction des activités puis des concentrations.
- 2 On souhaite étudier le comportement en solution aqueuse de l'acide HA_1 , en présence de la base A_2^- .
L'équation de réaction est : (3) $\text{HA}_1(\text{aq}) + \text{A}_2^-(\text{aq}) = \text{A}_1^-(\text{aq}) + \text{HA}_2(\text{aq})$
Posons $K_{(T)}^0$ la constante d'équilibre de cette réaction.
- Que signifie le T dans l'écriture $K_{(T)}^0$?
 - Donner l'expression littérale de $K_{(T)}^0$ et trouver la relation entre $K_{(T)}^0$, $K_{\text{A}1}$ et $K_{\text{A}2}$.
 - On mélange un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse contenant HA_1 à la concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse contenant A_2^- à la concentration $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Indiquer comment évolue à 25°C le système chimique.
 - À partir du mélange initial donné à la question précédente, trouver la composition de la solution à l'équilibre pour les trois cas suivants :
 - 1^{er} cas : $K_{\text{A}1} = 10^{-6}$ et $K_{\text{A}2} = 10^{-5}$ à $\theta = 25^\circ\text{C}$.
 - 2^e cas : $K_{\text{A}1} = 10^{-3}$ et $K_{\text{A}2} = 10^{-9}$ à $\theta = 25^\circ\text{C}$.
 - 3^e cas : $K_{\text{A}1} = 10^{-7}$ et $K_{\text{A}2} = 10^{-2}$ à $\theta = 25^\circ\text{C}$.

réolution méthodique

➤ 1

• **L'équilibre chimique** : à l'équilibre, à condition que tous les constituants de la réaction soient présents, la composition finale vérifie la relation donnée pour $K_{(T)}^0$ (loi d'action des masses). La valeur de $K_{(T)}^0$ est indépendante de la composition du système à l'état initial, en revanche la composition à l'équilibre trouvée à partir de $K_{(T)}^0$ dépend de la composition initiale (tableau d'avancement).

Si une réaction a pour constante d'équilibre $K_{(T)}^0$ dans le sens direct alors la constante d'équilibre dans le sens indirect sera égale à $\frac{1}{K_{(T)}^0}$.

Si une réaction (R) résulte de la combinaison de plusieurs réactions (R_i) c'est-à-dire $(R) = \sum_i \lambda_i (R_i)$

alors la constante d'équilibre de la réaction (R) vérifie la relation $K_{(R)}^0 = \prod_i (\lambda_i K_{(R_i)})^{\lambda_i}$

Prenons l'exemple d'une réaction (3) résultante de la combinaison de deux autres réactions (1) et (2), la constante d'équilibre K_3^0 peut être calculée rapidement à partir des deux autres constantes d'équilibre :

- si la réaction (3) est la somme des deux réactions (1) et (2) prises toutes les deux dans le sens direct, c'est-à-dire (3) = (1) + (2), on aura $K_3^0 = K_1^0 K_2^0$;

- si la réaction (3) est la somme de la réaction (1) prise dans le sens direct et (2) prise dans le sens indirect, c'est-à-dire si (3) = (1) - (2), on aura $K_3^0 = K_1^0 (K_2^0)^{-1} = \frac{K_1^0}{K_2^0}$.

Tableau d'avancement : selon les cas, il fera apparaître soit les quantités de matière (tableau d'avancement dit molaire) soit les concentrations (tableau d'avancement dit volumique).

• **Quantité de matière du constituant A_i** : $n_{A_i} = n_{A_i(0)} + v_i \xi$

avec $\left\{ \begin{array}{l} n_{A_i(0)} = \text{quantité de matière initiale de } A_i \text{ à } t = 0 \text{ (mol)} \\ n_{A_i} = \text{quantité de matière de } A_i \text{ à } t > 0 \text{ (mol)} \end{array} \right.$

$v_i = \text{nombre stœchiométrique algébrique de } A_i$
($v_i < 0$ si A_i est un réactif et $v_i > 0$ si A_i est un produit)

$\xi = \text{avancement molaire (mol)}$

• **Concentration du constituant A_i** : $C_{A_i} = C_{A_i(0)} + v_i x$

avec $\left\{ \begin{array}{l} C_{A_i(0)} = \text{concentration initiale (apportée) en } A_i \text{ à } t = 0 \\ C_{A_i} = \text{concentration en } A_i \text{ à } t > 0 \end{array} \right.$

$x = \text{avancement volumique (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \quad x = \frac{\xi}{V} \quad \text{avec } V = \text{volume du système.}$

Remarque : à l'équilibre, les avancements molaire et volumique seront notés $\xi_{\text{éq}}$ et $x_{\text{éq}}$.

• Constante d'équilibre de la réaction (1) : $K_{A1} = \frac{(a_{A_1^- \text{ éq}})(a_{H_3O^+ \text{ éq}})}{(a_{HA_1 \text{ éq}})(a_{H_2O})}$.

Les espèces HA_1 , A_1^- et H_3O^+ sont des solutés (espèces en solution), leur activité vérifie la relation :

$$a_{A_1^- \text{ éq}} = \frac{[A_1^-]_{\text{éq}}}{C^0} \text{ avec } [A_i]_{\text{éq}} = \text{concentration à l'équilibre en soluté } A_i \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{).}$$

L'eau étant le solvant, on a $a_{H_2O} = 1$.

$$\text{Soit : } K_{A1} = \frac{\left(\frac{[A_1^-]_{\text{éq}}}{C^0}\right)\left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C^0}\right)}{\left(\frac{[HA_1]_{\text{éq}}}{C^0}\right)} \Rightarrow K_{A1} = \frac{[A_1^-]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA_1]_{\text{éq}} C^0}$$

• Constante d'équilibre de la réaction (2) : de la même façon, on trouve :

$$K_{A2} = \frac{[A_2^-]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA_2]_{\text{éq}} C^0}$$

Chimie MPSI, PTSI, PCSI 2^e période option PSI

Savoir répondre aux exercices

2

• **Le quotient de réaction (quotient réactionnel) Q_r** : c'est une grandeur instantanée qui peut être définie à tout instant t de la transformation chimique.

– À l'instant initial, le quotient de réaction sera noté $Q_{r,0}$ et tiendra compte des activités initiales $a_{A_i,0}$ des constituants A_i .

– À l'équilibre, le quotient de réaction sera noté $Q_{r,\text{eq}}$ et tiendra compte des activités à l'équilibre $a_{A_i,\text{eq}}$ des constituants A_i .

• **Sens d'évolution d'une transformation chimique** :

Le calcul du quotient de réaction Q_R nous permet de prévoir le sens d'évolution de la réaction.

Le système évolue toujours de façon à ce que le quotient de réaction Q_r se rapproche de la valeur de $K_{(T)}^0$.

À l'équilibre, on a $Q_r = Q_{r,\text{eq}} = K_{(T)}^0$ à condition que tous les constituants participants à l'équilibre soient présents.

Si initialement le mélange réactionnel est constitué uniquement des réactifs, on aura $Q_{r,0} = 0$ soit $Q_{r,0} < K_{(T)}^0$ et par conséquent la réaction ne peut évoluer que dans le sens direct, c'est-à-dire vers la formation des produits.

• **Influence de la valeur de $K_{(T)}^0$ dans le cas où la réaction a lieu dans le sens direct** : la valeur de $K_{(T)}^0$ nous permet de faire des hypothèses sur l'avancement de la réaction à l'équilibre.

– Si $K_{(T)}^0 \gg 1$ (on prendra en général la valeur arbitraire $K_{(T)}^0 \geq 10^4$ parfois 10^3), on fait l'hypothèse que la réaction est quantitative (quasi-totale, c'est-à-dire consommation totale du réactif limitant). Ceci n'est qu'une hypothèse qu'il faudra toujours *a posteriori* vérifier.

– Si $K_{(T)}^0 \ll 1$ (on prendra en général la valeur arbitraire $K_{(T)}^0 \leq 10^{-4}$ parfois 10^{-3}), on fait l'hypothèse que la réaction est peu avancée (limitée, quasi nulle), c'est-à-dire que l'avancement à l'équilibre est négligeable devant les concentrations apportées (à condition de ne pas avoir un excès d'un des réactifs). De même, ceci n'est qu'une hypothèse qu'il faudra toujours *a posteriori* vérifier.

a. En toute rigueur une constante d'équilibre doit se noter $K_{(T)}^0$ de façon à préciser que sa valeur est fonction **uniquement** de la température T .

b. Constante d'équilibre de la réaction (3) : $K_{(T)}^0 = \frac{[\text{A}_1^-]_{\text{eq}} [\text{HA}_2]_{\text{eq}}}{[\text{HA}_1]_{\text{eq}} [\text{A}_2^-]_{\text{eq}}}$

Si on multiplie le numérateur et le dénominateur par $[\text{H}_3\text{O}^+]$, on voit apparaître l'expression de $K_{\text{A}1}$ et $K_{\text{A}2}$.

$$K_{(T)}^0 = \frac{[\text{A}_1^-]_{\text{eq}} [\text{HA}_2]_{\text{eq}}}{[\text{HA}_1]_{\text{eq}} [\text{A}_2^-]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \Rightarrow K_{(T)}^0 = \frac{K_{\text{A}1}}{K_{\text{A}2}}$$

Ce résultat peut facilement être retrouvé en remarquant que la réaction (3) n'est autre que la réaction (1) combinée avec la réaction (2) prise dans le sens indirect (inverse). C'est-à-dire $(3) = (1) - (2)$.

c. Calcul des concentrations initiales (concentrations apportées) :

$$[\text{HA}_1]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{A}_2^-]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Sens d'évolution de la réaction : il faut comparer le quotient réactionnel initial $Q_{r,0}$ à la valeur de $K_{(T)}^0$.

Le quotient réactionnel initial vérifie la relation : $Q_{r,0} = \prod_i (a_{A_i,0})^{v_i}$.

Tous les constituants A_i étant des solutés, on a : $a_{A_i,0} = \frac{[A_i]_0}{C^0}$ soit $Q_{r,0} = \frac{[A_1]_0 [HA_2]_0}{[HA_1]_0 [A_2^-]_0}$.

Or le mélange initial n'est constitué que des réactifs HA_1 et A_2^- , on a donc $[A_1]_0 = [HA_2]_0 = 0$ soit $Q_{r,0} = 0$.

Par conséquent, on a $Q_{r,0} = 0 < K_{(T)}^0 \Rightarrow$ la réaction ne peut évoluer que dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de formation des produits A_1^- et HA_2 .

d. 1^{er} cas : $K_{A1} = 10^{-6}$ et $K_{A2} = 10^{-5}$ à $\theta = 25^\circ\text{C}$.

Calcul de la constante d'équilibre : $K_{(T)}^0 = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{-1}$.

Composition de la solution à l'équilibre : elle est donnée par la constante à l'équilibre.

Tableau d'avancement volumique en mol · L⁻¹ :

HA_1	+	A_2^-	=	A_1^-	+	HA_2	$K_{(T)}^0 = 10^{-1}$
E.I.	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$					
E.E.	$5 \cdot 10^{-3} - x_{\text{éq}}$	$5 \cdot 10^{-3} - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$			

On cherche la composition de la solution à l'équilibre, autrement dit il faut calculer l'avancement volumique $x_{\text{éq}}$ à l'aide de la constante d'équilibre $K_{(T)}^0$.

On a à l'équilibre : $K_{(T)}^0 = \frac{[A_1^-]_{\text{éq}} [HA_2]_{\text{éq}}}{[HA_1]_{\text{éq}} [A_2^-]_{\text{éq}}} \Rightarrow K_{(T)}^0 = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(5 \cdot 10^{-3} - x_{\text{éq}})^2}$

soit $(1 - K_{(T)}^0)x_{\text{éq}}^2 + 10^{-2}K_{(T)}^0x_{\text{éq}} - 2,5 \cdot 10^{-5}K_{(T)}^0 = 0$ avec $K_{(T)}^0 = 10^{-1}$

$\Rightarrow 0,9x_{\text{éq}}^2 + 10^{-3}x_{\text{éq}} - 2,5 \cdot 10^{-6} = 0$ il faut résoudre une équation du second degré en $x_{\text{éq}}$.

Les solutions sont : $x_{\text{éq}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $x_{\text{éq}} = -2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; cette seconde solution est à rejeter, l'avancement doit être positif car la réaction évolue dans le sens direct.

• Composition de la solution à l'équilibre :

$$[HA_1]_{\text{éq}} = [A_2^-]_{\text{éq}} = 5 \cdot 10^{-3} - x_{\text{éq}} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[A_1^-]_{\text{éq}} = [HA_2]_{\text{éq}} = x_{\text{éq}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

• 2^e cas : $K_{A1} = 10^{-3}$ et $K_{A2} = 10^{-9}$ à $\theta = 25^\circ\text{C}$ soit $K_{(T)}^0 = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^6$.

Dans ce cas on a $K_{(T)}^0 \gg 1$, nous allons faire une hypothèse sur l'avancement de la réaction afin d'éviter de résoudre une équation du second degré comme cela a été fait dans le premier cas. On dit que la réaction est quantitative, les réactifs (introduits en quantité stoechiométrique) sont consommés de façon quasi-totale. Leur concentration à l'équilibre est très petite, on la note $\varepsilon \approx 0$. L'avancement final (à l'équilibre) est quasiment égal à l'avancement maximal soit $x_{\text{éq}} \approx x_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ceci nous permet d'établir un tableau d'avancement « simplifié ».

Tableau d'avancement :

HA_1	+	A_2^-	=	A_1^-	+	HA_2	$K_{(T)}^0 = 10^6$
E.I.	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$					réaction supposée quantitative
$\varepsilon \approx 0$	$\varepsilon \approx 0$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$				

Comment résoudre les exercices

Attention ! il ne faut pas dire que la concentration en réactifs est nulle, sinon mathématiquement la constante d'équilibre est indéterminée.

$$\text{À l'équilibre, on a : } K_{(T)}^0 = \frac{(5 \cdot 10^{-3})^2}{\varepsilon^2} \text{ soit } \varepsilon = \sqrt{\frac{(5 \cdot 10^{-3})^2}{K_{(T)}^0}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a trouvé à l'équilibre que la concentration en réactifs est négligeable devant leur concentration apportée, c'est-à-dire $\varepsilon \ll 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'hypothèse est vérifiée, la réaction est bien quantitative.

- Composition de la solution à l'équilibre : $[\text{HA}_1]_{\text{éq}} = [\text{A}_1^-]_{\text{éq}} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{A}_1^-]_{\text{éq}} = [\text{HA}_2]_{\text{éq}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 3^e cas : $K_{\text{A}1} = 10^{-7}$ et $K_{\text{A}2} = 10^{-2}$ soit $K_{(T)}^0 = \frac{K_{\text{A}1}}{K_{\text{A}2}} = 10^{-5}$.

Cette fois, on a $K_{(T)}^0 \ll 1$, faisons l'hypothèse que la réaction est peu avancée, c'est-à-dire que l'avancement de la réaction à l'équilibre est négligeable devant les concentrations apportées soit $x_{\text{éq}} \ll 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tableau d'avancement :

HA_1	+	A_1^-	=	$\text{A}_1^- + \text{HA}_2$	$K_{(T)}^0 = 10^{-5}$
E.I.	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$			réaction supposée
E.E.	$5 \cdot 10^{-3} - x_{\text{éq}} \approx 5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3} - x_{\text{éq}} \approx 5 \cdot 10^{-3}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	peu avancée

$$\text{On a à l'équilibre : } K_{(T)}^0 = \frac{[\text{A}_1^-]_{\text{éq}} [\text{HA}_2]_{\text{éq}}}{[\text{HA}_1]_{\text{éq}} [\text{A}_1^-]_{\text{éq}}} \Rightarrow K_{(T)}^0 = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(5 \cdot 10^{-3})^2}$$

$$\text{Soit } x_{\text{éq}} = \sqrt{(5 \cdot 10^{-3})^2 K_{(T)}^0} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'hypothèse $x_{\text{éq}} \ll 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est vérifiée, la réaction est peu avancée.

- Composition de la solution à l'équilibre : $[\text{HA}_1]_{\text{éq}} = [\text{A}_1^-]_{\text{éq}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{A}_1^-]_{\text{éq}} = [\text{HA}_2]_{\text{éq}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

en conclusion

Il faut savoir...

- trouver l'expression littérale de la constante d'équilibre $K_{(T)}^0$ et la calculer éventuellement à partir d'autres constantes d'équilibres données dans l'énoncé ;
- trouver le sens d'évolution d'un équilibre en comparant la valeur du quotient de réaction Q à la constante d'équilibre $K_{(T)}^0$;
- dresser un tableau d'avancement et faire les éventuelles hypothèses simplificatrices en considérant la valeur de $K_{(T)}^0$ (réaction peu avancée ou réaction quasi-totale) ;
- trouver la composition du système chimique à l'équilibre à partir des quantités de matière (ou des concentrations) initiales et de la constante d'équilibre $K_{(T)}^0$;
- vérifier les éventuelles hypothèses faites sur l'avancement de la réaction.



10 min

Corrigé p. 112

Étude de la dissolution d'un solide

On va s'intéresser à la dissolution de la silice pure amorphe $\text{SiO}_2(\text{s})$ à 25 °C. La solubilité de cette silice dans l'eau est caractérisée par l'équilibre suivant où l'on retrouve alors la forme dissoute H_4SiO_4 de la silice : $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$

$$K_{(T)}^0 = 10^{-2,7} \text{ (à 25 °C).}$$

- Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre $K_{(T)}^0$ en fonction des activités puis remplacer les activités par leurs expressions.
- Calculer, à l'équilibre, la concentration en H_4SiO_4 à 25 °C.
- En déduire la masse maximale de silice pure amorphe que l'on peut dissoudre dans un volume de 1 L d'eau pure sachant que la masse molaire de SiO_2 est égale à 60 g · mol⁻¹.



15 min

Corrigé p. 112

Étude d'équilibres redox

- Les ions étain (II) réagissent avec les ions fer (III) selon l'équation de réaction :



La constante d'équilibre est égale à $10^{20,7}$ à 298 K. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre pour les deux mélanges suivants à 298 K.

- On mélange un volume $V_1 = 15,0 \text{ mL}$ d'ions Sn^{2+} (solution de chlorure d'étain (II)) à la concentration $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 15,0 \text{ mL}$ d'ions Fe^{3+} (solution de chlorure de fer (III)) à la concentration $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- On mélange un volume $V_1 = 15,0 \text{ mL}$ d'ions Sn^{2+} à la concentration $C_1 = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 15,0 \text{ mL}$ d'ions Fe^{3+} à la concentration $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- On plonge une lame d'argent dans une solution de sulfate de fer (III) à la concentration $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'équilibre suivant s'établit :



La constante d'équilibre est égale à $10^{-0,5}$ à 298 K. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre à 298 K.

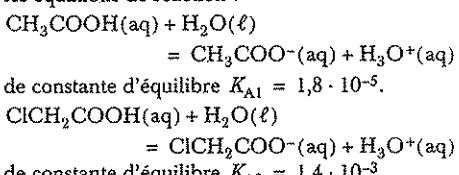


15 min

Corrigé p. 113

Comparaison de l'ionisation de deux acides faibles – Influence de la dilution sur un équilibre

L'acide acétique CH_3COOH et l'acide chloroacétique ClCH_2COOH se dissocient dans l'eau selon les équations de réaction :



On souhaite comparer le coefficient de dissociation α de ces deux acides faibles. On rappelle que le coefficient de dissociation est égal au rapport de la quantité de matière d'acide dissocié sur la quantité de matière d'acide initial.

- Calculer le coefficient de dissociation α des deux acides pris à une concentration initiale égale à $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Calculer α pour l'acide acétique pris à une concentration initiale $C_0 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- À partir des résultats des questions précédentes, répondre aux deux questions suivantes :
 - Quelle précaution faut-il prendre lorsqu'on souhaite comparer la dissociation de deux acides dans l'eau en tenant compte uniquement de la valeur de la constante K_A ?
 - Quelle est l'influence de la dilution sur la dissociation d'un acide faible dans l'eau.

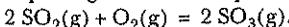


15 min

Corrigé p. 113

Équilibre en phase gazeuse

Le dioxyde de soufre s'oxyde en présence de dioxygène en trioxyde de soufre selon la réaction suivante en phase gazeuse à la température T :



On mélange SO_2 et O_2 en proportions stoechiométriques dans un réacteur. La pression totale est maintenue constante et égale à 1 bar. À l'équilibre, la fraction molaire de SO_3 dans le mélange gazeux est égale à 0,88. Calculer la constante d'équilibre $K_{(T)}^0$.

5

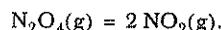
15 min

> Corrigé p. 113

Équilibre en phase gazeuse : dissociation du tétraoxyde de diazote

On introduit 12,5 mmol de tétraoxyde de diazote N_2O_4 dans un récipient de volume $V = 1 \text{ L}$, à la température $T = 298 \text{ K}$.

Il se produit une dissociation partielle selon :



- Sachant que la pression finale P_f dans le récipient est égale à 0,39 bar, calculer l'avancement $\xi_{\text{éq}}$ de la réaction.
- Calculer la constante d'équilibre $K_{(T)}^0$ à 298 K.

Données :

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
1 bar = 10^5 Pa .

Tester ses connaissances

1 Réponse b. L'activité d'un gaz parfait A_i est donnée par la relation $a_{A_i} = \frac{P_{A_i}}{P^0}$ avec P_{A_i} exprimée en bar. L'activité du gaz est par conséquent égale à 0,05.

2 Réponse b. C'est le quotient de réaction qui est nul dans l'état initial :

$$Q_{r,0} = \frac{(a_{\text{CH}_3\text{COO}^-})_0(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_0}{(a_{\text{CH}_3\text{COOH},0})(a_{\text{H}_2\text{O},0})} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0[\text{H}_3\text{O}^+]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 C^0} = 0.$$

3 Réponse b. Une constante d'équilibre est sans dimension.

4 Réponse a. La constante d'équilibre dépend généralement de la température. Si T est modifiée, le système précédent n'est plus à l'équilibre et évolue spontanément de manière à ce que le quotient de réaction se rapproche de la nouvelle valeur de $K_{(T)}$.

5 Réponse b. La constante d'équilibre ne dépend que de T et de l'écriture de l'équation de réaction.

$$6 \text{ Réponse b. } K_2^0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}^2 [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}^2 (C^0)^2} = \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} C^0} \right)^2 = (K_1^0)^2.$$

Savoir appliquer le cours

1 À l'équilibre : $Q_{r,\text{eq}} = K_{(T)}$. On en déduit :

$$K_{(T)}^0 = \frac{(a_{\text{Pb}^{2+},\text{eq}})(a_{\text{Cl}^-,\text{eq}})^2}{a_{\text{PbCl}_2,\text{eq}}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}^2}{(C^0)^3}.$$

avec $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

D'où : $[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{K_{(T)}^0}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}}}$, les concentrations étant exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\text{A.N. : } [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = 3,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$2 \text{ 1. } Q_r = \frac{(a_{\text{H}_2\text{O}})^{12}(a_{\text{NO}})^2(a_{\text{Cu}^{2+}})^3}{(a_{\text{Cu}})^3(a_{\text{H}_3\text{O}^+})^8(a_{\text{NO}_3^-})^2}$$

$$\text{soit } Q_r = \frac{\left(\frac{P_{\text{NO}}}{P^0}\right)^2 \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^0}\right)^3}{\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0}\right)^8 \left(\frac{[\text{NO}_3^-]}{C^0}\right)^2}.$$

$$\text{A.N. : } Q_r = \frac{(0,10)^2(0,020)^3}{(0,010)^8(0,050)^2} = 3,2 \cdot 10^{11}.$$

2. $Q_r < K_{(T)}^0$: le système évolue dans le sens direct.

3. $K_{(T)}^0 \gg 10^4$, la réaction peut être considérée comme quantitative (quasi-totale).

3 1. Quotient de réaction initial :

$$Q_{r,0} = \frac{(a_{\text{H}_2\text{O},0})(a_{\text{CH}_3\text{COO}^-})_0}{(a_{\text{CH}_3\text{COOH},0})(a_{\text{HO}^-})_0} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 C^0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 [\text{HO}^-]_0}.$$

A.N. : $Q_{r,0}$ tend vers l'infini puisqu'il n'y a pas de réactifs à l'instant initial.

2. $Q_{r,0} > K_{(T)}^0$: le système évolue dans le sens indirect.

3. La réaction inverse a une constante d'équilibre égale à $(K_{(T)}^0)^{-1} = 5 \cdot 10^{-10} \ll 10^{-4}$. La réaction sera peu avancée.

4 À l'équilibre $Q_{r,\text{eq}} = K_{(T)}^0$. On en déduit :

$$K_{(T)}^0 = \frac{(a_{\text{CO}_{2(g)},\text{eq}})}{(a_{\text{CO}_{2(s)},\text{eq}})} = \frac{\left(\frac{[\text{CO}_2]_{\text{eq}}}{C^0}\right)}{\left(\frac{P_{\text{CO}_2,\text{eq}}}{P^0}\right)}$$

avec $P_{\text{CO}_2,\text{eq}} = 1 \text{ bar}$.

$$\text{D'où : } [\text{CO}_2]_{\text{eq}} = K_{(T)}^0 C^0$$

avec $[\text{CO}_2]_{\text{eq}}$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\text{A.N. : } [\text{CO}_2]_{\text{eq}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

S'entraîner

► 1. Constante d'équilibre de la réaction (1) :

$$K_{(T)}^0 = \frac{(a_{H_4SiO_4, eq})}{(a_{SiO_2, eq})(a_{H_2O})^2}$$

Le produit H_4SiO_4 est un soluté, son activité est donnée par $a_{H_4SiO_4, eq} = \frac{[H_4SiO_4]_{eq}}{C^0}$.

L'eau est le solvant donc $a_{H_2O} = 1$.

La silice SiO_2 est un solide pur, donc $a_{SiO_2} = 1$, soit :

$$K_{(T)}^0 = \frac{[H_4SiO_4]_{eq}}{C^0} \quad \text{avec } C^0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

2. À l'équilibre, on a $[H_4SiO_4]_{eq} = C^0 K_{(T)}^0$ soit :

$$[H_4SiO_4]_{eq} = 10^{-2,7} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

3. D'après la stœchiométrie de la réaction, la quantité de matière de silice SiO_2 dissoute est égale à la quantité de matière de H_4SiO_4 formé.

Soit n_{SiO_2} dissoute = $n_{H_4SiO_4}$ formé

$$\Rightarrow n_{SiO_2} \text{ dissoute} = n_{H_4SiO_4 \text{ formé}} M_{SiO_2}$$

Pour un litre d'eau pure, on a $2 \cdot 10^{-3}$ mol de H_4SiO_4 formé, soit m_{SiO_2} dissoute = $2 \cdot 10^{-3} \times 60 = 0,12 \text{ g}$.

► 2. a. Concentrations apportées (initiales) :

$$[Sn^{2+}]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[Fe^{3+}]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Tableau d'avancement volumique :

notons E.I. l'état initial et E.E. l'état d'équilibre (état final).



$$\text{E.I. } 2,5 \cdot 10^{-2} \quad 2,5 \cdot 10^{-2}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{E.E. } 2,5 \cdot 10^{-2} & 2,5 \cdot 10^{-2} & & x_{eq} & & 2x_{eq} \\ & -x_{eq} & & -2x_{eq} & & & \end{array}$$

La constante d'équilibre de la réaction étudiée est très grande $K_{(T)}^0 = 10^{20,7} > 10^4$, faisons l'hypothèse que la réaction est quantitative.

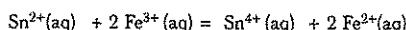
Attention : les ions étain (II) sont en excès, dire que la réaction est quantitative revient à dire que le réactif limitant (celui qui est en défaut) sera consommé quasi-totalement. À l'équilibre, l'avancement est égal à l'avancement maximal, on aura $x_{eq} = x_{max}$.

Les ions Fe^{3+} sont en défaut, on aura à l'équilibre :

$$[Fe^{3+}]_{eq} = 2,5 \cdot 10^{-2} - 2x_{eq} = 0$$

$$\text{soit } x_{eq} = x_{max} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

À l'équilibre, la composition de la solution est :



$$\text{E.E. } 1,25 \cdot 10^{-2} \quad \epsilon = 0 \quad 1,25 \cdot 10^{-2} \quad 2,5 \cdot 10^{-2}$$

Calcul de la quantité résiduelle d'ions fer (III) à

$$\text{l'équilibre : } K_{(T)}^0 = \frac{[Sn^{4+}]_{eq}[Fe^{2+}]_{eq}^2}{[Sn^{2+}]_{eq}[Fe^{3+}]_{eq}^2}$$

$$\text{soit } K_{(T)}^0 = \frac{(1,25 \cdot 10^{-2})(2,5 \cdot 10^{-2})^2}{(1,25 \cdot 10^{-2})^2} = 10^{20,7}$$

$$\Rightarrow [Fe^{3+}]_{eq} = \epsilon = 1,11 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

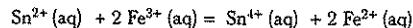
• Vérification de l'hypothèse : à l'équilibre, on a $[Fe^{3+}]_{eq} \ll [Fe^{3+}]_0$, la réaction est bien quantitative.

b. Concentrations apportées (initiales) :

$$[Sn^{2+}]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[Fe^{3+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

• Tableau d'avancement volumique : on suppose la réaction quasi-totale car $K_{(T)}^0 = 10^{20,7}$,



$$\text{E.I. } 1,25 \cdot 10^{-2} \quad 2,5 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{E.E. } \epsilon = 0 \quad 2\epsilon = 0 \quad 1,25 \cdot 10^{-2} \quad 2,5 \cdot 10^{-2}$$

Attention : le mélange initial est stœchiométrique, à l'équilibre la stœchiométrie est conservée donc la quantité d'ions fer (III) est égale à 2ϵ .

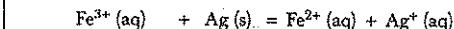
$$K_{(T)}^0 = \frac{[Sn^{4+}]_{eq}[Fe^{2+}]_{eq}^2}{[Sn^{2+}]_{eq}[Fe^{3+}]_{eq}^2} = \frac{(1,25 \cdot 10^{-2})(2,5 \cdot 10^{-2})^2}{\epsilon(2\epsilon)^2}$$

$$\text{soit } \epsilon = 1,57 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

• Vérification de l'hypothèse : à l'équilibre, on a $\epsilon \ll 1,25 \cdot 10^{-2}$, la réaction est bien quantitative.

2.

Tableau d'avancement volumique :



$$\text{E.I. } 2,0 \cdot 10^{-2} \quad \text{excès}$$

$$\text{E.E. } 2,0 \cdot 10^{-2} - x_{eq} \quad \text{excès} \quad x_{eq} \quad x_{eq}$$

$$\text{Constante d'équilibre : } K_{(T)}^0 = \frac{(a_{Fe^{2+}, eq})(a_{Ag^+, eq})}{(a_{Fe^{3+}, eq})(a_{Ag})}$$

avec $a_{Ag} = 1$ car Ag est un solide.

$$\text{soit } K_{(T)}^0 = \frac{[Fe^{2+}]_{eq}[Ag^+]_{eq}}{[Fe^{3+}]_{eq} C^0} \text{ avec } C^0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Remarque : compte tenu de la valeur de $K_{(T)}^0 = 10^{-0,5}$, on ne peut pas faire d'hypothèse sur l'avancement de la réaction.

$$K_{(T)}^0 = \frac{(x_{\text{eq}})^2}{(2,0 \cdot 10^{-2} - x_{\text{eq}})}$$

soit $(x_{\text{eq}})^2 + K_{(T)}^0 x_{\text{eq}} - 2 \cdot 10^{-2} K_{(T)}^0 = 0$

On trouve $x_{\text{eq}} = 1,83 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

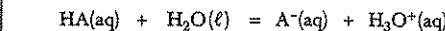
La composition finale de la solution est :

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 1,83 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. 1. Notons ces deux acides HA.

Tableau d'avancement :



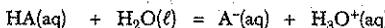
E.I. C_0

E.E. $C_0 - x_{\text{eq}}$ x_{eq} x_{eq}

• Coefficient de dissociation α :

$$\alpha = \frac{n_{\text{HA dissocié}}}{n_{\text{HA initial}}} = \frac{x_{\text{eq}}}{C_0} = \frac{x_{\text{eq}}}{C_0} \text{ soit } x_{\text{eq}} = \alpha C_0$$

À l'équilibre on a :



E.E. $C_0(1 - \alpha)$ αC_0 αC_0

• Constante d'équilibre : $K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}} C^0}$

avec $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ concentration de référence qui sera omise par la suite.

$$\text{soit } K_A = \frac{(\alpha C_0)^2}{C_0(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha}$$

$$\Rightarrow \alpha^2 C_0 + K_A \alpha - K_A = 0$$

équation du second degré en α à résoudre.

Pour CH_3COOH , on a $K_{A1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ et

$$C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
. On trouve $\alpha = 0,041$.

Pour ClCH_2COOH , on a $K_{A2} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ et

$$C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
. On trouve $\alpha = 0,31$.

Remarque : $0 \leq \alpha \leq 1$.

2. Calcul de α pour CH_3COOH pris à la concentration initiale $C_0 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

en résolvant l'équation du second degré en α donnée à la question précédente, on trouve $\alpha = 0,71$.

3. a. On pourra dire qu'un acide est plus dissocié qu'un autre si sa constante K_A est plus élevée (équilibre plus avancé), à condition que ces deux acides soient à la même concentration.

Remarque : lorsqu'on fait une hypothèse sur l'avancement de l'équilibre en considérant uniquement la valeur de la constante d'équilibre, il faut toujours vérifier si

teriori celle-ci car les concentrations initiales ont une influence sur la composition finale de la solution.

b. Plus l'acide faible est dilué, plus il se dissocie dans l'eau.
Remarque : cette conclusion s'appelle la loi de dilution d'Ostwald et est vérifiée pour les acides faibles pour lesquels $pK_A < 7$.

4 À l'équilibre, le mélange gazeux est constitué de SO_2 , de O_2 et de SO_3 .

Les fractions molaires vérifient la relation : $\sum x_{A_i} = 1$
soit $x_{\text{SO}_2, \text{eq}} + x_{\text{O}_2, \text{eq}} + x_{\text{SO}_3, \text{eq}} = 1$.

Le mélange initial de réactifs SO_2 et O_2 est stoichiométrique, soit $n_{\text{SO}_2, 0} = 2 n_{\text{O}_2, 0}$.

À l'équilibre, la stoechiométrie est conservée, on aura $n_{\text{SO}_3, \text{eq}} = 2 n_{\text{O}_2, \text{eq}}$ et par conséquent $x_{\text{SO}_3, \text{eq}} = 2 x_{\text{O}_2, \text{eq}}$. La relation $x_{\text{SO}_2, \text{eq}} + x_{\text{O}_2, \text{eq}} + x_{\text{SO}_3, \text{eq}} = 1$ devient $3 x_{\text{O}_2, \text{eq}} + x_{\text{SO}_3, \text{eq}} = 1$.

Or à l'équilibre, la fraction molaire de SO_3 est égale à 0,88 $\Rightarrow x_{\text{O}_2, \text{eq}} = 0,04 \Rightarrow x_{\text{SO}_3, \text{eq}} = 0,08$.

• Constante d'équilibre de la réaction :

$$K_{(T)}^0 = \frac{(a_{\text{SO}_3, \text{eq}})^2}{(a_{\text{SO}_2, \text{eq}})^2 (a_{\text{O}_2, \text{eq}})^2}$$

Tous les constituants sont gazeux, leur activité est donnée par la relation $a_{A_i} = \frac{P_{A_i}}{P^0}$ avec $P^0 = 1 \text{ bar}$.

$$\text{soit } K_{(T)}^0 = \frac{(P_{\text{SO}_3, \text{eq}})^2 P^0}{(P_{\text{SO}_2, \text{eq}})^2 (P_{\text{O}_2, \text{eq}})^2}$$

La pression partielle d'un gaz A_i est donnée par la relation $P_{A_i} = x_{A_i} P$ (en bar)

P est la pression totale en bar.

x_{A_i} est la fraction molaire du gaz A_i dans le mélange gazeux.

On a donc l'expression :

$$K_{(T)}^0 = \frac{(x_{\text{SO}_3, \text{eq}} P)^2 P^0}{(x_{\text{SO}_2, \text{eq}} P)^2 (x_{\text{O}_2, \text{eq}} P)}$$

$$\Rightarrow K_{(T)}^0 = \frac{(x_{\text{SO}_3, \text{eq}})^2 P^0}{(x_{\text{SO}_2, \text{eq}})^2 (x_{\text{O}_2, \text{eq}}) P}$$

$$\text{A.N. : } K_{(T)}^0 = \frac{(0,88)^2 \times 1}{(0,08)^2 (0,04) \times 1}$$

$$\Rightarrow K_{(T)}^0 = 3025$$

5. 1.

Tableau d'avancement molaire :

$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$	$= 2 \text{NO}_2 (\text{g})$	$\sum n (\text{g})$
E.I. n_0		n_0
E.E. $n_0 - \xi_{\text{eq}}$	$2\xi_{\text{eq}}$	$n_0 + \xi_{\text{eq}}$

corrigés

avec $n_0 = 12,5 \cdot 10^{-2}$ mol.

• Loi des gaz parfaits appliquée à la pression totale :

à l'équilibre, on a : $P_f V = \sum n(g)RT$

soit $P_f V = (n_0 + \xi_{\text{eq}})RT$

$$\Rightarrow \boxed{\xi_{\text{eq}} = \frac{P_f V}{RT} - n_0}$$

Attention aux unités : prendre les unités du S.I. car R en S.I. soit P_f en Pa et V en m^3 .

A.N. :

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{0,39 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 298} - 12,5 \cdot 10^{-3} = 3,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

2. NO_2 et N_2O_4 sont des gaz, leur activité vérifie la relation :

$$a_{A_i} = \frac{P_{A_i}}{P^0} \quad \text{avec} \quad P_{A_i} = x_{A_i} P_f \quad \text{et} \quad x_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{\sum n(g)}.$$

Constante d'équilibre :

$$K_{(T)}^0 = \frac{(x_{\text{NO}_2, \text{eq}})^2}{(x_{\text{N}_2\text{O}_4, \text{eq}})} = \frac{(P_{\text{NO}_2, \text{eq}})^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4, \text{eq}})^2 P^0} \quad \text{avec} \quad P^0 = 1 \text{ bar.}$$

$$K_{(T)}^0 = \frac{(x_{\text{NO}_2, \text{eq}} P_f)^2}{(x_{\text{N}_2\text{O}_4, \text{eq}} P_f) P^0} = \frac{(n_{\text{NO}_2, \text{eq}})^2 P_f}{(n_{\text{N}_2\text{O}_4, \text{eq}}) \sum n(g) P^0}.$$

À partir du tableau d'avancement on trouve :

$$K_{(T)}^0 = \frac{(2\xi_{\text{eq}})^2 P_f}{(n_0 - \xi_{\text{eq}})(n_0 + \xi_{\text{eq}}) P^0}$$

$$\Rightarrow \boxed{K_{(T)}^0 = \frac{4\xi_{\text{eq}}^2 P_f}{(n_0^2 - \xi_{\text{eq}}^2) P^0}}$$

Attention aux unités : il faut prendre P_f en bar car P^0 en bar.

A.N. :

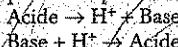
$$K_{(T)}^0 = \frac{4(3,24 \cdot 10^{-3})^2 \times 0,39}{(1,25 \cdot 10^{-3})^2 - (3,24 \cdot 10^{-3})^2} = 0,11.$$

Équilibres acido-basiques

1 Méthode de la réaction prépondérante

1.1. Acide fort ou faible - Constante d'équilibre

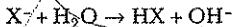
Un acide au sens de Brønsted est une espèce chimique susceptible de libérer un proton H^+ . Une base est une espèce susceptible de fixer un proton.



- Un acide est fort s'il est totalement dissocié dans un solvant. Par exemple dans l'eau, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 sont des acides forts.



- Une base est forte si elle réagit totalement avec le solvant. Par exemple dans l'eau, $C_2H_5O^-$ et NH_2^- sont des bases fortes.



Un acide est faible si la réaction avec le solvant n'est pas totale. On note K_A la constante d'équilibre (constante d'acidité).

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \quad K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

Rigoureusement, ce sont les activités qui interviennent dans son expression. En solution diluée, les activités se confondent avec les concentrations exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Elle ne dépend que de la température.

Remarque
Comme toutes les constantes d'équilibre, la constante d'acidité est sans dimension.

1.2. Diagramme de prédominance

On définit le pH de la façon suivante : $\text{pH} = -\log \alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}$ où $\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}$ est l'activité des ions H_3O^+ dans la solution.

Dans une solution diluée, on peut confondre activité et concentration pour les espèces dissoutes d'où :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \text{ donc pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

* Si $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$ alors $\text{pH} > \text{p}K_A$.

* Si $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$ alors $\text{pH} < \text{p}K_A$.

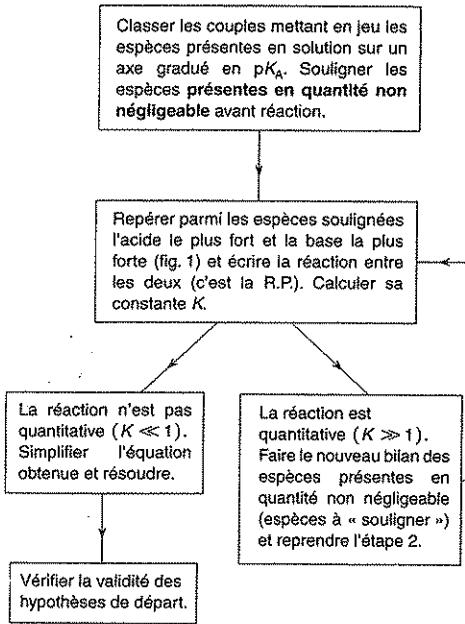
D'où le diagramme de prédominance suivant :



Dans l'eau l'acide le plus fort est H_3O^+ ($\text{p}K_A = 0$), la base la plus forte est OH^- ($\text{p}K_A = 14$).

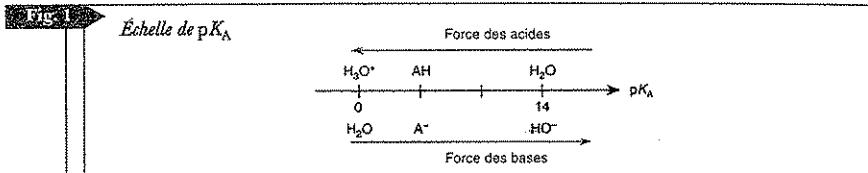
1.3. Méthode de la réaction prépondérante (R.P.)

La réaction prépondérante est la réaction qui est principalement responsable du changement de composition du système. C'est donc celle qui a l'avancement le plus important.



Remarque
Toujours représenter le diagramme de prédominance des espèces envisagées avant de faire des calculs pour voir clairement quelles sont les espèces dont on peut ne pas tenir compte selon le pH de la solution.

FIG



2 Application aux calculs de pH

Méthode : il faut toujours envisager des hypothèses simples (et vraisemblables...) puis vérifier que le résultat obtenu est cohérent avec ces hypothèses. S'il y a incohérence, il faut envisager une autre hypothèse.
Ne pas écrire une liste de n équations à n inconnues...

2.1. Acides forts et bases fortes

Remarque

Faire attention à ne considérer (donc à ne souligner...) que les espèces en quantité non négligeable. De plus ne pas oublier H_2O (solvant), espèce toujours présente qui intervient dans deux couples (H_2O est une espèce amphotère).

L'exemple suivant traite un acide fort (pour une base forte il faudrait notamment remplacer pH par pOH). Soit une solution d'acide fort à $C_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'acide fort HCl par exemple est totalement dissocié en ions H_3O^+ et en ions Cl^- : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. Donc les espèces présentes en quantité non négligeable sont : H_2O , évidemment, puisque c'est le solvant et H_3O^+ (Cl^- est un ion spectateur).

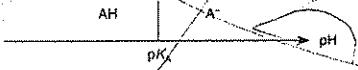
L'acide le plus fort présent est H_3O^+ (acide du couple de pK_A le plus faible) et la base la plus forte est H_2O (base du couple de pK_A le plus élevé).

La réaction prépondérante est $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ de constante $K_A = 1$. Cet équilibre ne modifie pas les concentrations donc $\text{pH} = -\log C_0$.

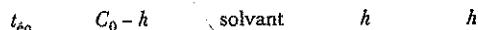
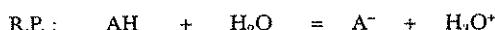
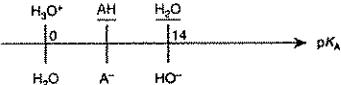
$$\boxed{\text{Solution d'acide fort à } C_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} : \text{pH} = -\log C_0.}$$

2.2. Acides faibles et bases faibles

Soit l'acide faible AH mis en solution initialement à la concentration C_0 .
Le diagramme de prédominance est :



et le classement des couples utiles est, en soulignant les espèces présentes :



$K_A = \frac{h^2}{C_0 - h} = 10^{-pK_A}$ pour un acide faiblement dissocié, $h \ll C_0$ donc $K_A \approx \frac{h^2}{C_0}$ et
 $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_0)$.

Puis il reste à vérifier que pH est bien inférieur à pK_A ce qui correspond au domaine de prédominance de AH qu'on a supposé faiblement dissocié.

Solution d'acide faible, faiblement dissocié : $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_0)$.

3 Titrages acido-basiques

On envisage les titrages par pH-métrie et par conductimétrie. On étudie donc l'évolution du pH et de la conductivité de la solution en fonction du volume V de titrant versé.

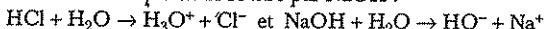
- La réaction utilisée pour un titrage doit être quantitative.
- À l'équivalence, les réactifs sont en proportions stoechiométriques.

3.1. Titrage d'un acide fort par une base forte

3.1.1. Par pH-métrie

Soit un volume V_a d'une solution d'acide fort de concentration inconnue C_a . On ajoute un volume V_b d'une solution de base forte de concentration connue C_b .

Prenons l'exemple de HCl titré par NaOH :



Les ions Cl^- et Na^+ étant des ions spectateurs, la réaction de titrage est $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ de constante $K_e = 10^{14} \gg 1$ à 25 °C, donc la réaction est quantitative.

Remarque

L'instant $t=0$ est l'instant où les réactifs sont mis en contact et où la réaction n'a pas encore commencé.

• $V_b = 0$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0$ et $\text{pH} = -\log C_0$

• $V_b < V_{b,\text{éq}}$:
$$\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{O}^+ & + & \text{HO}^- \\ t = 0 & C_a V_a & C_b V_b \\ t_{\text{éq.}} & C_a V_a - C_b V_b & \text{solvant} \end{array} \quad K_e = 10^{14} \gg 1$$

HO^- est consommé totalement par H_3O^+ avant l'équivalence.

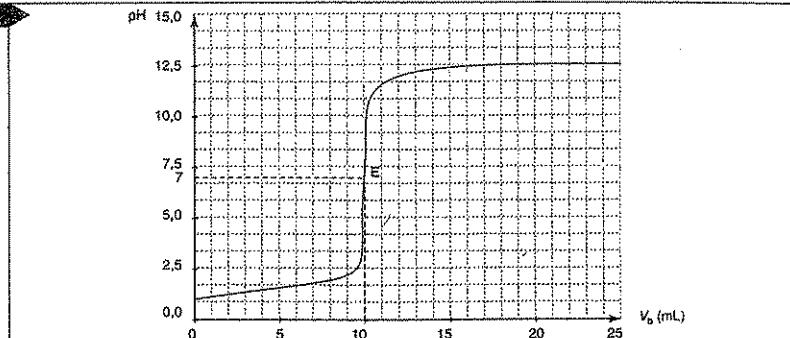
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \quad \text{et} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+].$$

• $V_b = V_{b,\text{éq}}$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ donc $\text{pH} = 7$

• $V_b > V_{b,\text{éq}}$: $n(\text{HO}^-) = n(\text{HO}^-)_{\text{versés}} - n(\text{HO}^-)_{\text{ayant réagi}} = C_b V_b - C_b V_{b,\text{éq}}$ et
 $\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH} = 14 + \log \left[\frac{C_b V_b - C_b V_{b,\text{éq}}}{V_a + V_b} \right]$.

L'allure de la courbe pH en fonction de V_b pour $V_a = 10 \text{ mL}$, $C_a = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_b = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la suivante :

Fig. 2



- pH = 7 est caractéristique de l'équivalence ;
- le point d'équivalence (point E) est centre de symétrie (dilution négligeable, V_b voisin de $V_{b,\text{éq}}$).

Remarque

Bien faire l'inventaire de tous les ions présents en solution car les ions spectateurs interviennent dans la conductivité !

3.1.2. Par conductimétrie

- $V_b = 0$: ions présents H_3O^+ , Cl^- (les ions H_3O^+ et HO^- qui viennent de la dissociation de H_2O sont négligés aux concentrations usuelles de HCl).
- $V_b < V_{b,\text{éq}}$: les ions H_3O^+ sont consommés par les ions HO^- versés ; les ions H_3O^+ sont donc présents en quantité moins importante qu'à $V_b = 0$; il y a aussi des ions Na^+ et Cl^- . Les ions les plus mobiles étant les ions H_3O^+ , la conductivité de la solution diminue puisqu'ils sont remplacés par des ions Na^+ .
- $V_b > V_{b,\text{éq}}$: les ions présents sont Cl^- , Na^+ et HO^- versés en excès. Les ions HO^- sont moins mobiles que les ions H_3O^+ mais plus mobiles que les autres, donc la conductivité de la solution augmente.

$$\text{Conductivités molaires limites : } \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) \gg \lambda^0(\text{HO}^-) \gg \lambda^0(\text{autres ions})$$

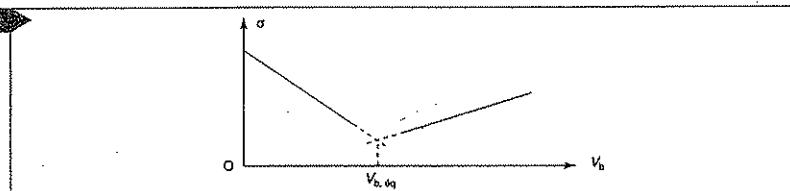
D'après la relation donnant l'expression de la conductivité d'une solution :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \cdot \lambda_i^0 \cdot C_i$$

(i : ions présents en solution et C_i : concentration à exprimer, dans ce cas, en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), les concentrations influencent la conductivité.

L'allure de la courbe σ en fonction de V_b est représenté en figure 3.

Fig. 3



D'après $\sigma = \sum_i |z_i| \cdot \lambda_i^0 \cdot C_i$, on obtient des portions de droite si on néglige la dilution c'est-à-dire si le réactif titrant est beaucoup plus concentré que le réactif titré ($V_b \ll V_a$). On obtient aussi des droites si on représente $\sigma \cdot (V_a + V_b)$ en fonction de V_b .

3.2. Titrage d'un acide faible par une base forte

3.2.1. Par pH-métrie

Soit un volume V_a d'une solution d'acide faible (CH_3COOH) de concentration inconnue C_a . On ajoute un volume V_b d'une solution de base forte (NaOH) de concentration C_b . La réaction de titrage est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ de constante

$$K = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} \gg 1, \text{ donc la réaction est quantitative.}$$

- $V_b = 0$: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ et $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log C_0)$ (cf. 2.2.)

- $V_b < V_{b,\text{éq}}$: la solution contient un mélange $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et à l'équivalence $C_a V_a = C_b V_{b,\text{éq}}$

Remarque

On ne tient pas compte de :
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
ce qui est valable uniquement si C_a n'est pas trop faible.



$$t = 0 \quad C_a V_a \quad C_b V_b$$

$$t_{\text{éq}} \quad C_a V_a - C_b V_b \quad \varepsilon \quad C_b V_b$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b} \approx \text{p}K_A + \log \frac{V_b}{V_{b,\text{éq}} - V_b}$$

Remarque : une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par dilution modérée ou par ajout modéré d'un acide ou d'une base. C'est donc le cas autour de la demi-équivalence avec un mélange $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

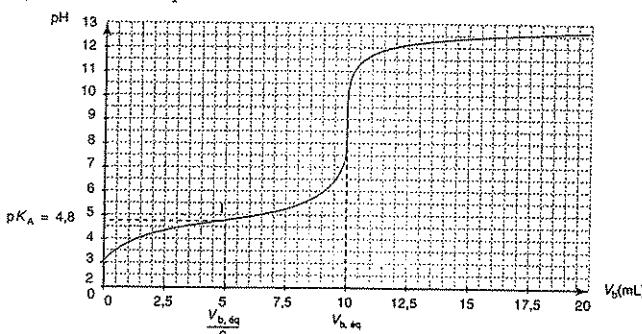
- $V_b = V_{b,\text{éq}}$: la solution contient CH_3COO^- avec $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{b,\text{éq}}} = C$ alors :

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \log C) \text{ (voir § 2.2.) et pH} = \text{p}K_e - \text{pOH} \quad (K_A \cdot K_B = K_e).$$

- $V_b > V_{b,\text{éq}}$: la solution contient alors les ions OH^- versés qui ne réagissent plus (voir titrage acide fort/base forte).

L'allure de la courbe pH en fonction de V_b pour $V_a = 10 \text{ mL}$, $C_a = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_b = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la suivante :

Dosage de l'acide éthanoïque



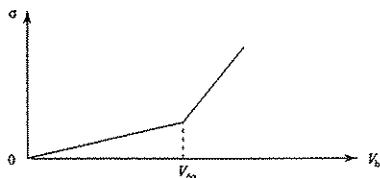
- À la demi-équivalence, il y a un point d'inflexion.
- Le point d'équivalence n'est pas centre de symétrie.

3.2.2. Par conductimétrie

- $V_b = 0$: ions présents CH_3COO^- venant de $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (les ions H_3O^+ et HO^- qui viennent de la dissociation de H_2O sont négligés aux concentrations usuelles de CH_3COOH). L'acide étant peu dissocié, la conductivité est très petite (négligeable).
- $V_b < V_{b,\text{éq}}$: des ions CH_3COO^- sont formés par la réaction de titrage, des ions Na^+ apparaissent venant de NaOH , donc la conductivité augmente.
- $V_b > V_{b,\text{éq}}$: les ions HO^- sont versés en excès, donc la conductivité augmente, et de manière plus forte qu'avant l'équivalence car les ions HO^- sont beaucoup plus mobiles que les Na^+ .

L'allure de la courbe σ en fonction de V_b est la suivante (en négligeant la dilution) :

Fig. 5



Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ Corrigés p. 130

- 1 On donne : $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ de pK_A dans l'eau à 25°C égal à 6,4 et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ de pK_A égal à 10,3. On dissout CO_2 dans une solution et on mesure $\text{pH} = 8$. Quelle est l'espèce prédominante dans la solution ?

- a. CO_2
 b. HCO_3^-
 c. CO_3^{2-}

- 2 Soit le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ de pK_A dans l'eau à 25°C égal à 4,8. Dans l'eau, l'acide CH_3COOH est donc toujours partiellement dissocié.

a. Vrai.

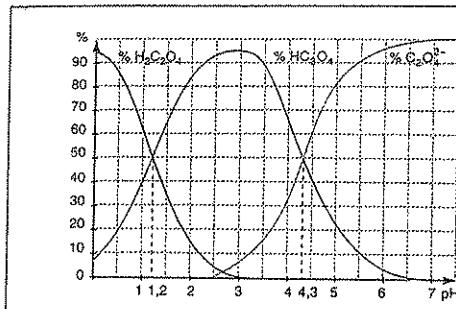
b. Faux.

- 3 Lors du titrage d'un acide (concentration C_a , volume V_a) par une base (concentration C_b , volume V_b) la relation $C_a V_a = C_b V_b$ est toujours vérifiée à l'équivalence.

a. Vrai.

b. Faux.

- 4 On donne le diagramme de répartition des espèces $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- et CO_4^{2-} en %.



Identifier les courbes et donner le pK_A du couple $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-$.

- 5 $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ a pour constante à 25°C : $K_b = 10^{-14}$. En déduire la concentration en ions H_3O^+ + HO^- dans l'eau pure et commenter.
- 6 Le pH, en solution aqueuse, varie entre 0 et 14.
 - a. Vrai.
 - b. Faux.

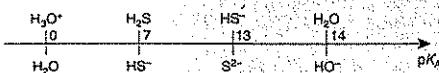
Savoir appliquer le cours

► Corrigés p. 130

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • 1 On dissout 10^{-2} moles de H_2S dans 1 litre d'eau. Pour les couples $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ et $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ les pK_A dans l'eau à 25°C sont respectivement 7 et 13. Calculer le pH de la solution. • 2 Pour les couples $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ les pK_A dans l'eau à 25°C sont respectivement 6,4 et 10,3. Calculer le pH d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. • 3 Soit le triacide H_3PO_4 mis en solution à la concentration initiale $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne les pK_A : <ul style="list-style-type: none"> couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$: $pK_{A1} = 2,1$; couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$: $pK_{A2} = 7,2$ | <p>et $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$: $pK_{A3} = 12,1$. Calculer le pH de la solution.</p> <ul style="list-style-type: none"> • 4 Calculer le pH d'une solution à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NH_3. On donne le pK_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ dans l'eau à 25°C : 9,2. • 5 À partir de 30 mL d'une solution de H_3PO_4 à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'une solution de soude à $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on veut préparer une solution tampon de pH = 6,9. On donne les pK_A : <ul style="list-style-type: none"> couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$: $pK_{A1} = 2,1$; couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$: $pK_{A2} = 7,2$ et $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$: $pK_{A3} = 12,1$. Quel est le volume de solution de NaOH à ajouter aux 30 mL de H_3PO_4 pour obtenir la solution tampon désirée ? |
|---|--|

1 – Méthode de la réaction prépondérante

Soit un mélange de 20 mL de solution de sulfure de sodium (Na_2S) à $0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de 80 mL de solution de sulfure d'hydrogène (H_2S) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
On donne les couples utiles classés sur un axe gradué en pK_A :



Calculer le pH de la solution.

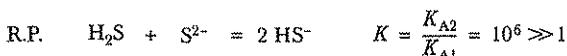
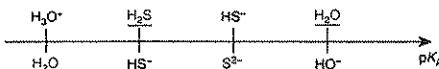
résolution méthodique

On commence par calculer les concentrations des espèces présentes dans le mélange.

Le mélange, avant réaction, contient H_2S à la concentration $\frac{0,10 \cdot 80}{100} = 0,080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (en effet, il y a, avant mélange, 0,10 mole dans 1 litre dont on préleve 80 mL c'est-à-dire $\frac{0,10 \cdot 80}{1000} = 8 \cdot 10^{-3}$ moles que l'on place dans un volume total de $20 + 80 = 100 \text{ mL}$ d'où une concentration de $0,080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le mélange). Le mélange contient de même Na_2S c'est-à-dire des ions S^{2-} à la concentration $\frac{0,08 \cdot 20}{100} = 0,016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On détermine la R.P. c'est-à-dire la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte présents. Pour cela, sur l'axe gradué en pK_A sur lequel on a classé les couples utiles, on souligne toutes les espèces présentes en quantité non négligeable. On effectue alors le bilan.

Sur l'axe gradué en pK_A on souligne H_2O , H_2S et S^{2-} qui sont les espèces présentes dans la solution avant réaction. Parmi les espèces soulignées, l'acide le plus fort est H_2S et la base la plus forte est S^{2-} . On ne souligne pas H_3O^+ qui ne provient ici que de l'autoprotolyse de l'eau et qui est donc en quantité négligeable.

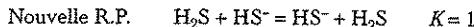


$$t=0 \quad 0,080 \quad 0,016$$

$$t_{\text{eq}} \quad 0,064 \quad \varepsilon \rightarrow 0 \quad 0,032$$

La réaction étant quantitative, on détermine la nouvelle R.P. avec les nouvelles espèces présentes en quantité non négligeable qui sont H_2S et HS^- .

Comment résoudre les exercices



Cette réaction ne change pas les concentrations et on peut donc déterminer le pH avec le couple $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}1} + \log \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 7,0 + \log \frac{0,032}{0,064} = 6,7$$

On vérifie la validité des hypothèses et on reprend le calcul si l'hypothèse n'est pas valide, c'est-à-dire si le résultat est incohérent.

pH = 6,7 correspond au domaine de H_2S proche de la frontière avec HS^- donc l'hypothèse est validée.

en conclusion

- Il faut appliquer avec ordre la méthode de la réaction prépondérante sans oublier de vérifier à la fin la validité des hypothèses.
- Faire bien attention à ne pas considérer les ions H_3O^+ et HO^- venant de l'autoprotolyse de l'eau car ils sont en quantité négligeable ($K_e = 10^{-14}$ à 25 °C).

2 – Titrage de H_3PO_4 par NaOH (d'après Centrale)

Soit $V_a = 10 \text{ mL}$ de solution d'acide phosphorique (H_3PO_4) à $C_a = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On effectue le titrage de cet acide par une solution de soude (NaOH) à la concentration $C_b = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note V_b le volume de soude versé.

On donne les $\text{p}K_A$: couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$: $\text{p}K_{A1} = 2,1$; couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$: $\text{p}K_{A2} = 7,2$; couple $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$: $\text{p}K_{A3} = 12,1$.

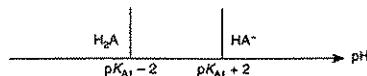
- 1 On admet couramment que l'on peut tirer séparément (c'est-à-dire successivement et indépendamment l'une de l'autre) les deux acidités d'un diacide H_2A lorsque H_2A est titré à 99 % et HA^- à moins de 1 % à la première équivalence.
a. Quelle condition doit vérifier la différence entre les deux $\text{p}K_A$ du diacide H_2A ?
b. En ce qui concerne le triacide H_3PO_4 , les trois acidités sont-elles titrées séparément ?
- 2 On définit le paramètre de titrage $x = \frac{V_b}{V_{b, \text{éq}}}$ où $V_{b, \text{éq}}$ est le volume de soude versé à la première équivalence. Établir l'expression du pH de la solution en fonction de x au cours du titrage et représenter la courbe pH en fonction de x .

résolution méthodique

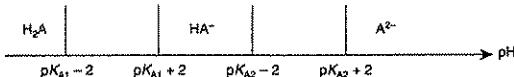
» 1 a.

On représente un diagramme de prédominance qui tient compte de la précision demandée.

L'énoncé demande une précision de 1 % donc H_2A est considéré prédominant non pas pour $[\text{H}_2\text{A}] > [\text{HA}^-]$ comme habituellement mais pour $[\text{HA}^-] < \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{100}$ soit $\text{pH} < \text{p}K_{\text{A}1} - 2$; HA^- est prédominant pour $[\text{H}_2\text{A}] < \frac{[\text{HA}^-]}{100}$ pour $\text{pH} > \text{p}K_{\text{A}1} + 2$ d'où le diagramme de prédominance suivant :



Par le même raisonnement pour le couple $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$: HA^- est prédominant pour $\text{pH} < \text{p}K_{\text{A}2} - 2$ et A^{2-} est prédominant pour $\text{pH} > \text{p}K_{\text{A}2} + 2$. D'où le diagramme de prédominance complet :



Ainsi si $(\text{p}K_{\text{A}2} - 2) - (\text{p}K_{\text{A}1} + 2) \geq 0$ c'est-à-dire si $\text{p}K_{\text{A}2} - \text{p}K_{\text{A}1} \geq 4$, HA^- a bien un domaine de prédominance au seuil des 1 % (si $\text{p}K_{\text{A}2} - \text{p}K_{\text{A}1} < 4$, HA^- ne prédomine pas et il y a titrage simultané des deux acidités selon la réaction $\text{H}_2\text{A} + 2 \text{HO}^- = \text{A}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$).

b.

On applique le résultat trouvé au triacide envisagé.

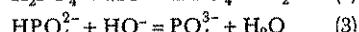
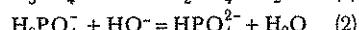
$\text{p}K_{\text{A}2} - \text{p}K_{\text{A}1} = 7,2 - 2,1 \geq 4$ et $\text{p}K_{\text{A}3} - \text{p}K_{\text{A}2} = 12,1 - 7,2 \geq 4$ donc les trois acidités sont titrées séparément. On verra d'ailleurs, par la suite, qu'on ne voit pas la troisième.

» 2

On exprime le paramètre de titrage selon l'évolution du titrage :

$$V_b = 0, V_b < V_{b, \text{éq}}, V_b = V_{b, \text{éq}} \text{ et } V_b > V_{b, \text{éq}}$$

Les trois réactions envisagées successivement lors du titrage sont :



donc $x = \frac{V_b}{V_{b, \text{éq}}} = \frac{C_b V_b}{C_b V_{b, \text{éq}}} = \frac{C_b V_b}{C_a V_a}$ d'après la stoechiométrie des réactions successives de titrage.

- $x = 0$: la solution contient H_3PO_4 .

R.P. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ de constante $K_{\text{A1}} = 10^{-2,1} \ll 1$ donc

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{A1}} - \log C_a}{2} = 1,6$$

$1,6 < 2,1$ donc l'hypothèse H_3PO_4 faiblement dissocié est valable.

- $0 < x < 1$: la solution contient H_3PO_4 et NaOH à $t = 0$.

R.P. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ de constante $K = \frac{K_{\text{A1}}}{K_e} = 10^{11,9} \gg 1$ donc

$$\begin{array}{ll} t = 0 & C_a V_a \quad C_b V_b \\ t_{\text{éq}} & C_a V_a - C_b V_b \quad \varepsilon \quad C_b V_b \end{array}$$

Les ions HO^- de la burette sont entièrement consommés dès qu'ils sont versés tant qu'il reste H_3PO_4 et le pH est donné par le couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A1}} + \log \frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b} = \text{p}K_{\text{A1}} + \log \frac{x}{1-x}$$

Pour $x = 0,5$ (demi-équivalence) : $\text{pH} = \text{p}K_{\text{A1}}$.

- $x = 1$: H_3PO_4 est totalement transformé en H_2PO_4^- qui est à la fois l'acide le plus fort et la base la plus forte (espèce amphotère).

R.P. $2 \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HPO}_4^{2-}$ de constante $K = \frac{K_{\text{A2}}}{K_{\text{A1}}} = 10^{-5,1} \ll 1$ donc

$$\begin{array}{ll} t = 0 & C_b V_{\text{bl, éq}} \\ t_{\text{éq}} & C_b V_{\text{bl, éq}} \quad \varepsilon \quad \varepsilon \quad \text{avec } C_b V_{\text{bl, éq}} = C_a V_a \end{array}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A1}} + \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 2,1 + \log \frac{C_b V_{\text{bl, éq}}}{\varepsilon}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A2}} + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,2 + \log \frac{\varepsilon}{C_b V_{\text{bl, éq}}}$$

ainsi $\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{A1}} + \text{p}K_{\text{A2}}}{2} = 4,6$ et $\text{pH} = 4,6$ correspond bien au domaine de prédominance de H_2PO_4^- .

- $1 < x < 2$: la solution contient H_2PO_4^- ($C_b V_{\text{bl, éq}} = C_a V_a$) et NaOH à $t = 0$. Le nombre de moles de HO^- présent à $t = 0$ (rappel : instant où les réactifs sont en présence mais où la réaction n'a pas commencé) est égal au nombre de moles de HO^- versées moins ce qui a réagi pour la première équivalence donc $C_b V_b - C_b V_{\text{bl, éq}} = C_b V_{\text{bl, éq}}(x-1) = C_a V_a(x-1)$.

R.P. $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $K = \frac{K_{\text{A2}}}{K_e} = 10^{6,8} \gg 1$

$$\begin{array}{ll} t = 0 & C_a V_a \quad C_a V_a(x-1) \\ t_{\text{éq}} & C_a V_a(1-(x-1)) \quad \varepsilon \quad C_a V_a(x-1) \end{array}$$

Les ions HO^- de la burette sont entièrement consommés dès qu'ils sont versés tant qu'il reste H_2PO_4^- et le pH est donné par le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A1}} + \log \frac{x-1}{2-x}$$

Pour $x = 1,5$: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{A2}}$.

- $x = 2$: H_2PO_4^- est totalement transformé en HPO_4^{2-} qui est à la fois l'acide le plus fort et la base la plus forte (espèce amphotère).

R.P. $2 \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$ de constante $K = \frac{K_{\text{A}3}}{K_{\text{A}2}} = 10^{-4.9} \ll 1$ donc (voir)

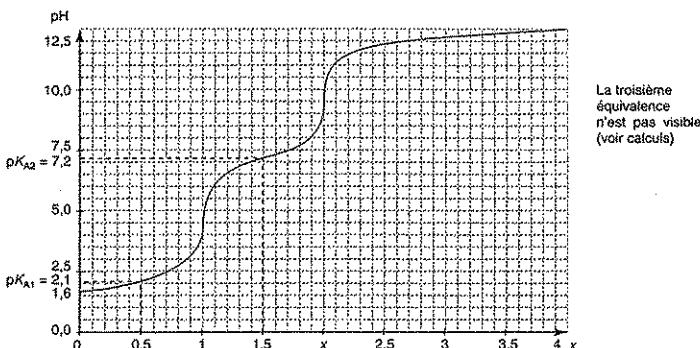
$x = 1$) $\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{A}2} + \text{p}K_{\text{A}3}}{2} = 9,6$ ce qui correspond bien au domaine de prédominance de HPO_4^{2-} .

- $2 > x$ la solution contient HPO_4^{2-} et NaOH à $t = 0$.

R.P. $\text{HPO}_4^{2-} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ $K = \frac{K_{\text{A}3}}{K_e} = 10^{1.9}$.

La constante est trop faible pour considérer la réaction quantitative : la réaction ne peut servir à un titrage et on ne voit donc pas de troisième équivalence.

La courbe demandée est donc la suivante :



Un exemple de titrage simultané d'acidités est vu dans l'exercice 3 de la rubrique « S'entraîner ».

en conclusion

Ecrire la réaction prépondérante pour chaque cas, calculer la constante d'équilibre et en déduire un bilan de matière clair permettant d'exprimer simplement le pH de la solution.

1

15 min

➤ Corrigé p. 131

Effet de la dilution sur la force d'un acide faible

1. Soit une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH (concentration C) de pK_A dans l'eau à 25°C égal à 4,8. Calculer le pH de la solution dans les deux cas suivants :

a. $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. $C = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Commenter.

2. Reprendre les mêmes questions avec l'acide cyanhydrique HCN de pK_A dans l'eau à 25°C égal à 9,2. Discuter les résultats.

2

20 min

➤ Corrigé p. 132

Méthode de Gran

On réalise le titrage d'un acide faible AH de concentration C_a par de la soude de concentration C_b . On verse $V_m\text{L}$ de soude dans $V_a\text{ mL}$ de solution d'acide. On ne néglige pas la dilution. On se limite à la partie du dosage avant l'équivalence.

1. Établir, en précisant l'approximation faite, la relation $hV = K_A(V_{\text{éq}} - V)$ où h est la concentration en H_3O^+ et où $V_{\text{éq}}$ est le volume V à l'équivalence.

2. Proposer une représentation graphique permettant de déterminer $V_{\text{éq}}$ et K_A .

3. On dose 50 mL d'acide éthanoïque par de la soude de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on obtient les résultats suivants :

$V(\text{mL})$	3	9	11	15	19	23	27
pH	3,9	4,5	4,6	4,9	5,3	5,9	10,2

- a. Déterminer graphiquement $V_{\text{éq}}$.
- b. En déduire C_a de l'acide éthanoïque.
- c. Calculer la constante d'acidité K_A de cet acide.

3

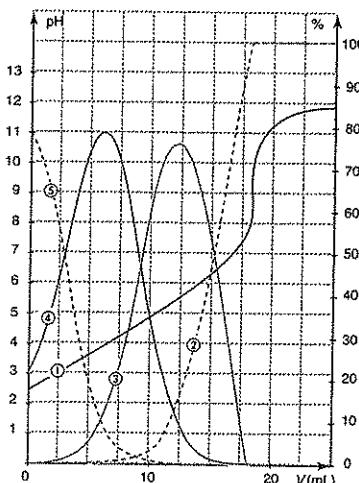
20 min

➤ Corrigé p. 132

Un exemple d'acidités titrées simultanément

On titre une solution d'acide citrique, triacide qu'on note H_3A . Le volume de solution d'acide est $V_a = 2 \text{ mL}$ et on effectue le titrage par une solution de soude de concentration $C_b = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On donne les courbes suivantes représentant pH, % H_3A , % H_2A^- , % HA^{2-} et % A^{3-} en fonction du volume V de soude versé.



- Identifier les courbes représentées.
- Le volume de soude versé à l'équivalence étant de 18 mL déterminer la concentration de l'acide citrique.
- Déterminer les trois pK_A de l'acide citrique. Commenter.

4

20 min

➤ Corrigé p. 132

4. Étude du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

(d'après ENSAIT)

I. Étude conductimétrique

Données :

- produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$;

- conductivités molaires limites λ° en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

H_3O^+	HO^-	NH_4^+
$350 \cdot 10^{-4}$	$198 \cdot 10^{-4}$	$74 \cdot 10^{-4}$

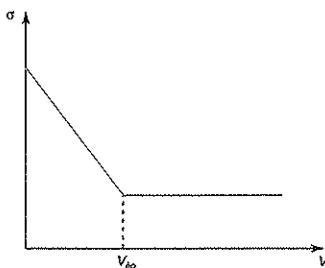
a. Calculer la conductivité de l'eau pure.

b. On étudie une solution d'ammoniac de concentration $C_1 = 8 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$; sa conductivité vaut $2,87 \cdot 10^{-3} S \cdot m^{-1}$. En déduire le coefficient d'ionisation α de NH_3 dans cette solution, le pH de cette solution et le pK_A du couple NH_4^+ / NH_3 .

2. Titrage

On titre une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_a par une solution d'ammoniac de concentration $C_b = 0,1 mol \cdot L^{-1}$. On néglige les effets de la dilution dans les calculs. On verse 50 mL de solution d'acide dans un bêcher puis on ajoute 250 mL d'eau distillée. On verse progressivement la solution d'ammoniac dans celle d'acide et on suit l'évolution de la conductivité de la solution en fonction du volume versé.

La courbe obtenue a l'allure suivante :



a. Commenter l'allure de la courbe sans faire de calcul.

b. Le volume équivalent étant de 21,5 mL en déduire C_a et la valeur du pH de la solution à l'équivalence.



Corrigé p. 133

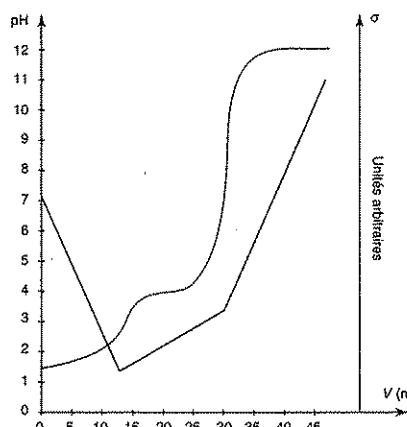
Titrage conductimétrique (d'après Centrale)

L'effet de la dilution pourra être négligé dans les calculs.

1. À quelle(s) condition(s) sur les propriétés ioniques des produits et des réactifs peut-on suivre une réaction chimique par conductimétrie ?

2. Un bêcher contient 100 mL d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'un acide faible HA.

La burette contient une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,200 mol \cdot L^{-1}$. Le titrage a été suivi par conductimétrie et par pH-métrie. Les courbes ci-dessous ont été obtenues.



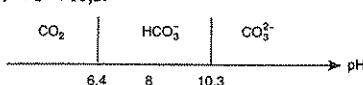
a. Identifier, à partir de la courbe conductimétrique, trois zones distinctes lors du titrage de la solution. Justifier le signe des pentes des segments de droite. À quoi correspondent les ruptures de pente ? En déduire les réactions qui ont lieu au cours du titrage et leur ordre d'apparition.

b. Quelle est la méthode qui vous semble la plus précise pour déterminer les points d'équivalence ? Lorsque $v = 0$, $pH = 1,60$ quelle est la concentration de l'acide fort introduit dans le bêcher ?

c. Quelle est la concentration de l'acide faible introduit dans le bêcher ? Quelle est la valeur du pK_A de cet acide ?

Tester ses connaissances

- 1 Réponse b. Le diagramme de prédominance indique qu'il s'agit du domaine de HCO_3^- : $6,4 < 8 < 10,3$.



- 2 Réponse b. Tout dépend de sa concentration initiale (voir exercice 1 rubrique « S'entraîner »).

- 3 Réponse b. Il faut tenir compte des coefficients stoechiométriques.

- 4 À pH faible la forme acide prédomine, donc courbe 1 pour $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. À pH fort la forme la plus basique prédomine, donc courbe 3 pour $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Puis, courbe 2 pour HC_2O_4^- , espèce intermédiaire.

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \text{ donc à l'intersection des courbes 1 et 2 } \text{pH} = \text{p}K_A \text{ et on lit donc } \text{p}K_A = 1,2.$$

- 5 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

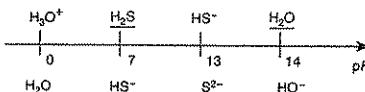
Cette concentration est très inférieure aux concentrations usuelles, donc on néglige habituellement l'auto-protolyse de l'eau.

- 6 Réponse a.

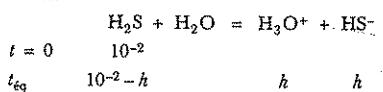
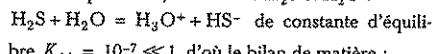
Remarque : pensez à bien vérifier dans les problèmes que le pH en solution aqueuse varie entre 0 et 14.

Savoir appliquer le cours

- 1 On commence par classer les couples sur un axe gradué en $\text{p}K_A$ et on souligne les espèces présentes en quantité non négligeable, donc H_2S et H_2O .



La R.P. est celle qui a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte, donc entre H_2S et H_2O :

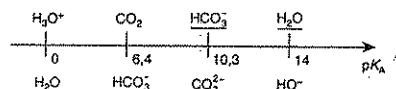


$$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{eq}} = 10^{-2} - h \approx 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ car } K_{\text{A1}} \ll 1,$$

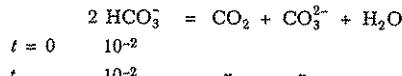
$$\text{on en déduit } \text{pH} = \frac{1}{2}(7 - \log 10^{-2}) = 4,5.$$

Vérification : $\text{pH} = 4,5 < \text{p}K_{\text{A1}}$ correspond bien au domaine de prédominance de H_2S , donc on a eu raison de ne pas considérer les ions HS^- .

- 2 Par la même méthode qu'à l'exercice précédent on détermine la R.P.



La R.P. a donc lieu entre HCO_3^- et HCO_3^- de constante $\frac{K_{\text{A2}}}{K_{\text{A1}}} = 10^{-3,9} \ll 1$ d'où le bilan de matière :



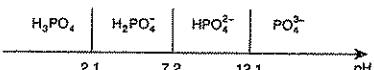
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A1}} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 6,4 + \log \frac{10^{-2}}{x}$$

$$\text{et pH} = \text{p}K_{\text{A2}} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10,3 + \log \frac{x}{10^{-2}}$$

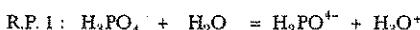
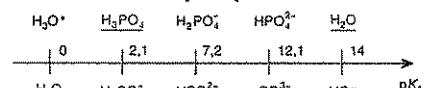
$$\text{ainsi pH} = \frac{\text{p}K_{\text{A1}} + \text{p}K_{\text{A2}}}{2} = 8,3.$$

Vérification : $\text{pH} = 8,3$ correspond bien au domaine de prédominance de HCO_3^- donc on a eu raison de ne pas considérer les autres espèces.

- 3 Le diagramme de prédominance est :



et le classement des espèces présentes est :



$$t=0 \quad C_0 \quad \text{solvant}$$

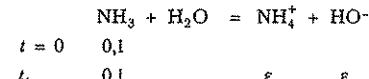
$$t_{\text{éq}} \quad C_0 - h \quad \text{solvant} \quad h \quad h$$

$$K_A = \frac{h^2}{C_0 - h} = 10^{-2.1} \ll 1 \text{ donc } h \ll C_0,$$

$$\text{donc } K_A = \frac{h^2}{C_0} \text{ et } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log C_0) = 2.1.$$

$\text{pH} = \text{p}K_A$ correspond juste à la frontière entre H_3PO_4 et H_2PO_4^- qui sont donc en quantités semblables. Donc l'hypothèse $h \ll C_0$ n'est pas valable et il faut résoudre $K_A = \frac{h^2}{C_0 - h} = 10^{-2.1}$ ce qui donne $\text{pH} = 2.2$ situé dans le domaine de prédominance de H_2PO_4^- , ce qui justifie de ne pas envisager la formation de HPO_4^{2-} et encore moins celle de PO_4^{3-} .

4 La R.P. est $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ de constante d'équilibre : $K = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-4.8} \ll 1$.



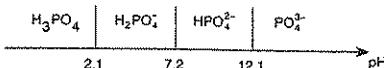
$$\text{d'où } \text{pOH} = -\log \varepsilon \text{ avec } 10^{-4.8} = \frac{\varepsilon^2}{0,1}$$

puis $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$, soit $\text{pH} = 11,1$.

Vérification de l'hypothèse : à $\text{pH} = 11,1 > \text{p}K_A$,

l'espèce prédominante est NH_3 donc la réaction est en effet peu avancée et l'hypothèse est validée.

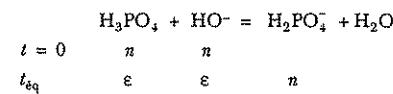
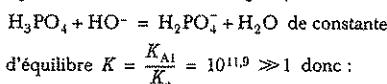
5



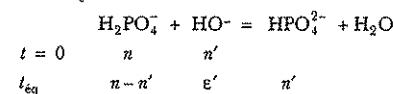
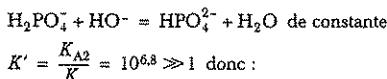
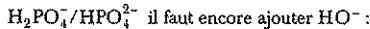
À $\text{pH} \approx 6,9$ les espèces présentes en quantité non négligeable sont H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} .

$$6,9 = 7,2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Quand on verse HO^- dans H_3PO_4 la R.P. est :



puis, pour « aller jusqu'au couple » utile



$$6,9 = 7,2 + \log \frac{n'}{n - n'}, \text{ d'où, avec } n = 3 \cdot 10^{-3},$$

$$n' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ et } n(\text{HO}^-) = n + n' = 4 \cdot 10^{-3}.$$

Le volume de soude nécessaire est donc :

$$V = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{0,5} \text{ soit } V = 8 \text{ mL.}$$

S'entraîner



$$K_A = 10^{-4.8} \ll 1 \text{ donc :}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log C) = \frac{1}{2}(4,8 + 2) = 3,4.$$

$3,4 < 4,8$ il y a prédominance de CH_3COOH ce qui valide l'hypothèse qui était l'*acide est peu dissocié*.

b. Si l'on fait la même hypothèse qu'à la question a. on trouve :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log C) = \frac{1}{2}(4,8 + 7) = 5,9.$$

$5,9 > 4,8$ donc il y a prédominance de CH_3COO^- ce qui montre que l'hypothèse de départ n'est pas valable. Mais la concentration de l'ion CH_3COO^- est du même ordre de grandeur que celle des ions HO^- de l'eau pure qui ne sont plus négligeables. La neutralité de la solution s'écrit :

$$[\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

soit l'équation $\frac{10^{-14}}{h} + C = h$ dont la solution donne :
 $pH = -\log(h) = 6,8$.

2. a. $HCN + H_2O = CN^- + H_3O^+$ $K_A = 10^{-9,2} \ll 1$
 donc :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C) = \frac{1}{2}(9,2 + 2) = 5,6.$$

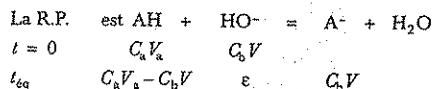
$5,6 < 9,2$ donc il y a prédominance de HCN ce qui valide l'hypothèse.

b. Si l'on fait la même hypothèse on trouve $pH = 8,1$, résultat manifestement absurde car le pH d'une solution acide est forcément inférieur à 7.

Ici l'espèce dominante reste HCN qui n'est plus dissocié. Le pH est fixé par les ions de l'eau et reste à 7.

Remarque : quand on dilue une solution d'acide faible le pH tend vers 7. Si $pK_A < 7$, l'espèce dominante à grande dilution est la base conjuguée. L'acide se comporte comme un acide fort. Si $pK_A > 7$ l'espèce dominante est toujours l'acide.

2. 1.



$$\text{Or } C_a V_a = C_b V_{eq} \text{ donc } K_A = \frac{h[A^-]}{[AH]} = \frac{hV}{V_{eq} - V}$$

$$\text{donc } hV = K_A(V_{eq} - V).$$

On a négligé la réaction de HA avec l'eau.

2. Représentons graphiquement $hV = V \cdot 10^{-pH}$ en fonction de V : on obtient une droite dont la pente donne K_A et l'abscisse à l'origine donne V_{eq} .

$$3. a. V_{eq} = 24,5 \text{ mL}$$

$$b. C_a = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$c. K_A = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ d'où } pK_A = 4,7.$$

3. 1. La courbe qui traduit l'évolution du pH est la (1) (voir « Retenir l'essentiel »). Au pH le plus faible on doit observer la prédominance de H_3A : c'est donc la courbe (5). Au pH le plus fort on doit observer la prédominance de A^- : c'est donc la courbe (2). Ainsi (4) représente H_2A^- et (3) représente HA^{2-} .

2. On n'observe qu'un seul saut de pH sur la courbe (1) : donc les trois acidités sont titrées simultanément selon la réaction $H_3A + 3HO^- = A^{3-} + 3H_3O^+$.

À l'équivalence les réactifs sont en proportions stoechiométriques donc $n(HO^-) = 3n(H_3A)$.

$$\text{soit } C_b V_{eq} = 3C_a V_a$$

$$\text{d'où } C_a = \frac{0,05 \times 18 \cdot 10^{-3}}{3 \times 20 \cdot 10^{-3}} = 0,015 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

3. a. $pH = pK_{A1}$ pour $[H_3A] = [H_2A^-]$ soit à l'intersection des courbes (5) et (4) d'où $pK_{A1} = 3,1$.

b. $pH = pK_{A2}$ pour $[H_2A^-] = [HA^{2-}]$ soit à l'intersection des courbes (4) et (3) d'où $pK_{A2} = 4,8$.

c. $pH = pK_{A3}$ pour $[HA^{2-}] = [A^{3-}]$ soit à l'intersection des courbes (3) et (2) d'où $pK_{A3} = 6,4$.

Remarque : les écarts entre les pK_A étant faibles (< 4 pour un titrage au seuil de 1 %) cela explique le titrage simultané des trois acidités.

4. 1. a. $2H_2O = H_3O^+ + HO^-$

$$\text{et } \sigma = \sum_i |z_i| \cdot \lambda_i^0 \cdot C_i. \text{ Or :}$$

$$K_e = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$$

$$\text{et } [H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

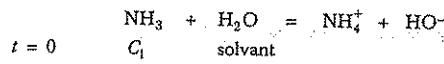
donc avec les concentrations en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,

$$\sigma = 10^{-4}[1 \times 350 \cdot 10^{-4} + 1 \times 198 \cdot 10^{-4}]$$

$$= 548 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}.$$

b. La R.P. est $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$

On suppose donc l'autoprotolyse de l'eau négligeable donc $[H_3O^+] \ll [HO^-]$; le bilan de matière donne :



$$\sigma = 10^3 \cdot C_1\alpha [1 \times \lambda^0(NH_4^+) + 1 \times \lambda^0(HO^-)];$$

$$\text{A.N. : } \alpha = 0,13.$$

Puis $[HO^-] = C_1\alpha = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ce qui est bien très supérieur à $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ venant de H_2O . Donc l'hypothèse est validée et on obtient $pH = pK_e - pOH = 10$. La constante de l'équilibre de dissociation de NH_3 est $K = \frac{K_e}{K_A}$ puisque K_A est la

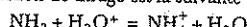
constante de l'équilibre de dissociation de l'acide NH_4^+ : $NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$.

Donc :

$$K_A = \frac{K_e}{K} = 10^{-14} \frac{[NH_3]}{[NH_4^+][HO^-]} = 10^{-14} \frac{C_1(1-\alpha)}{C_1^2\alpha^2} \text{ soit}$$

$$K_A = 10^{-14} \frac{(1-\alpha)}{C_1\alpha^2} = 6,43 \cdot 10^{-10} \text{ d'où } pK_A \approx 9,2.$$

2. a. La réaction de titrage est la suivante :



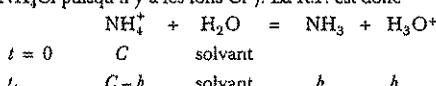
de constante $K_A^{-1} \gg 1$ donc la réaction est bien quantitative. Les ions H_3O^+ (dans le bêcher) sont consommés par NH_3 (dans la burette) versé avant l'équivalence donc la conductivité diminue. À partir de l'équivalence

on ajoute NH_3 , qui n'est pas un ion donc qui n'influence pas la conductivité et, puisque la dilution n'est pas prise en compte, la conductivité reste constante.

b. • $C_a V_A = C_b V_{\text{éq}}$ soit $50 \cdot 10^{-3}$.

$$C_a = 21,5 \cdot 10^{-3} \times 0,1 \text{ d'où } C_a = 0,043 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

• À l'équivalence il n'y a plus d'ions H_3O^+ ni d'ammoniac : il y a donc une solution d'ions NH_4^+ (NH_4Cl puisqu'il y a les ions Cl^-). La R.P. est donc



$$K_A = 6,43 \cdot 10^{-10} \ll 1 \text{ donc on suppose } h \ll C.$$

$$\text{Calculons } C: C = \frac{C_a V}{V_1 + V} \text{ où } V_a = 50 \text{ mL}$$

et $V = 250 \text{ mL}$ ($21,5 \text{ mL} \ll 300 \text{ mL}$ donc on peut ne pas en tenir compte) donc $C = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\text{Alors pH} = \frac{1}{2}(pK_A - \log C) = 5,7.$$

Remarque : on vérifie qu'on a bien $5,7 < 9,2$ donc il y a bien prédominance de NH_4^+ et l'hypothèse NH_3 peu dissocié est bien valable.

2. a. • Pour $0 < V < V_{\text{éq}} = 12,5 \text{ mL}$ il y a titrage de l'acide fort (R.P.) selon $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2\text{O}$.

H_3O^+ est remplacé par Na^+ beaucoup moins mobile donc la conductivité décroît.

• Pour $V_{\text{éq}1} < V < V_{\text{éq}2} = 30 \text{ mL}$, il y a titrage de l'acide faible selon $\text{AH} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$, il y a apparition d'ions A^- et Na^+ donc la conductivité croît.

• Pour $V_{\text{éq}2} < V$: ajout de Na^+ , et HO^- plus mobiles que A^- donc la conductivité augmente plus fortement que dans le domaine précédent.

• Les ruptures de pente correspondent aux équivalences.

b. • Les ruptures de pente se lisant précisément, la conductimétrie est plus précise.

• $\text{pH} = 1,6$ donc :

$$C(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-1,6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

donc la concentration de l'acide fort est :

$$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

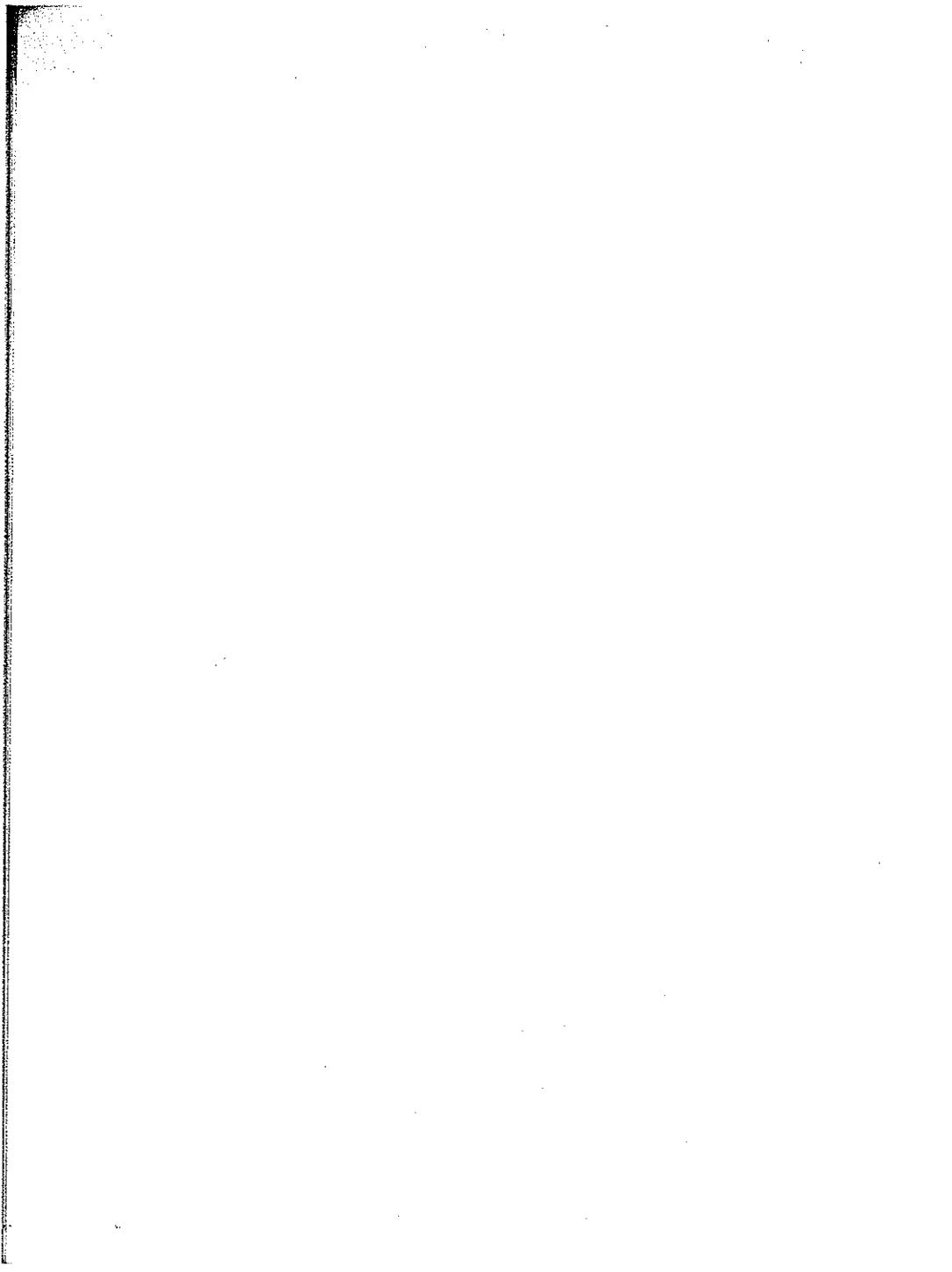
$$\text{c. } C_{(\text{AH})} = C_{(\text{HO}^-)} \frac{V_{\text{éq}2} - V_{\text{éq}1}}{V_0} = 0,200 \times \frac{30 - 12,5}{100}$$

donc la concentration de l'acide faible est :

$$3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

• À la deuxième demi-équivalence (demi-équivalence pour le titrage de l'acide faible) on lit $\text{pH} = pK_A$ donc $pK_A = 4$.

5.1. Les conductivités molaires des réactifs et des produits doivent être différentes.



Équilibres de complexation et de précipitation

1 Échange de ligands – Équilibres de complexation

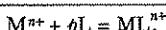
1.1. Les complexes en solution aqueuse

Certains cations métalliques, M^{n+} , en solution aqueuse se présentent sous la forme $M(H_2O)_p^{n+}$. Dans cet édifice, aquocomplexe, les molécules d'eau (les ligands) sont liées à l'ion central par des liaisons covalentes.

Mis en présence d'un autre ligand, L, on peut assister à une réaction d'échange du type :



Comme l'eau est le solvant, dont l'activité est égal à 1, on note généralement cette réaction en oubliant les molécules d'eau :



La constante d'équilibre, dans laquelle interviennent les activités, s'écrit de la même manière. Dans le chapitre précédent nous avons étudié des réactions entre des acides, donneurs de protons et des bases accepteurs de protons. Ici ML_p^{n+} est donneur de ligand et M^{n+} accepteur de ligand. Ces deux types de réactions présentent ainsi une certaine analogie.

1.2. Constante d'équilibre globale. Constantes successives

1.2.1. Constantes globales de dissociation et de formation

Soit l'équilibre, $ML_p^{n+} \rightleftharpoons M^{n+} + pL$, sa constante d'équilibre, K_D , est la constante globale de dissociation du complexe.

$$K_D = \frac{[M^{n+}][L]^p}{[ML_p^{n+}]}$$

Remarque
Le ligand L peut être une molécule (ex : NH_3) ou un anion (ex : Cl^- , CN^- , $S_2O_3^{2-}$).

Remarque
On préfère manipuler les constantes de dissociation car en général $pK_D = -\log K_D > 0$.

Soit l'équilibre, $M^{n+} + pL = ML_p^{n+}$, sa constante d'équilibre β_p est la constante globale de dissociation du complexe. On a évidemment :

$$\beta_p = \frac{1}{K_D}$$

Remarque

Toutes les constantes d'équilibre sont sans dimension (ce sont les activités qui interviennent dans leurs expressions) et ne dépendent que de la température.

1.2.2. Constantes successives de dissociation et de formation

L'équilibre global, $ML_p^{n+} = M^{n+} + pL$, correspond souvent à une suite d'équilibres successifs dans lesquels un seul ligand L est échangé du type $ML_i^{n+} = ML_{i-1}^{n+} + L$. Sa constante est notée K_{Di} :

$$K_{Di} = \frac{[ML_{i-1}^{n+}][L]}{[ML_i^{n+}]}$$

À partir des constantes de dissociation successives K_{Di} , on définit également les constantes de formation successives $K_{Fi} = \frac{1}{K_{Di}}$.

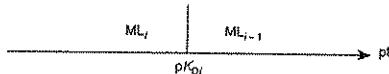
La constante globale de dissociation, K_D , est évidemment liée aux constantes successives :

$$K_D = \prod_1^p K_{Di}$$

1.3. Diagramme de prédominance

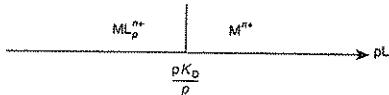
$$K_{Di} = \frac{[ML_{i-1}^{n+}]}{[ML_i^{n+}]}[L] \text{ donc } pK_{Di} = -\log(K_{Di}) = pL + \log \frac{[ML_i^{n+}]}{[ML_{i-1}^{n+}]}.$$

Ainsi, comme on a tracé le diagramme de prédominance pour un couple acide/base, on trace celui pour un couple de complexes (l'axe étant gradué en pL) :



Dans le cas où les complexes intermédiaires ne sont pas stables, on peut construire le diagramme de prédominance à partir des constantes globales.

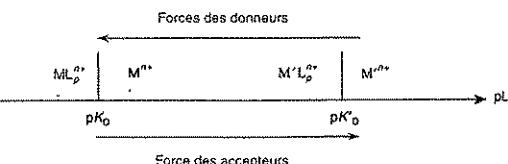
$$K_D = \frac{[M^{n+}]}{[ML_p^{n+}]}[L]^p; \text{ on a } [ML_p^{n+}] = [M^{n+}] \text{ pour } pL = \frac{pK_D}{p}.$$



2 Application de la méthode de la réaction prépondérante

Cette méthode a été décrite dans le chapitre précédent sur les équilibres acido-basiques et il suffit de remplacer le couple acide/base par le couple donneur/accepteur, l'acide le plus fort par le donneur le plus fort, pK_A par pK_{Di} ...

Commencer donc par classer les couples donneur/accepteur sur un axe gradué en pL . Repérer le donneur le plus fort et l'accepteur le plus fort, les souligner et écrire la réaction entre les deux (R.P.).



Dans ce cas la R.P. sera : $ML_p^{n+} + M'^{n+} = M'L_p^{n+} + M^{n+}$.

3 Les équilibres de précipitation

3.1. Solubilité, solution saturée

Il peut y avoir, en solution, formation de solides c'est-à-dire de précipités.

Dans l'équilibre $MX_n(s) = M^{n+} + nX^-$, $MX_n(s)$ est un solide et les autres espèces sont dissoutes.

Pour cet équilibre le quotient de réaction, puisque l'activité de $MX_n(s)$ est égale à 1, est $[M^{n+}][X^-]^n$.

Une solution comportant la présence d'un précipité est dite saturée.

On place un solide $MX_n(s)$ dans une solution et on obtient un volume V de solution saturée.

La solubilité, notée s , est la quantité de solide qui s'est dissous, divisée par V .

Elle s'exprime donc en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.2. Produit de solubilité

Dans une solution saturée, à l'équilibre, le produit $[M^{n+}][X^-]^n$ vérifie $[M^{n+}][X^-]^n = \text{constante}$.

Cette constante est le produit de solubilité et est notée K_S .

$$MX_n(s) = M^{n+} + nX^-$$

- s'il y a présence de précipité (solution saturée) : $K_S = [M^{n+}][X^-]^n$;
- si le produit $[M^{n+}][X^-]^n < K_S$ il n'y a pas de précipité.

Si, initialement, les quantités de M^{n+} et X^- sont telles que $[M^{n+}][X^-]^n > K_S$, alors le système évolue (il n'y a alors pas d'équilibre) jusqu'à respecter $K_S = [M^{n+}][X^-]^n$ et l'équilibre est alors atteint.

Plus généralement, pour un sel de formule $M_pX_n(s)$ en équilibre avec une solution,

$$M_pX_n(s) = pM^{n+} + nX^{p-}, \quad K_S = [M^{n+}]^p \cdot [X^{p-}]^n$$

Remarque
Le produit de solubilité, comme toutes les constantes d'équilibre, est sans dimension et ne dépend que de la température. L'activité d'un solide en équilibre avec une solution est égale à 1.

3.3. Domaine d'existence d'un précipité

Les espèces peuvent être en quantités comparables ou, par exemple, une espèce dissoute peut être prédominante. C'est le diagramme de prédominance qui renseigne clairement sur la présence ou non en quantité non négligeable d'une espèce dissoute.

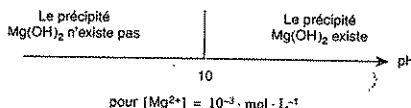
Les solides, eux, existent au contact d'une solution ou n'existent pas. On leur attribue donc un domaine d'existence (et non de prédominance...) à partir d'une certaine valeur de pH ou de pL (selon la nature de la particule échangée).

Exemple : Mg(OH)₂ (hydroxyde de magnésium).



Supposons que l'on verse de la soude très concentrée dans une solution contenant $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions Mg^{2+} .

Tant que $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 < K_s$: le précipité d'hydroxyde de magnésium n'existe pas. Le précipité existe donc à partir du pH pour lequel $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_s$, soit, pour cet exemple, $\text{pOH} = 4$ et donc $\text{pH} = 10$.



Avant la colle

Tester ses connaissances

> Corrigés p. 151

- b.
- | | |
|---------------------------------|------------------|
| $\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | Fe^{2+} |
| 0,9 | |
| pL | |
- 1 Dans l'étude des équilibres acido-basiques H_2O intervient dans deux couples : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ et le pH d'une solution aqueuse est compris entre 0 et 14. Dans l'étude des équilibres de complexation, pL n'est pas encadré par deux valeurs particulières.
- a. Vrai.
 b. Faux.
- 2 Soit le couple suivant : $\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Fe}^{2+}$. La constante globale de formation du complexe est $10^{3,7}$. Quel est le diagramme de prédominance ?
- a.
- | | |
|---------------------------------|------------------|
| $\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | Fe^{2+} |
| 3,7 | |
| pL | |
- 3 À une solution de nitrate de Fer III est ajoutée du sulfocyanure de potassium (KSCN). Un complexe rouge, FeSCN^{2+} , apparaît.
1. Cette solution est décolorée par addition de fluorure de sodium (NaF). Que s'est-il passé ?
 2. On acidifie la solution. La couleur rouge de FeSCN^{2+} réapparaît. Pourquoi ?
- Données :* Pour HF, $\text{p}K_A = 3,2$; SCN^- : ion spectateur.
- 4 Les solides purs n'apparaissent pas dans les constantes d'équilibre.
- a. Vrai.
 b. Faux.

- 5 On donne pour $\text{AgCl}(s)$: $pK_{S1} = 9,8$ et pour $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$: $pK_{S2} = 11,7$, dans l'eau pure à 25°C .

1. Déterminer la solubilité de $\text{AgCl}(s)$ dans l'eau pure à 25°C .

2. Déterminer la solubilité de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ dans l'eau pure à 25°C .

- 6 Un sel peu soluble dont l'anion est une base est plus soluble en milieu acide.

a. Vrai. b. Faux.

Savoir appliquer le cours

► Corrigés p. 151

- 1 Les ions Ag^+ forment avec les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ trois complexes successifs de constantes globales $\beta_1 = 10^{8,3}$, $\beta_2 = 10^{13,4}$, $\beta_3 = 10^{14,2}$.

Donner le diagramme de prédominance gradué en pS_2O_3 .

- 2 Les ions Ag^+ forment avec l'ammoniac NH_3 deux complexes successifs de constantes successives K_{F1} et K_{F2} .

On donne pour $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+/\text{Ag}^+$: $\log K_{F1} = 4,0$ et pour $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$:

$\log K_{F2} = 3,4$.

Donner le diagramme de prédominance gradué en pNH_3 .

- 3 Par addition d'une base forte dans une solution d'ions Al^{3+} il se forme tout d'abord un précipité d' $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ qui se redissout dans un excès d'ions HO^- en formant le complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. On néglige la dilution.

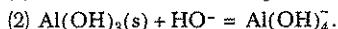
Données :



$pK_S = 33$ à 25°C



1. Déterminer les constantes des réactions suivantes,



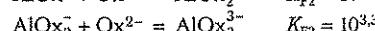
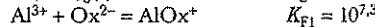
2. Quelles sont les valeurs de pH de début et de fin de précipitation d'une solution d'ions Al^{3+} à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

En déduire les domaines de prédominance des ions Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ainsi que le domaine d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$.

- 4 1. On dispose d'une solution d'ions Al^{3+} de concentration $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À partir de quel pH y a-t-il précipitation de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$?

2. On ajoute à la solution précédente $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions oxalate notés Ox^{2-} . À partir de quel pH y a-t-il précipitation de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$?

Données :



- 5 1. Dans une solution aqueuse, tamponnée à $\text{pH} = 4$, et contenant les cations Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} avec la même concentration $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on fait barboter du sulfure d'hydrogène H_2S . À l'équilibre la concentration en H_2S est

$$[\text{H}_2\text{S}] = C' = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Observe-t-on des précipités ? Si oui lesquels ?

2. Même question si on tamponne la solution à $\text{pH} = 10$.

Données : pour H_2S : $pK_1 = 7,0$ et $pK_2 = 12,9$. Produits de solubilité des sulfures : HgS , $pK_S = 51,8$; MnS , $pK_S = 9,6$; NiS , $pK_S = 18,5$.

- 6 Dans un bêcher contenant $V = 100 \text{ mL}$ d'eau, on place 10^{-3} mole de AgCl solide.

1. Quelle est la solubilité de AgCl ? On donne $pK_S = 9,8$.

2. Quelle quantité de thiosulfate de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, solide très soluble, faut-il ajouter pour faire disparaître le précipité sachant qu'il se forme l'ion complexe $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ de $pK_D = 14,15$?

1 – Diagramme de répartition

Les ions Ag^+ forment avec l'ammoniac NH_3 deux complexes successifs de constantes successives $K_{\text{F}1}$ et $K_{\text{F}2}$. On donne pour $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+/\text{Ag}^+$: $\log K_{\text{F}1} = 4,0$, et pour $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$: $\log K_{\text{F}2} = 3,4$. Une solution aqueuse contient initialement l'ion Ag^+ à la concentration $C_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On fait varier pNH_3 dans cette solution sans variation de volume.

- 1 Exprimer $\alpha_0 = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_0}$, $\alpha_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{C_0}$ et $\alpha_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{C_0}$ en fonction de $K_{\text{F}1}$, $K_{\text{F}2}$ et $[\text{NH}_3]$.
- 2 Représenter α_0 , α_1 et α_2 pour pNH_3 compris entre 1 et 6. Que constate-t-on ?

réolution méthodique

➤ 1

On commence par traduire la conservation de matière.

Il y a conservation de l'élément argent donc la concentration C_0 est telle que :

$$C_0 = [\text{Ag}^+]_{\text{initiale}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+].$$

• Pour exprimer α_0 on met $[\text{Ag}^+]$ en facteur donc :

$$C_0 = [\text{Ag}^+] \left(1 + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+]} + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} \right)$$

$$\text{soit } C_0 = [\text{Ag}^+] (1 + K_{\text{F}1}[\text{NH}_3] + K_{\text{F}1}K_{\text{F}2}[\text{NH}_3]^2)$$

d'où

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + K_{\text{F}1}[\text{NH}_3] + K_{\text{F}1}K_{\text{F}2}[\text{NH}_3]^2}$$

• Pour exprimer α_1 on met $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$ en facteur donc :

$$C_0 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} + 1 + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} \right)$$

$$\text{soit } C_0 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \left(\frac{1}{K_{\text{F}1}[\text{NH}_3]} + 1 + K_{\text{F}2}[\text{NH}_3] \right)$$

d'où

$$\alpha_1 = \frac{K_{\text{F}1}[\text{NH}_3]}{1 + K_{\text{F}1}[\text{NH}_3] + K_{\text{F}1}K_{\text{F}2}[\text{NH}_3]^2}$$

• Pour exprimer α_2 on met $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ en facteur donc :

$$C_0 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} + 1 \right)$$

$$\text{soit } C_0 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \left(\frac{1}{K_{\text{F}2}[\text{NH}_3]} + K_{\text{F}1} K_{\text{F}2} [\text{NH}_3]^2 + 1 \right)$$

d'où

$$\alpha_2 = \frac{K_{\text{F}1} K_{\text{F}2} [\text{NH}_3]^2}{1 + K_{\text{F}1} [\text{NH}_3] + K_{\text{F}1} K_{\text{F}2} [\text{NH}_3]^2}$$

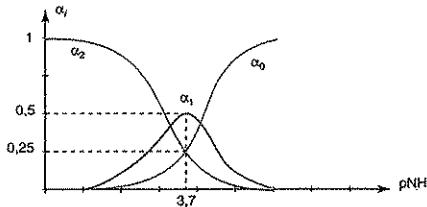
Bien sûr la relation $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$ est vérifiée.

2

Pour ce type de question, présenter les résultats sous forme d'un tableau.

pNH ₃	1	2	3	4	5	6
α_0	= 0	= 0	0,020	0,445	0,907	0,990
α_1	= 0	0,040	0,280	0,445	0,091	0,010
α_2	= 1	0,960	0,700	0,110	0,002	= 0

On en déduit les courbes demandées :



On constate que l'ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ n'est jamais une espèce prédominante.

en conclusion

Parmi tous les complexes que peut former un cation métallique avec un type de ligand, certains peuvent n'être jamais prédominants et on peut donc ne pas les prendre en compte.

2 – Influence du pH sur la solubilité d'un carbonate

CO_2 aqueux est un diacide : $\text{p}K_{\text{A}1} = 6,4$ et $\text{p}K_{\text{A}2} = 10,3$. ZnCO_3 est un sel peu soluble de $\text{p}K_s = 10,8$. On suppose qu'il n'y a pas de dégagement de CO_2 .

1 Exprimer la solubilité s de ZnCO_3 en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

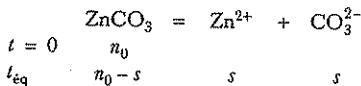
2 Tracer $\text{ps} = -\log s$ en fonction de pH pour pH compris entre 0 et 14.

réolution méthodique

1

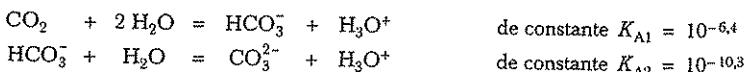
On commence par définir la grandeur demandée puis on l'exprime en fonction des grandeurs connues.

La mise en solution de n_0 moles de ZnCO_3 dans 1 litre conduit à l'équilibre suivant (pour 1 litre, la quantité de Zn^{2+} formée est donc la solubilité, et, d'après les coefficients stœchiométriques, c'est aussi la quantité de CO_3^{2-} apparaissant juste après la dissolution) :

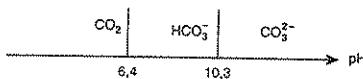


La solubilité n'a de sens et n'est donc définie que si le précipité existe donc $n_0 - s > 0$.

Quand le pH varie, CO_3^{2-} peut être sous forme HCO_3^- ou CO_2 du fait des équilibres suivants :



En effet, le diagramme de prédominance utile est :



Ainsi, par exemple, si on place une solution d'ions CO_3^{2-} à $\text{pH} = 8$ les ions CO_3^{2-} sont transformés en ions HCO_3^- et existent donc sous forme d'ions HCO_3^- .

Donc la solubilité s s'exprime pour un pH quelconque par l'expression :

$$s = [\text{Zn}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{initiale}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2].$$

L'énoncé précise qu'il n'y a pas de dégagement de CO_2 : tout le CO_2 reste donc dissous. Pour exprimer s, on met $[\text{CO}_3^{2-}]$ en facteur, donc :

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right).$$

Or les constantes des équilibres acido-basiques sont : $K_{A1} = \frac{h[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$

$$\text{et } K_{A2} = \frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \text{ soit } s = [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}} \right).$$

La solubilité n'est définie que si le précipité existe donc la relation $K_S = [\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ est toujours vérifiée tant que l'on cherche à exprimer s. De plus $\text{Zn}_{\text{dissous}}$ n'existe que sous forme Zn^{2+} donc $s = [\text{Zn}^{2+}]$ quel que soit le pH de la solution.

Ainsi la relation $K_S = s[\text{CO}_3^{2-}]$ est toujours vérifiée donc $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_S}{s}$.

$$\text{Donc } s = \frac{K_S}{s} \left(1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}} \right) \text{ d'où } s^2 = K_S \left(1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}} \right) \text{ (relation (A)).}$$

On peut répondre à la question posée en distinguant les trois domaines de prédominance.

- Pour $\text{pH} < 6,4$: la seule espèce dissoute provenant de CO_3^{2-} est CO_2 donc $s = [\text{CO}_2]$ soit :

$$s = \frac{h[\text{HCO}_3^-]}{K_{A1}} = \frac{h}{K_{A1}} \frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{K_{A2}} \text{ avec } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_S}{s}$$

d'où $s = \frac{h^2[\text{CO}_3^{2-}]}{K_{A1}K_{A2}} = \frac{h^2 \frac{K_S}{s}}{K_{A1}K_{A2}}$ soit $s^2 = K_S \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}}$ ce qui correspond bien à la relation (A) lorsqu'on néglige CO_3^{2-} et HCO_3^- : $s^2 = K_S \left(\chi + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}} \right)$.

- Pour $6,4 < \text{pH} < 10,3$: la seule espèce dissoute provenant de CO_3^{2-} est HCO_3^- donc :

$$s = [\text{HCO}_3^-] \text{ soit } s = \frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{K_{A2}} \text{ avec (voir plus haut)} [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_S}{s}$$

d'où $s = \frac{h \frac{K_S}{s}}{K_{A2}}$ soit $s^2 = K_S \frac{h}{K_{A2}}$ ce qui correspond bien à la relation (A) lorsqu'on néglige CO_3^{2-} et CO_2 : $s^2 = K_S \left(\chi + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}} \right)$.

- Pour $10,3 < \text{pH}$: la seule espèce dissoute est CO_3^{2-} donc $s = [\text{CO}_3^{2-}]$ soit, avec :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_S}{s}, \quad s^2 = K_S \text{ ce qui correspond bien à la relation (A) lorsqu'on néglige } \text{HCO}_3^- \text{ et } \text{CO}_2 : s^2 = K_S \left(1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}} \right).$$

» 2

OPOS

GOW

On effectue les applications numériques nécessaires à la construction de la courbe.

- Pour $\text{pH} < 6,4$: $s^2 = K_S \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}}$ donc $2ps = pK_S + 2\text{pH} - pK_{A1} - pK_{A2}$, soit finalement $ps = \text{pH} - 2,95$. La représentation est donc une droite de pente 1.

- Pour $6,4 < \text{pH} < 10,3$: $s^2 = K_S \frac{h}{K_{A2}}$ donc $2ps = pK_S + \text{pH} - pK_{A2}$, soit finalement $ps = 0,5\text{pH} + 0,25$. La représentation est donc une droite de pente 0,5.

- Pour $10,3 < \text{pH}$: $s^2 = K_S$ donc $ps = 0,5pK_S$, soit finalement $ps = 5,4$.

La représentation est donc une droite horizontale (pente nulle).

On en déduit les courbes demandées :

Remarque : au voisinage des pK_A les résultats précédents ne sont plus rigoureux car les approximations faites ne sont plus valables.

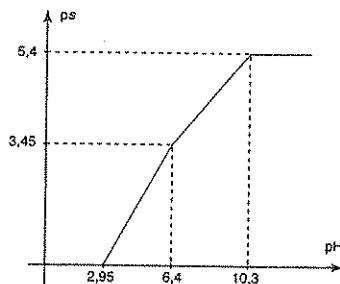
On peut calculer ps aux valeurs particulières $pH = 6,4$ et $pH = 10,3$.

Exemple à pH = 6,4 : $[HCO_3^-] = [CO_2]$ soit

$$s^2 = K_S \left(\frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}} \right) \text{ avec } pH = pK_{A1}$$

$$\text{soit } s^2 = 2K_S \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

d'où finalement $ps = 3,30$.



en conclusion

Si une espèce formée à partir de la dissolution d'un solide possède des propriétés acido-basiques, la solubilité dépend du pH de la solution.

3 – Hydroxyde métallique amphotère

On donne :



1 Calculer la constante K'_S de la réaction :



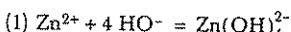
2 On dispose d'une solution aqueuse de Zn^{2+} à 10^{-2} mol · L⁻¹. On ajoute peu à peu de la soude. Représenter le diagramme de prédominance des espèces dissoutes et le diagramme d'existence des solides.

3 On note s la solubilité de $Zn(OH)_2(s)$. Tracer $\log s$ en fonction de pH en partant de la solution précédente.

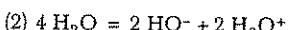
réolution méthodique

1

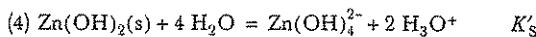
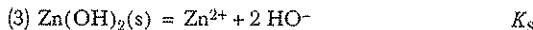
On utilise les données pour déterminer la constante demandée.



$$K_D^{-1}$$



$$K_e^2$$



$$\text{donc } K'_S = [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_S K_e}{K_D}$$

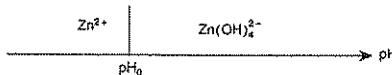
$$K'_S = 2 \cdot 10^{-30}$$

2

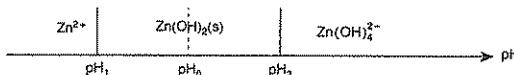
On analyse d'abord ce qui se passe qualitativement puis on effectue les applications numériques.

La mise en solution de $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ peut donner les espèces dissoutes suivantes contenant l'élément Zn : Zn^{2+} et Zn(OH)_4^{2-} .

- Donnons l'allure du diagramme de prédominance (espèces donc dissoutes) :



- Pour $\text{pH} < \text{pH}_0$: Zn(OH)_4^{2-} est en quantité négligeable devant Zn^{2+} .
- Pour $\text{pH} > \text{pH}_0$: Zn^{2+} est en quantité négligeable devant Zn(OH)_4^{2-} .
- Superposons le diagramme d'existence de $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$. On remarque qu'il faut 4 HO^- pour former Zn(OH)_4^{2-} et seulement 2 HO^- pour former $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$. Donc $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ va apparaître avant que Zn(OH)_4^{2-} n'apparaisse.



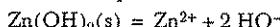
- Valeur de pH_0 : pH_0 est le pH pour lequel $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Zn(OH)}_4^{2-}]$.

Donc, en remplaçant $[\text{Zn}^{2+}]$ et $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}]$ par leurs expressions respectives, on

$$\text{obtient : } \frac{K_S}{[\text{HO}^-]_0^2} = \frac{K'_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]_0^2} \text{ soit, avec } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 [\text{HO}^-]_0, [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = \left[\frac{K_S K_e^{1/4}}{K'_S} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{soit } \text{pH}_0 = 10,2.$$

- Calcul de pH_1 : c'est le pH d'apparition du précipité $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ quand on ajoute des ions HO^- à la solution d'ions Zn^{2+} puisque c'est le pH frontière entre Zn^{2+} et $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$. Il faut donc considérer l'équilibre entre Zn^{2+} et $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$.



À la limite d'apparition du précipité la relation $K_S = [\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2$ est vérifiée et la concentration en Zn^{2+} vaut $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (importance de raisonner « à la limite... »).

$$\text{Donc } [\text{HO}^-]_1 = \sqrt{\frac{K_S}{[\text{Zn}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-17}}{10^{-2}}} = 4,47 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } \text{pOH}_1 = 7,8$$

$$\text{d'où } \text{pH}_1 = 6,7.$$

Chimie des solvants et des solutés

Exercices de révision

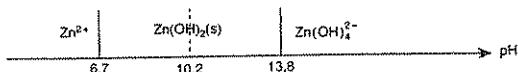
- **Calcul de pH_2** : c'est le pH de disparition du précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ quand on continue à ajouter des ions HO^- puisque c'est le pH frontière entre $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Il faut donc considérer l'équilibre entre $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.



À la limite de disparition du précipité la relation $K'_S = [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2$ est vérifiée et la concentration en $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ vaut $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (on raisonne encore « à la limite... ») et tout $\text{Zn}_{\text{dissous}}$ est sous forme $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ à $\text{pH}_2 > \text{pH}_0$.

$$\text{Donc } [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \sqrt{\frac{K'_S}{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-30}}{10^{-2}}} = 1,41 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } \boxed{\text{pH}_2 = 13,8}.$$

Le diagramme réunissant le diagramme de prédominance des espèces dissoutes et le diagramme d'existence des solides est donc :



3

On simplifie l'expression de la solubilité selon le domaine envisagé.

La mise en solution de $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ peut donner les espèces dissoutes suivantes contenant l'élément Zn : Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

Lors de la réaction (3), 1 mole de $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ donne 1 mole de Zn^{2+} et, lors de la réaction (4), 1 mole de $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ donne 1 mole de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

Ainsi, d'après les coefficients stœchiométriques : $s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$.

Il est important de bien comprendre que, la solubilité n'étant définie que lorsque le précipité existe, s n'est définie que pour $\text{pH}_1 < \text{pH} < \text{pH}_2$.

• Pour $\text{pH} < \text{pH}_1$: Zn est uniquement sous forme Zn^{2+} , il n'y a pas de précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$. La concentration en Zn dissous est donc $C = [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pC} = -\log C = 2$. La solubilité s n'est pas définie.

• Pour $\text{pH}_1 < \text{pH} < \text{pH}_0$: le précipité existe donc s est définie. $\text{Zn}_{\text{dissous}}$ est uniquement sous forme Zn^{2+} . $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ est en quantité négligeable donc $s = [\text{Zn}^{2+}]$.

Or $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_S}{[\text{HO}^-]^2}$ et $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$ d'où $s = \frac{h^2 K_S}{K_e^2}$ et $\log s = -2\text{pH} + 11,3$.

• Pour $\text{pH}_0 < \text{pH} < \text{pH}_2$: le précipité existe donc s est définie. $\text{Zn}_{\text{dissous}}$ est uniquement sous forme $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Zn^{2+} est en quantité négligeable donc $s = [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$.

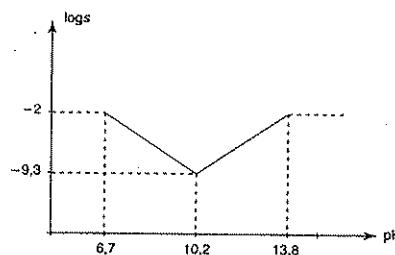
Or $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = \frac{K'_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$ d'où $s = \frac{h^2 K'_S}{h^2}$ et $\log s = 2\text{pH} - 29,7$.

Au voisinage de pH_0 , les deux ions coexistent. Les expressions de ps sont approchées.

Pour $\text{pH} = \text{pH}_0$, Zn^{2+} et $[\text{ZnOH}^{2+}] = [\text{Zn(OH)}_4^{2-}]$, $ps = 9,0$.

- Pour $\text{pH}_2 < \text{pH}$: Zn est uniquement sous forme Zn(OH)_4^{2-} , il n'y a pas de précipité $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$. La concentration en Zn dissous est donc $C = [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (dans ce domaine de pH, tous les Zn^{2+} ont été transformés en Zn(OH)_4^{2-} par ajout d'ions HO^-) et $pC = -\log C = 2$. La solubilité s n'est pas définie.

La courbe demandée est la suivante :



en conclusion

- Pour un hydroxyde métallique amphotère, la courbe $\log s$ en fonction de pH présente un minimum, ou, ce qui revient au même, la courbe ps en fonction de pH présente un maximum.

- Il y a donc un extrémum de solubilité.

1

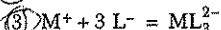
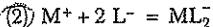
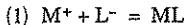
10 min

Corrigé p. 153

À propos de la réaction prépondérante

Pour les réactions acide/base presque tous les bilans ont la même stéchiométrie. Ainsi le titrage d'un acide AH s'écrit en général sous la forme : $AH + B \rightarrow A^- + BH^+$. En revanche, la formation d'un complexe présente souvent diverses stéchiométries et on doit alors faire attention à ne pas comparer directement les constantes de formation de complexes qui n'ont pas la même stéchiométrie. On réalise des mélanges de M^+ et L^- en proportions stéchiométriques avec

$[M^+]_{\text{initiale}} = C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les réactions suivantes :



Calculer les valeurs que doivent avoir les trois constantes d'équilibre pour que le taux d'avancement de chaque réaction soit égal à 99 %.

2

15 min

Corrigé p. 153

Réactions de complexation

On considère les complexes suivants dont on donne les $\log \beta_i$ (en notant Y^{4-} l'ion éthylénediaminetétracétate) :

$$-\text{BaY}^{2-} : \log \beta = 7,1$$

$$-\text{ZnY}^{2-} : \log \beta' = 16,3$$

$$-\text{FeY}^{2-} : \log \beta'' = 14,3$$

$$-\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-} : \log \beta_4 = 27,3$$

$$-\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} : \log \beta_6 = 31,0$$

1. Tracer un diagramme de prédominance en $pY = -\log[Y^{4-}]$.

2. Écrire les équations-bilans et déterminer les constantes d'équilibre des réactions entre :

a. Fe^{2+} et BaY^{2-}

b. Ba^{2+} et ZnY^{2-}

c. Fe^{2+} et ZnY^{2-}

3. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et Cu^{2+} et déterminer la constante d'équilibre.

3

30 min

x

Corrigé p. 153

Titrage complexométrique : dureté d'une eau (d'après ENSTIM)

La dureté de l'eau est un concept qui a été introduit afin de connaître la teneur en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Les eaux dites dures sont riches en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Elles ont l'inconvénient de faire précipiter les savons qui perdent alors leur pouvoir moussant. De plus, elles favorisent la formation de tartre (CaCO_3 et MgCO_3) dans les canalisations. On se propose de déterminer la dureté totale, c'est-à-dire la somme $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$, d'une eau minérale en la titrant à l'aide d'acide éthylénediaminetétracétique (EDTA) noté H_4Y .

Le mode opératoire est le suivant : on place 10 mL d'eau à analyser dans un erlenmeyer de 150 mL. On y ajoute 10 mL d'une solution tampon de $\text{pH} = 10$ et 12 gouttes d'une solution d'indicateur coloré Calmagite. La solution, incolore avant l'ajout du Calmagite, prend alors une coloration « lie de vin ». On place dans la burette une solution de sel disodique d'acide éthylénediaminetétracétique dihydraté ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}, 2 \text{H}_2\text{O}$) de concentration $C = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On appelle V le volume de titrant versé. On observe le virage de la solution du rose au bleu pour un volume versé $V = V_c$.

Dans une solution tamponnée à $\text{pH} = 10$, l'indicateur Calmagite (noté In) est rose « lie de vin » lorsqu'il est complexé à Mg^{2+} et il est bleu lorsqu'aucun Mg^{2+} n'est disponible. L'EDTA (noté H_4Y) complexe les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} pour donner des ions MgY^{2-} et CaY^{2-} .

Ces complexes EDTA-métal sont incolores.

On donne les masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\text{Mg} = 24,3 \text{ et } \text{Ca} = 40,1.$$

On donne les constantes d'équilibre dans l'eau à 25°C :

$$-\text{Produit ionique de l'eau : } \text{p}K_\text{c} = 14,0$$

$$-\text{p}K_\text{A} (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

$$-\text{p}K_\text{S} (\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10,7$$

$$-\text{Mg}^{2+} + \text{In} = \text{MgIn}^{2+} \quad \beta = 4,9 \cdot 10^5$$

$$-\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{CaY}^{2-} \quad \beta' = 5,0 \cdot 10^{10}$$

$$-\text{Mg}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{MgY}^{2-} \quad \beta'' = 4,9 \cdot 10^8$$

$$-\text{p}K_\text{A,i} \text{ successifs de l'EDTA } (\text{H}_4\text{Y}) :$$

$$2,0 ; 2,7 ; 6,4 ; 10,2.$$

1. Écrire l'équation-bilan des deux réactions de titrage qui se produisent pour $0 < V_e < V_e$.

2. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui explique le changement de couleur à l'équivalence.

3. Lors de ce type de titrage, la concentration en Mg^{2+} est souvent trop faible pour que le virage du Calmagite soit visible. Pour accentuer l'intensité du virage, on ajoute quelques gouttes de solution de Na_2MgY à l'échantillon d'eau à analyser.

a. Écrire l'équation-bilan de la réaction prépondérante qui se produit quand on ajoute des ions MgY^{2-} à un mélange d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} .

b. Calculer sa constante d'équilibre. Expliquer l'intérêt de l'ajout de Na_2MgY .

c. Montrer que l'ajout des quelques gouttes de solution de Na_2MgY ne modifie pas la valeur du volume à l'équivalence.

4. Le volume d'EDTA nécessaire pour observer le virage de la solution est $V_e = 3,0 \text{ mL}$.

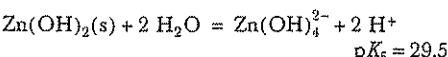
a. En déduire la valeur de $[Ca^{2+}]_0 + [Mg^{2+}]_0$ dans l'échantillon à analyser.

b. Sur l'étiquette de la bouteille d'eau, le fabricant indique les teneurs en ions suivantes :

$Ca^{2+} : 467 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ et $Mg^{2+} : 84 \text{ mg} \cdot L^{-1}$.

Ces valeurs sont-elles compatibles avec le résultat expérimental ?

c. Lors de l'étude de ce titrage, on n'a pas tenu compte de la formation éventuelle d'un précipité de $Mg(OH)_2$. Justifier.



1. Soit $s = C_{Zn}$ la concentration totale de l'élément zinc en présence du précipité. Exprimer s en fonction de $[H^+] = h$ et des constantes K_i des différents équilibres.

2. Selon les valeurs du pH, donner les espèces solubles prédominantes.

3. Tracer $\log s$ en fonction du pH. Pour chaque valeur du pH, on ne considérera que l'espèce soluble prédominante. La courbe se réduit alors à une succession de segments de droite dont on donnera la pente.

Cette courbe divise le plan en domaines. Indiquer dans chaque domaine quelle est l'espèce prédominante.

4. On mélange 50 mL de chlorure de zinc de concentration $C = 0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et 50 mL de soude de même concentration C . Déterminer les espèces présentes en solution et le pH de la solution.

5)  15 min

> Corrigé p. 154

Détermination de constante d'équilibre par conductimétrie

1. On mesure la conductivité d'une solution aqueuse saturée en $PbSO_4$. On trouve : $\sigma = 39,5 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot cm^{-1}$.

En déduire le produit de solubilité de $PbSO_4$.

2. On mesure la conductivité d'une solution aqueuse d'acide acétique CH_3COOH de concentration $C = 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

On trouve $\sigma = 47,7 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot cm^{-1}$.

Déterminer le pK_A de cet acide.

Données : conductivités molaires limites des ions en $S \cdot cm^2 : \lambda(H_3O^+) = 362$,
 $\lambda(CH_3COO^-) = 42$; $\lambda(Pb^{2+}) = 73$; $\lambda(SO_4^{2-}) = 83$.
S est le symbole du siemens = ohm $^{-1}$.

6)  40 min

> Corrigé p. 154

Les ions de l'aluminium en solution aqueuse (d'après Centrale)

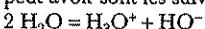
La production de l'aluminium par électrolyse de l'alumine fondue nécessite une décomposition préalable de la bauxite pour en extraire l'alumine la plus

4)  40 min 

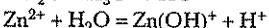
> Corrigé p. 154

Le zinc en solution aqueuse (d'après ESIM)

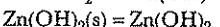
L'ion zinc en solution peut précipiter ou se redissoudre selon le pH de la solution. $Zn(OH)_2(s)$ est la forme solide ou précipité de l'hydroxyde de zinc ; les autres composés dont $Zn(OH)_2$ sont des formes solubles dans l'eau. Les équilibres que l'on peut avoir sont les suivants :



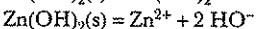
$$pK_e = 14$$



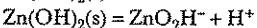
$$pK_1 = 8,3$$



$$pK_2 = 5,4$$



$$pK_3 = 17,0$$



$$pK_4 = 17,0$$

pure possible (procédé Bayer) : de la bauxite séchée et moulue est décomposée, dans un autoclave, avec de la soude. L'aluminium passe en solution sous forme d'aluminate Al(OH)_4^- et les mélanges restent dans la boue rouge. L'aluminium est ensuite précipité sous forme d'hydroxyde d'aluminium Al(OH)_3 , qui donne Al_2O_3 après calcination. On se propose dans cette partie d'étudier la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. Afin de simplifier la description des phénomènes chimiques, on considère que l'aluminium en solution aqueuse se trouve sous l'une des formes suivantes : Al^{3+} , Al(OH)^{2+} et Al(OH)^- . On donne pour le couple acide/base :

$$\text{pK}_A(\text{Al}^{3+}/\text{Al(OH)}^{2+}) = 5,$$

On donne les constantes d'équilibre à 25 °C :

- Produit ionique de l'eau $\text{pK}_w = 14,0$
- $\text{Al(OH)}_3 = \text{Al}^{3+} + 3 \text{HO}^-$ $K_s = 10^{-32}$
- $\text{Al(OH)}_3 + \text{HO}^- = \text{Al(OH)}_4^-$ $K = 10^3$

On désigne par s la concentration molaire totale de l'aluminium en solution aqueuse en présence du précipité d'hydroxyde d'aluminium (c'est-à-dire que s est exprimée en tenant compte des trois ions existant dans la solution) et on pose :

$$x_1 = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{s}, \quad x_2 = \frac{[\text{Al(OH)}^{2+}]}{s}$$

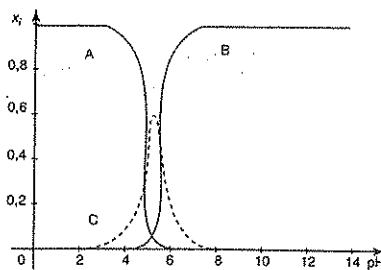
$$\text{et } x_3 = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-]}{s}.$$

1. Exprimer x_1 , x_2 et x_3 en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et de K_A , K_S , K et K_w . Mettre les expressions des x_i sous la forme :

$$x_i =$$

$$\frac{1}{1 + f_i(K_A, K_S, K_E, K, h) + g_i(K_A, K_S, K_E, K, h)}$$

2. Le graphe ci-dessous représente les variations des x_i en fonction du pH. Identifier les différentes courbes en justifiant vos choix.



3. On ajoute progressivement de la soude suffisamment concentrée (le volume reste pratiquement constant) à une solution de chlorure d'aluminium de concentration $C_0 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Un précipité apparaît pour pH_1 et disparaît pour pH_2 . Interpréter ce phénomène et déterminer pH_1 et pH_2 . Justifier les approximations éventuelles à l'aide du graphe.
- Déterminer la valeur pH_3 pour laquelle la quantité de précipité est la plus grande.
- Montrer que si C_0 est inférieure à une limite s_m que l'on calculera, il est impossible de former le précipité.



Corrigé p. 155

Dissolution d'un précipité par complexation

À un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de mercure-II ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute de l'iodure de potassium (KI) solide (augmentation de volume négligeable).

1. Quelle masse m_1 de KI faut-il ajouter pour qu'apparaisse un précipité de HgI_2 ? Déterminer les concentrations des espèces au moment où apparaît ce précipité.

2. Quelle masse m_2 de KI faut-il ajouter pour que disparaisse le précipité de HgI_2 sachant qu'il se forme l'ion complexe HgI_4^{2-} ?

Données : masse molaire de KI : 166 g ; produit de solubilité de HgI_2 : $\text{pK}_S = 28$; constante de dissociation de HgI_4^{2-} : $\text{pK}_D = 30$.

Tester ses connaissances

1 Réponse a. La concentration en ligand libre n'est pas bornée.

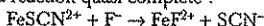
En fait, elle intervient dans les complexes comme $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ qu'on note d'ailleurs Fe^{3+} . Il n'y a donc qu'un seul couple, éventuellement, qui fait intervenir le solvant.

2 Réponse b.

$\text{Fe}^{2+} + 4 \text{NH}_3 = \text{Fe}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a pour constante de formation $\beta = \frac{[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$.

La frontière correspond à $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ donc à $10^{3,7} = [\text{NH}_3]^{-4}$ soit $\text{pNH}_3 = 3,7/4 = 0,9$.

3 1. L'ion F^- est un ligand plus fort que SCN^- . On assiste à la réaction quasi-complète :

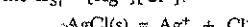


L'ion FeF^{2+} est incolore.

2. Quand on passe en milieu acide, l'ion F^- , base faible, disparaît et il ne reste que l'ion SCN^- pour complexer le Fer III.

4 Réponse a car l'activité d'un solide est égale à 1 s'il est présent en solution aqueuse.

5 1. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}(\text{s})$ a pour produit de solubilité $K_{\text{SI}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.

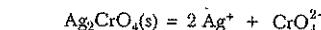


$t=0$ excès

t_{eq} excès s s

$$K_{\text{SI}} = s^2 \text{ d'où } s = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. 2 $\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ a pour produit de solubilité $K_{\text{S2}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$.



$t=0$ excès

t_{eq} excès $2s$ s

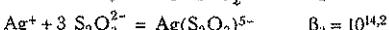
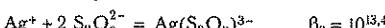
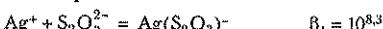
$$K_{\text{S2}} = 4s^3 \cdot s \text{ d'où } s = 7,93 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Remarque : les deux solubilités sont du même ordre de grandeur alors que les produits de solubilité sont très différents : $K_{\text{SI}} \approx 100 K_{\text{S2}}$.

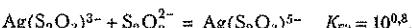
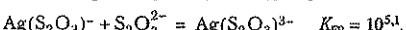
6 Réponse a. Quand le milieu devient acide, la concentration en anion diminue. Ce dernier est remplacé par son acide conjugué. Le produit de solubilité restant constant, la solubilité qui est la concentration du cation augmente donc.

Savoir appliquer le cours

1 Les équilibres à considérer sont :



Donc, pour construire le diagramme, il faut envisager les équilibres successifs :

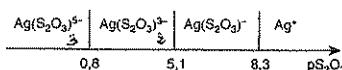


En effet,

$$K_{\text{F2}} = \frac{1}{K_{\text{D2}}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^{-}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} = \frac{\beta_2}{\beta_1}$$

$$\text{et } K_{\text{F3}} = \frac{1}{K_{\text{D3}}} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} = \frac{\beta_3}{\beta_2}$$

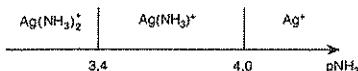
donc le diagramme est :



Remarque : quand pS_2O_3 augmente cela signifie que $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ diminue ; on place donc les espèces de moins en moins riches en $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ vers la droite sur l'axe, dans le sens croissant de pS_2O_3 .

2 $K_{\text{FI}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$ donc à la frontière entre $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ et Ag^+ , $\text{pNH}_3 = \text{pK}_{\text{D1}} = 4$.

$K_{F2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}$ donc à la frontière entre $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ et $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$,
 $\text{pNH}_3 = \text{p}K_{D2} = 3,4$.



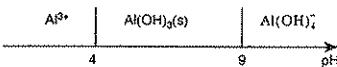
La croissance de pNH_3 signifie que $[\text{NH}_3]$ diminue et donc Ag^+ prédomine à pNH_3 élevé.

3. 1. $\text{Al}^{3+} + 3 \text{HO}^- = \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \quad K_1 = K_S^{-1} = 10^{33}$
 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{HO}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^- \quad K_2 = K_F K_S = 10^2$.
 En effet :

$$K_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{HO}^-]} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{\frac{[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{K_F}} = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{K_S}$$

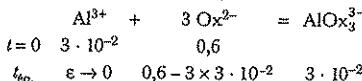
2.

• À la limite d'apparition du précipité :
 $K_S = 10^{-33} = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3$
 avec $[\text{Al}^{3+}] \approx 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 donc $K_S = 10^{-33} = 10^{-3}[\text{HO}^-]^3$ soit $3 \text{ pOH} = 30$
 soit $\text{pOH} = 10$ et $\text{pH} = \text{pH}_1 = 14 - 10 = 4$.
 • À la limite de disparition du précipité
 $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (tous les Al^{3+} ont été transformés en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$)
 donc $K_2 = 10^2 = 10^{-3}[\text{HO}^-]^{-1}$ soit $\text{pOH} = 5$
 soit $\text{pH} = \text{pH}_2 = 14 - 5 = 9$.
 D'où :



4. 1. À la limite d'apparition du précipité :
 $K_S = 10^{-32,3} = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3$ avec
 $[\text{Al}^{3+}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'où le pH d'apparition du précipité est égal à 3,7.

2. Si on considère la réaction globale :



On remarque que les ions Ox^{2-} sont en excès donc la réaction globale a lieu avec une constante :
 $K = K_F K_F K_S$ soit $K = 10^{16,3}$.

Or $K = \frac{[\text{AlOx}_3^{3-}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{Ox}^{2-}]^3}$ donc

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{[\text{AlOx}_3^{3-}]}{K[\text{Ox}^{2-}]^3} = \frac{3 \cdot 10^{-2}}{10^{16,3}(0,6 - 3,3 \cdot 10^{-2})^3}$$

soit $[\text{Al}^{3+}] = 1,13 \cdot 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

En reprenant $K_S = 10^{-32,3} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ avec $[\text{Al}^{3+}] = 1,13 \cdot 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on obtient le nouveau pH d'apparition du précipité égal à 8,9 > 3,7.

Remarque : Il faut davantage d'ions HO^- pour faire précipiter le solide car il y a moins d'ions Al^{3+} libres disponibles que dans la question précédente du fait de la complexation d'une partie d'entre eux.

On dit qu'il y a *dissimulation* des ions Al^{3+} , vis-à-vis de la précipitation, par complexation avec Ox^{2-} .

5.

1. Il faut d'abord trouver la concentration de l'ion sulfure à pH = 4 avec $[\text{H}_2\text{S}] = C' = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 À l'aide de l'expression des pK_A de H_2S on trouve facilement :

$$[\text{S}^{2-}] = K_1 K_2 \cdot C'/h^2 = 10^{-12,9}$$

$$(h = 10^{-\text{pH}})$$

Le produit $[\text{S}^{2-}][\text{M}^{2+}] = 10^{-14,9}$ est donc supérieur à $K_S(\text{HgS})$ et $K_S(\text{NiS})$. On va voir se former un mélange des deux précipités, HgS et NiS .

2. À pH = 10 on trouve : $[\text{S}^{2-}] = 10^{-24,9}$ et donc $[\text{S}^{2-}][\text{M}^{2+}] = 10^{-26,9}$.

Dans ce cas seul HgS précipite.

6. 1. Dans l'eau pure :

$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = K_S^{1/2} = 10^{-4,9}$. La solubilité est donc $s = 10^{-4,9} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Quand le précipité disparaît, on a $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}$ et donc $[\text{Ag}^+] = K_S/[\text{Cl}^-] = 10^{-7,8}$. Tout l'argent est complexé : $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. De la constante de dissociation du complexe, on tire la concentration en $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ libre :

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3 \cdot [\text{Ag}^+]/[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}] = 10^{-14,15}$$

d'où $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La quantité de thiosulfate à ajouter est :

$$n = V([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + 3 [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]) \\ = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mole.}$$

S'entraîner

1 On effectue un bilan de matière pour chaque réaction.

Soit ξ l'avancement de la réaction



$$\begin{array}{lll} t=0 & n_0 & n_0 \\ t_{\text{eq.}} & n_0 - \xi & n_0 - \xi & \xi \end{array}$$

Le taux d'avancement est $x = \frac{\xi}{n_0}$ donc $C_0 = \frac{n_0}{V}$

(V = volume de la solution) et $\frac{n_0 - \xi}{V} = C_0(1 - x)$ et

$$K_1 = \frac{C_0 \xi}{C_0^2 (1 - \xi)^2} = \frac{\xi}{C_0 (1 - \xi)^2}$$

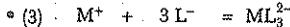
Pour $\xi = 0,99$, on trouve $K_1 = 10^5$.



$$\begin{array}{lll} t=0 & n_0 & 2n_0 \\ t_{\text{eq.}} & n_0 - \xi & 2n_0 - 2\xi & \xi \end{array}$$

$$K_2 = \frac{\xi}{4C_0^2 (1 - \xi)^3}$$

Pour $\xi = 0,99$, on trouve $K_2 = 2,5 \cdot 10^7$.



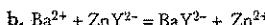
$$\begin{array}{lll} t=0 & n_0 & 3n_0 \\ t_{\text{eq.}} & n_0 - \xi & 3n_0 - 3\xi & \xi \end{array}$$

$$K_3 = \frac{\xi}{27C_0^3 (1 - \xi)^4}$$

Pour $\xi = 0,99$, on trouve $K_3 = 3,7 \cdot 10^9$.

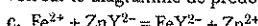
Remarque : Les trois constantes d'équilibre sont différentes mais l'avancement est le même. Il faut donc faire attention à ne pas comparer des constantes d'équilibre, pour choisir la réaction prépondérante, sans s'être assuré que les stoichiométries des réactions comparées sont les mêmes.

En effet, ici, $K_3 \gg K_2 \gg K_1$ mais aucune des trois réactions n'est prépondérante !



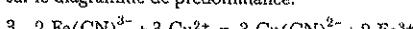
$$K = \frac{[BaY^{2-}][Zn^{2+}]}{[Ba^{2+}][ZnY^{2-}]} = \frac{\beta''}{\beta'} = 10^{-9,2}$$

$K = 6,3 \cdot 10^{-10}$: la réaction est très peu avancée ce qui se voit sur le diagramme de prédominance.



$$K = \frac{[FeY^{2-}][Zn^{2+}]}{[Fe^{2+}][ZnY^{2-}]} = \frac{\beta'''}{\beta'} = 10^{-2}$$

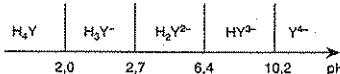
$K = 1,0 \cdot 10^{-2}$: la réaction est peu avancée ce qui se voit sur le diagramme de prédominance.



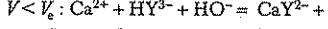
$$K = \frac{[Cu(CN)_4^{2-}]^3 [Fe^{3+}]^2}{[Cu^{2+}]^3 [Fe(CN)_3^{3-}]^2} = \frac{\beta_4^3}{\beta_3^2} = 10^{19,9}$$

$K = 7,9 \cdot 10^{19}$: la réaction est quantitative.

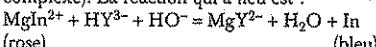
3 Le diagramme de prédominance de l'EDTA est :



1. À pH = 10 l'EDTA est majoritairement sous la forme HY²⁻.



2. Quand l'équivalence est atteinte les ions calcium et magnésium libres ont été complexés avec l'EDTA. Le complexe Mg-Calmagite est dissocié et le complexe MgY²⁻ est formé. La couleur de la solution passe donc du rose (Calmagite complexé) au bleu (Calmagite non complexé). La réaction qui a lieu est :



3. a. La réaction qui a lieu est :



b. $K = \frac{5,0 \cdot 10^{10}}{4,9 \cdot 10^8} = 10^2 \gg 1$. Cette réaction est quasi-totale. Il y a autant de Mg²⁺ formés que de Ca²⁺ consommés donc [Ca²⁺] + [Mg²⁺] = constante.

Remarque : en augmentant la concentration en Mg²⁺ l'intensité du virage est accentuée.

c. Puisque [Ca²⁺] + [Mg²⁺] = constante, le volume équivalent n'est pas modifié.

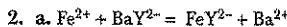
4. a. À l'équivalence :

$$n(Ca^{2+})_0 + n(Mg^{2+})_0 = n(\text{EDTA})_{\text{vérifié}} = C_{\text{EDTA}} \cdot V_e$$

soit :

$$[Ca^{2+}]_0 + [Mg^{2+}]_0 = \frac{0,05 \cdot 0,003}{0,01} = 0,015 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

7,1	14,3	16,3	pY
BaY ²⁻	Ba ²⁺		
FeY ²⁻	Fe ³⁺		
ZnY ²⁻	Zn ²⁺		



$$K = \frac{[(FeY)^{2-}][Ba^{2+}]}{[Fe^{2+}][BaY^{2-}]} = \frac{\beta''}{\beta} = 10^{-7,2}$$

$K = 1,6 \cdot 10^7$: la réaction est quantitative ce qui se voit sur le diagramme de prédominance.

b. Les concentrations affichées sur l'étiquette sont :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq.}} = \frac{0,467}{40,1} = 11,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{Mg}^{2+}]_{\text{éq.}} = \frac{0,084}{24,3} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Donc $([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])_{\text{éq.}} = 15,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ce

qui est compatible avec le résultat expérimental !

c. Le précipité n'existe pas si $[\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2 < K_S$.

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_s}{10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 3,5 \cdot 10^{-3} \frac{10}{20} = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(dilution)

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = 1,75 \cdot 10^{-11} < K_S$$

$$(K_S = 10^{-10,7} = 1,99 \cdot 10^{-11}).$$

Donc le précipité ne se forme pas.

On constate que :

ZnOH^+ n'est jamais prédominant

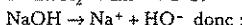
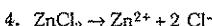
pour $\text{pH} < 8,2$ Zn^{2+} prédomine

pour $8,2 < \text{pH} < 11,6$ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ prédomine

pour $11,6 < \text{pH} < 12,5$ ZnO_2H^- prédomine

pour $12,5 > \text{pH}$ c'est $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ qui prédomine.

3. On reporte la courbe $\log s = f(\text{pH})$ sur le graphe (en couleur).



$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{50 \times 0,02}{50 + 50} \text{ et } [\text{HO}^-] = \frac{50 \times 0,02}{50 + 50}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{HO}^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{R.P. : } \text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2(s) \quad K = 10^{17} \gg 1$$

$$t = 0 \quad 0,01 \quad 0,01$$

$$t_{\text{éq.}} = 0,005 \quad s = 0,01$$

Pour 0,01 Zn^{2+} , il faut 0,02 HO^- .

$$K = \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2}$$

$$\text{soit } [\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{1}{0,005 \cdot 10^{17}}} = 4,47 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d'où $\text{pH} = 6,7$.

On vérifie qu'à $\text{pH} = 6,7$ il n'y a que des Zn^{2+} ($6,7 < 8,2$) donc il est inutile de considérer les autres espèces contenant l'élément Zn.

5. 1. Dans la solution saturée, les deux ions étant spectateurs, leur concentration est égale. On reprend la formule donnant la conductivité :

$\sigma = \sum |z_i| C_i \lambda_i = 2C \cdot (83 + 73) = 39,5 \cdot 10^{-6}$. On en déduit $C = 0,157 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ (attention aux unités !) Soit $C = 0,157 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ le produit de solubilité est $K_S = C^2$, d'où $\text{pK}_S = -2 \log(C) = 7,8$.

2. À l'équilibre on a $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = C \cdot \alpha$ (α coefficient de dissociation de l'acide) et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(1 - \alpha)$.

$$\sigma = \sum |z_i| C_i \lambda_i = C \cdot \alpha (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-))$$

$$= 47,7 \cdot 10^{-6}$$

On en déduit $\alpha = 0,0148$. $\mathcal{O}_1 / \mathcal{O}_2$ Δ

Remarque : Attention de mettre C dans la bonne unité $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

En reportant dans l'expression de K_A :

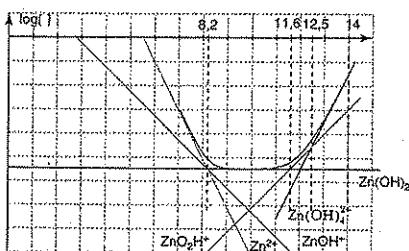
$$K_A = (C\alpha)^2 / C \cdot (1 - \alpha)$$

$$\text{On en déduit } \text{p}K_A = -\log K_A = 4,8.$$

6. 1. $[\text{Al}^{3+}] = \frac{K_S}{[\text{HO}^-]^3} = \frac{K_S h^3}{K_e^3}$

$$[\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = \frac{K_A [\text{Al}^{3+}]}{h} = \frac{K_A \cdot K_S \cdot h^2}{K_e^3}$$

car $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ (K_A)



$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = K[\text{HO}^-] = \frac{K \cdot K_e}{h}$$

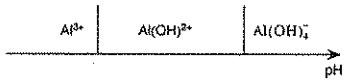
d'où $s = \frac{K_S \cdot h^3 + K_A \cdot K_S \cdot h}{K_e^3} + \frac{K \cdot K_e}{h}$

d'où $x_1 = \frac{1}{1 + \frac{K_A}{h} + \frac{K \cdot K_e^4}{K_S \cdot h^4}}$

puis $x_2 = \frac{1}{1 + \frac{h}{K_A} + \frac{K \cdot K_e^4}{K_A \cdot K_S \cdot h^3}}$

et enfin $x_3 = \frac{1}{1 + \frac{K_S \cdot h^4}{K \cdot K_e^4} + \frac{K_A \cdot K_S \cdot h^3}{K \cdot K_e^4}}$

2. Diagramme de prédominance :



Quand pH augmente, le nombre d' HO^- augmente et on trouve donc des espèces de plus en plus riches en HO^- . Al^{3+} prédomine en milieu de faible pH et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en milieu de fort pH.

Donc :

- courbe A : Al^{3+} (x_1) ;
- courbe B : $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (x_3) ;
- courbe C : $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ (x_2).

3. a.

• Détermination de pH_1 : comme le graphe montre que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ne prédomine jamais, on le néglige. De plus, il faut 3 HO^- pour former $\text{Al}(\text{OH})_3$ contre 4 pour $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ donc $\text{Al}(\text{OH})_3$ apparaît avant $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ qu'on peut donc négliger.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ apparaît dès que $K_S = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3$ soit dès que $10^{-32} = 0,5 [\text{HO}^-]^3$ d'où $\text{pH}_1 = 3,4$.

Vérification : $\text{pH} = 3,4$ correspond bien, sur le graphe, à Al^{3+} prédominant.

• Détermination de pH_2 : on néglige donc *a priori* Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$.

La solubilité s est donc réduite à :

$$s = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \frac{K \cdot K_e}{h} = C_0 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On obtient donc $\text{pH}_2 = 10,7$.

Vérification : $\text{pH} = 10,7$ correspond bien, sur le graphe, à $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ prédominant.

b. La solubilité présente un extremum pour :

$$\frac{ds}{dh} = 0 \text{ soit :}$$

$$\frac{3K_S}{K_e^3} h^2 + \frac{2K_A \cdot K_S}{K_e^3} h - \frac{K \cdot K_e}{h^2} = 0.$$

La solution est $h = 3,23 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit $\text{pH}_3 = 5,5$. $\text{pH}_1 < \text{pH}_3 < \text{pH}_2$ donc l'extremum de solubilité est un minimum (quantité de précipité maximum).

c. Pour $h = 3,23 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ on calcule s et on trouve $s = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = s_m$.

Si $C_0 < s_m$ les ions restent libres et le précipité ne se forme pas puisque la solubilité minimum n'est pas atteinte.

➤ 7. 1. Au début de l'addition, $[\text{Hg}^{2+}]$ reste égal à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et donc le précipité apparaît lorsque $[\text{I}^-]$ atteint la valeur prévue par le produit de solubilité, $[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^2 + 10^{-28}$.

$$[\text{I}^-] = (P_s / [\text{Hg}^{2+}])^{\frac{1}{2}} = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

À cet instant, l'ion complexe est complètement négligeable. On le montre en utilisant l'expression de la constante de dissociation :

$$K_D = 10^{-30} = [\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4 / [\text{HgI}_4^{2-}], \text{ ce qui donne}$$

$$[\text{HgI}_4^{2-}] = 10^{-24} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La masse de KI nécessaire est :

$$m_1 = M \cdot V[\text{I}^-] = 166 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-13} = 1,66 \cdot 10^{-12} \text{ g},$$

c'est-à-dire dès le premier grain.

2. Juste au moment où le précipité disparaît on a $[\text{HgI}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Mais la relation du produit de solubilité est toujours vérifiée : $[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^2 + 10^{-28}$. Considérant l'expression de la constante de dissociation du complexe, $10^{-30} = [\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4 / [\text{HgI}_4^{2-}]$, on obtient l'expression : $[\text{I}^-]^2 / [\text{HgI}_4^{2-}] = 10^{-2}$, ce qui donne $[\text{I}^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

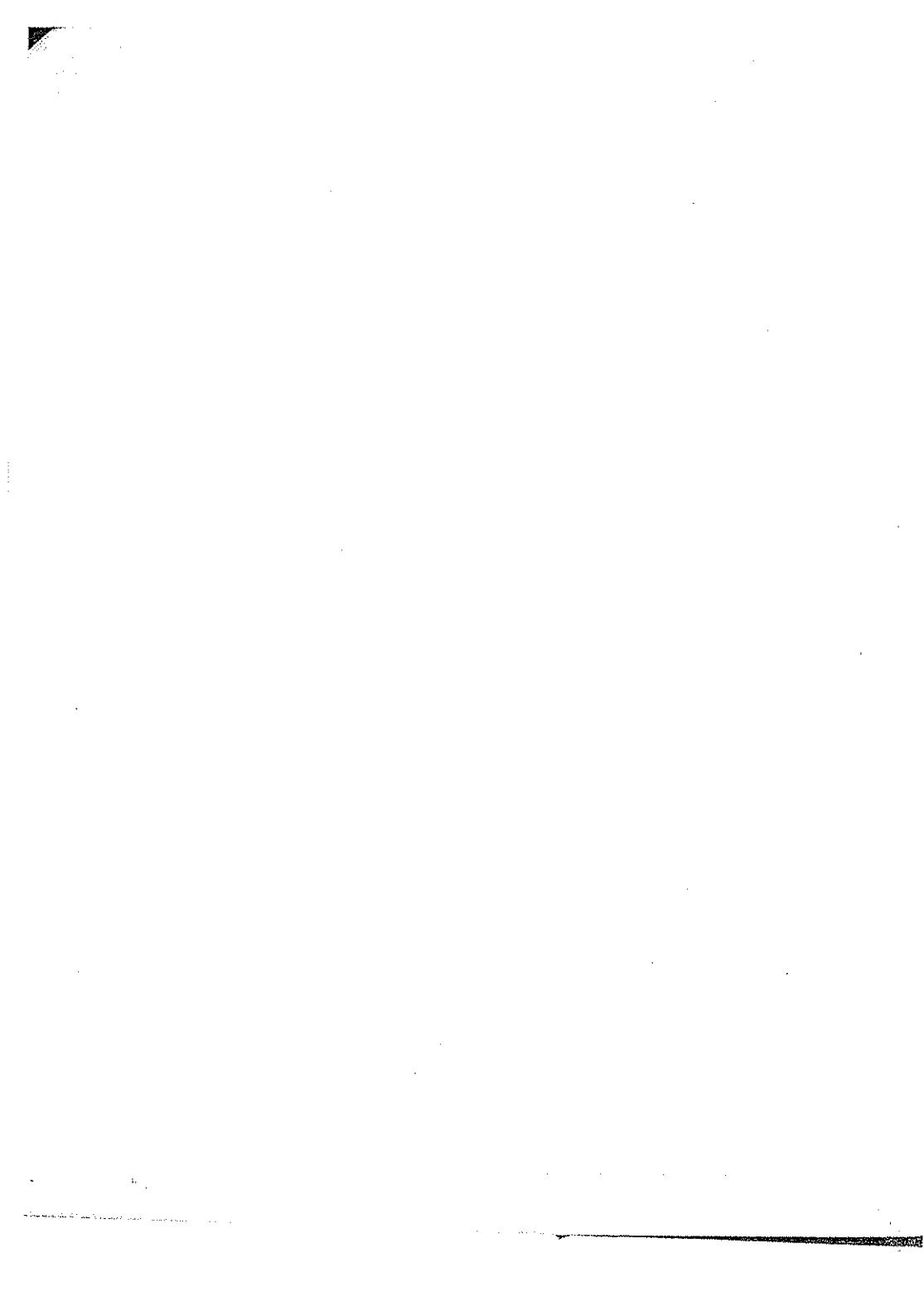
Dans cet état, l'ion Hg^{2+} libre est négligeable : $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-24} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La quantité de KI à ajouter est telle que :

$$m_2 = MV([\text{I}^-] + 4[\text{HgI}_4^{2-}])$$

$$= 166 \cdot 10^{-1} \times 5 \cdot 10^{-2} = 0,83 \text{ g.}$$

Il faut évidemment multiplier par quatre la concentration du complexe puisqu'il renferme 4 I^- .



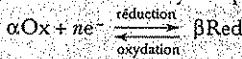
Oxydoréduction

1 Équilibres d'oxydoréduction

1.1. Oxydant et réducteur

1.1.1. Couple accepteur/donneur

Un réducteur peut céder des électrons et un oxydant peut capter des électrons.



Le couple qui intervient est un couple oxydant/réducteur noté conventionnellement Ox/Red ; c'est un couple accepteur/donneur (contrairement aux couples qui interviennent dans les réactions d'échanges de protons ou de ligands et qui sont notés conventionnellement donneur/accepteur).

1.1.2. Nombre d'oxydation

Un élément peut exister dans différents états d'oxydation. On attribue à chaque état un nombre appelé nombre d'oxydation (n.o.) qui est un nombre entier algébrique.

- Première règle : le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est à la charge algébrique de cette espèce.
- Deuxième règle : quand deux atomes sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués à l'atome le plus électronégatif. Le nombre d'oxydation de chaque atome est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué.

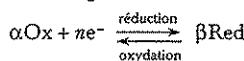
Si un élément est oxydé, son n.o. augmente et si un élément est réduit, son n.o. diminue. Ainsi, dans le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, l'élément fer est au degré III (n.o. = III) dans Fe^{3+} qui est l'oxydant du couple et l'élément fer est au degré II (n.o. = II) dans Fe^{2+} qui est le réducteur du couple.

Attention

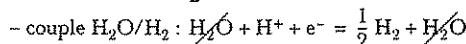
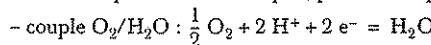
Ceci n'est pas une réaction d'oxydoréduction, c'est une demi-équation électronique.

1.2. Réaction d'oxydoréduction

1.2.1. Demi-équation électronique



L'eau est une espèce amphotère redox : elle peut jouer le rôle d'oxydant ou de réducteur. Les demi-équations électroniques, pour les couples de l'eau, sont :



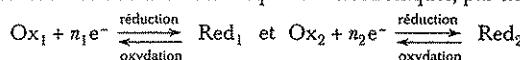
(H_2O peut donc être éliminée de la demi-équation).

➤ Le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est donc noté habituellement H^+/H_2 .

1.2.2. Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction d'échange d'électron(s) entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple. Le nombre d'oxydation d'au moins un élément varie.

C'est donc la combinaison de deux demi-équations électroniques, par exemple :



➤ Exemple de réaction d'oxydoréduction : $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 = n_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1$

2 Piles électrochimiques

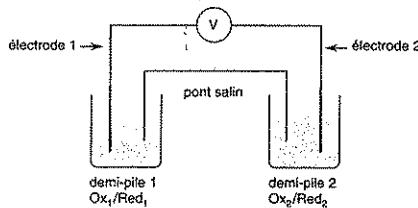
2.1. Approche phénoménologique

Une pile transforme de l'énergie chimique en énergie électrique (circulation d'électrons). Elle est constituée de deux demi-piles reliées par un pont salin ou une paroi poreuse qui permettent de fermer le circuit (ils permettent le passage du courant par transfert d'ions entre les deux demi-piles).

À chaque demi-pile correspond une demi-équation électronique.

On ne mesure que des différences de potentiels donc il faut nécessairement 2 électrodes.

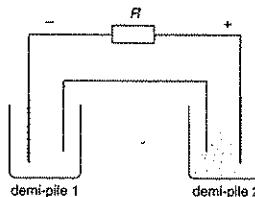
➤ Schéma d'une pile



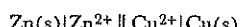
Anode : électrode où se produit l'oxydation.
Cathode : électrode où se produit la réduction.

Le voltmètre est d'impédance très grande donc il n'y a aucun courant qui le traverse ; il mesure la f.e.m. (force électromotrice) de la pile (f.e.m. = différence de potentiel à courant nul) et indique donc également quel est le pôle positif de la pile et quel est son pôle négatif. Supposons que le pôle 2 soit le pôle positif. Si les deux pôles de la pile sont maintenant reliés par un conducteur ohmique de résistance R , on obtient la figure 2.

Fig. 2



L'écriture conventionnelle place le pôle négatif à gauche et le pôle positif à droite :

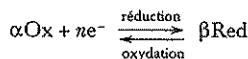


Le signe \parallel indique la présence d'un pont salin ou la séparation des deux demi-piles.

2.2. Potentiel d'électrode

2.2.1. Formule de Nernst et force électromotrice (f.e.m.)

La seule mesure physique sur une pile est la détermination de sa f.e.m. Afin de pouvoir comparer les différents couples intervenant dans les demi-piles, on fixe arbitrairement à 0 le potentiel d'une demi-pile : c'est l'**électrode de référence**. Soit une demi-pile correspondant à la demi-équation électronique :



Le potentiel de cette électrode est donné par la **formule de Nernst** :

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0(T) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta}$$

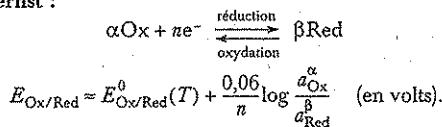
- R : constante des gaz parfaits ;
- F : constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons : $1 F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- $E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0(T)$: potentiel standard (voir cours de thermochimie) à la température T ;
- L'activité « a » est assimilée à la concentration des espèces dissoutes pour des solutions diluées, à la pression partielle pour des constituants gazeux et vaut 1 pour un solide ou un liquide seul dans sa phase.

La formule de Nernst s'écrit aussi sous la forme :

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0(T) + \left(\frac{R}{nF} \ln 10 \right) \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta}$$

À $T = 298 \text{ K}$: $\frac{RT}{nF} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$ et finalement on utilise habituellement la forme suivante :

Formule de Nernst :



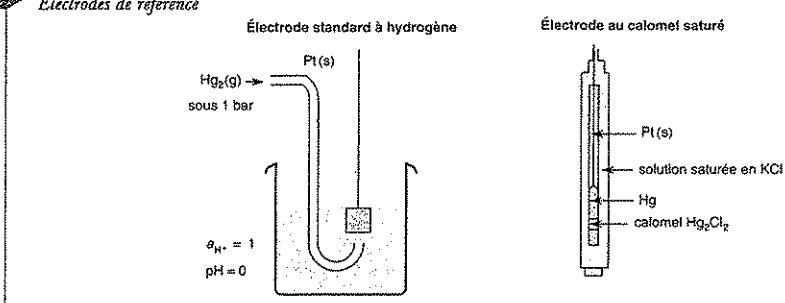
La f.e.m. d'une pile (voir figures 1 et 2) est donnée par : $e = E^+ - E^-$ (en volts).

Les potentiels E^+ et E^- sont calculés par la formule de Nernst.

2.2.2. Électrodes de référence : ESH et ECS

L'électrode de référence choisie est l'**électrode standard à hydrogène**, ESH. Au contact d'un fil de platine, barbote de l'hydrogène sous pression standard (1 bar, $a(\text{H}_2) = 1$) dans une solution de pH = 0 ($a(\text{H}^+) = 1$). La demi-équation électronique pour cette électrode est donc : $2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_2$. Le terme logarithmique de la formule de Nernst étant nul, $E(\text{ESH}) = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$, par convention, quelle que soit la température.

Fig. 3 → **Électrodes de référence**



L'ESH n'étant pas d'un emploi facile on se sert couramment d'une autre électrode : l'**électrode au calomel saturé**, ECS.

Une goutte de mercure (Hg) est au contact du calomel (Hg_2Cl_2) dans une solution saturée en chlorure de potassium (KCl).

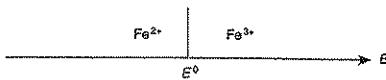
La demi-équation électronique pour cette électrode est : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 e^- = 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$. Son potentiel est +0,244 V par rapport à l'ESH.

3 Prévision d'une réaction d'oxydoréduction

3.1. Domaines de prédominances de l'oxydant et du réducteur

Soit l'exemple du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ donc $E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$.

Cette relation est à rapprocher des relations vues pour les équilibres acido-basiques et pour les équilibres de complexation : $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ et $pL = pK_D + \log \frac{[M^+]}{[ML]}$.
Donc le diagramme de prédominance est :



Quand le potentiel augmente, le pouvoir oxydant augmente.

3.2. Calcul de K à partir des E^0

Dans un système n'évoluant pas (à l'équilibre), tous les couples Ox/Red sont au même potentiel.

Soit la réaction rédox : $\alpha_1 \text{Ox}_1 + \beta_2 \text{Red}_2 = \alpha_2 \text{Ox}_2 + \beta_1 \text{Red}_1$.

En traduisant à l'équilibre $E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}$, on obtient :

$$\alpha_1 \text{Ox}_1 + \beta_2 \text{Red}_2 = \alpha_2 \text{Ox}_2 + \beta_1 \text{Red}_1 : K = 10^{\frac{n}{0,06}(E_1^0 - E_2^0)}$$

où n est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

3.3. Prévision du sens d'une réaction

Soient deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 de potentiels respectifs E_1 et E_2 . Reprenant les résultats du paragraphe précédent :

- Si $E_1^0 > E_2^0$, K sera très grand, la réaction sera complète dans le sens direct,
 $\alpha_1 \text{Ox}_1 + \beta_2 \text{Red}_2 \rightarrow \alpha_2 \text{Ox}_2 + \beta_1 \text{Red}_1$.
- Si $E_1^0 < E_2^0$, K sera très petit, la réaction sera complète dans le sens inverse,
 $\alpha_2 \text{Ox}_2 + \beta_1 \text{Red}_1 \rightarrow \alpha_1 \text{Ox}_1 + \beta_2 \text{Red}_2$.

L'oxydant le plus fort oxyde le réducteur le plus fort.

L'oxydant le plus fort est l'oxydant du couple associé au potentiel le plus élevé et le réducteur le plus fort est le réducteur du couple associé au potentiel le moins élevé.

Si $\Delta E = E_2 - E_1 < 0$ ($E_1 > E_2$) alors le sens prévu est $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 = \dots$

Si $\Delta E = E_2 - E_1 > 0$ ($E_2 > E_1$) alors le sens prévu est $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 = \dots$

La formule de Nernst permet d'exprimer ΔE : $\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,06}{n} \log(\dots)$.

Dans la plupart des cas, le terme logarithmique ne modifie pas le signe de ΔE^0 et on peut donc comparer les E^0 pour prévoir le sens privilégié d'une réaction d'oxydoréduction.

Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ Corrigés p. 176

<p>1 Quelle est l'électrode à laquelle a lieu l'oxydation ?</p> <p><input type="checkbox"/> a. L'anode. <input type="checkbox"/> b. La cathode.</p>	<p><input type="checkbox"/> a. Vrai. <input type="checkbox"/> b. Faux.</p>
<p>2 L'écriture d'une réaction redox ne fait pas intervenir d'électrons.</p> <p><input type="checkbox"/> a. Vrai. <input type="checkbox"/> b. Faux.</p>	<p>4 Expliquer comment on calcule le nombre d'oxydation du soufre dans l'ion SO_4^{2-}.</p>
<p>3 Tout oxydant réagit sur tout réducteur dont le domaine de prédominance n'a pas de partie commune avec le sien, et la constante de l'équilibre supposé est d'autant plus grande que la partie disjoints est importante.</p>	<p>5 La f.e.m. d'une pile est-elle toujours positive ?</p> <p>6 Le calomel est un précipité de chlorure mercurieux Hg_2Cl_2. L'électrode au calomel est constituée de mercure liquide au contact de calomel, en contact avec une solution de chlorure de potassium. Exprimer son potentiel et indiquer à quelle condition elle joue le rôle d'électrode de référence.</p>

Savoir appliquer le cours

➤ Corrigés p. 176

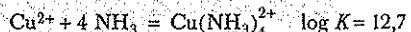
<p>1 Soient les deux couples oxydant/réducteur : IO_3^-/I_2 et $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$. Équilibrer la réaction entre I_2 et MnO_4^-.</p> <p>2 Exprimer le potentiel correspondant aux demi-équations électroniques suivantes, à partir de la formule de Nernst.</p> <ol style="list-style-type: none"> $2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- = \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Hg}(\ell)$ $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{NO(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$ <p>3 Calculer la constante des équilibres suivants.</p> <ol style="list-style-type: none"> $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag(s)} = \text{Cu(s)} + 2 \text{Ag}^+$ $2 \text{H}^+ + \text{Sn(s)} = \text{H}_2(\text{g}) + \text{Sn}^{2+}$ $2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+$ $= 2 \text{Mn}^{2+} + \frac{5}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}$ 	<p>On donne les potentiels standard :</p> $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn(s)}) = -0,14 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$. <p>4 Soit la pile suivante : $\text{Ag} \text{Ag}^+(\text{c}) \text{Zn}^{2+}(\text{c}') \text{Zn}$ avec $\text{c} = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{c}' = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.</p> <ol style="list-style-type: none"> Quelle est la polarité de la pile et quelle est sa f.e.m. ? Quelle est l'équation-bilan correspondant à son fonctionnement ? Calculer la constante d'équilibre. <p><i>Données :</i></p> $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.
---	---

1 – Modification du pouvoir rédox par complexation

On donne les potentiels standard suivants :

$$E_1^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,17 \text{ V et } E_2^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0,52 \text{ V}$$

et les constantes de formation K et K' des complexes suivants :



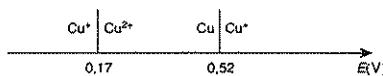
- » 1 Que peut-on dire de la stabilité du cuivre (I) en milieu aqueux non ammoniacal ?
- » 2 Calculer les valeurs des potentiels standard $E_3^0(\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)})$ et $E_4^0(\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)})$ en milieu ammoniacal.
- » 3 Que peut-on en déduire de la stabilité du cuivre (I) en milieu ammoniacal ?

résolution méthodique

» 1

Pour savoir si une espèce est stable, il faut déterminer la réaction prépondérante et en déduire s'il y a ou non présence de cette espèce, à l'état final, en quantité significative. De plus, le potentiel d'une solution à l'équilibre est unique.

Afin de déterminer la réaction prépondérante, on classe les couples sur un axe de potentiel et on repère l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort.



L'oxydant le plus fort étant l'oxydant du couple de E^0 le plus élevé, il s'agit de Cu^+ . Le réducteur le plus fort étant le réducteur du couple de E^0 le moins élevé, il s'agit aussi de Cu^+ . Donc Cu^+ réagit sur lui-même selon la réaction de dismutation : $2 \text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^-$.

Le cuivre au degré I en milieu aqueux, c'est-à-dire Cu^+ , est donc instable.

On peut d'ailleurs calculer la constante de l'équilibre de dismutation (cela n'est pas nécessaire pour répondre qualitativement à la question posée mais on peut donner une réponse quantitative en calculant K^0).

Les deux couples mis en jeu donnent, par la formule de Nernst, une expression du potentiel de la solution, potentiel unique à l'équilibre.

$$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu} : \quad E_2 = E_2^0 + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$$

$$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+ : \quad E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}.$$

Savoir résoudre les exercices

Unicité du potentiel de la solution à l'équilibre : $E = E_1 = E_2$

$$\text{donc } \frac{0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}}{0,06 \log K^0} = E_2^0 - E_1^0$$

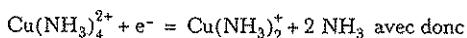
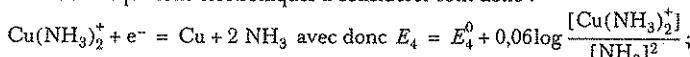
d'où $\frac{0,52 - 0,17}{0,06} = 10^6 \gg 1$, la dismutation est bien quantitative !

2

En milieu ammoniacal, les ions Cu^+ et Cu^{2+} sont complexés par le ligand NH_3 , et, d'après les constantes indiquées dans l'énoncé, les ions libres sont en quantité négligeable. Ainsi, le couple $\text{Cu}(+\text{I})/\text{Cu}(0)$ est le couple constitué des espèces prédominantes $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}$. Pour le potentiel, on traduit $E(\text{Cu}(+\text{I})/\text{Cu}(0)) = E(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = E(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu})$ ce qui permet d'exprimer le potentiel standard $E^0(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu})$ en fonction des données.

On raisonnera de même avec les couples $\text{Cu}(+\text{II})/\text{Cu}(+\text{I})$.

Les constantes K' et K sont toutes deux $\gg 1$ donc les ions Cu^+ et Cu^{2+} sont complexés sous forme $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et les ions libres sont en quantité négligeable. Les deux demi-équations électroniques à considérer sont donc :



$$E_3 = E_3^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{NH}_3]^2}.$$

On exprime ensuite de deux façons le potentiel du couple $\text{Cu}(+\text{I})/\text{Cu}(0)$ soit :

$$E(\text{Cu}(+\text{I})/\text{Cu}(0)) = E_2 = E_4 \text{ et } E(\text{Cu}(+\text{II})/\text{Cu}(+\text{I})) = E_1 = E_3.$$

$$\text{Donc : } E_2^0 + 0,06 \log [\text{Cu}^+] = E_4^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} \quad (1)$$

$$\text{et : } E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_3^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{NH}_3]^2} \quad (2)$$

On exprime aussi les constantes de formation des complexes :

$$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \quad K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}$$

$$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ \quad K' = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Cu}^+] [\text{NH}_3]^2}$$

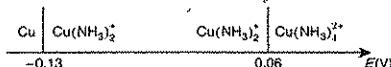
La relation (1) donne donc : $E_4^0 = E_2^0 - 0,06 \log K' = -0,13 \text{ V}$

La relation (2) donne donc : $E_3^0 = E_1^0 - 0,06 \log \frac{K}{K'} = +0,06 \text{ V}$

3

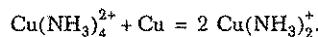
On construit un nouveau diagramme de prédominance pour déterminer la nouvelle réaction prépondérante.

L'ordre de grandeur relatif des potentiels standard a changé : $E_3^0 > E_4^0$ alors qu'on avait $E_1^0 < E_2^0$ donc on voit bien que la R.P. va se faire dans le sens de formation du cuivre (+I).



Il y a un domaine de prédominance pour le degré +I du cuivre : $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

L'oxydant le plus fort est $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et le réducteur le plus fort est Cu donc la R.P. est :



Le cuivre (+I) est stable en milieu ammoniacal.

en conclusion

- La complexation (ou la précipitation si on étudie l'influence du pH...) peut modifier le pouvoir redox d'une espèce : le cuivre +I n'est pas stable dans l'eau mais est stable dans l'ammoniac.
- Mais attention, la complexation (ou la précipitation) ne modifie pas le nombre d'oxydation de l'élément étudié : le cuivre est au degré +I dans Cu^+ et dans $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

2 – Pile de concentration

Une pile de concentration est une pile dans laquelle les deux demi-piles sont constituées des mêmes couples mais avec des concentrations différentes en espèces dissoutes.

– La demi-pile A contient du mercure liquide au contact d'une solution acide (pour éviter l'hydrolyse des ions mercure(I)) de perchlorate de mercure (I) de concentration $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions perchlorate ClO_4^- provenant de $n \text{ HgClO}_4 \rightarrow \text{Hg}_{\text{n}}^{2+} + n \text{ ClO}_4^-$.

– La demi-pile B contient du mercure liquide au contact d'une solution acide (pour éviter l'hydrolyse des ions mercure (I)) de perchlorate de mercure (I) de concentration $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions perchlorate ClO_4^- .

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin supposé ne pas introduire de différence de potentiel entre les demi-piles. À 25 °C, on mesure la f.e.m. de la pile : $e = E_B - E_A = 18,2 \cdot 10^{-3} \text{ V}$.

1 Déterminer n , n étant un entier.

savoir résoudre les exercices

➤ 2 On donne à 25 °C, pour n déterminé dans la question précédente :

$$E_1^0(\text{Hg}_n^{n+}/\text{Hg}) = 0,798 \text{ V} \text{ et } E_2^0(\text{Hg}^{n+}/\text{Hg}_n^{n+}) = 0,910 \text{ V.}$$

Calculer $E_3^0(\text{Hg}^{n+}/\text{Hg})$.

➤ 3 En solution, les ions Hg^{n+} réagissent avec le mercure liquide Hg pour donner des ions Hg_n^{n+} . Calculer la constante de l'équilibre correspondant à 25 °C.

resolution méthodique

➤ 1

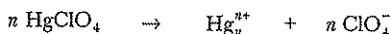
Il faut commencer par identifier le couple rédox mis en jeu.

On écrit l'expression de la f.e.m. de la pile et on dispose d'une équation à une inconnue : n .

Dans les deux demi-piles, il y a du mercure liquide c'est-à-dire $\text{Hg}(l)$ et des ions mercureux : Hg_n^{n+} provenant de la dissociation de HgClO_4 selon $n \text{ HgClO}_4 \rightarrow \text{Hg}_n^{n+} + n \text{ ClO}_4^-$.

Le couple à étudier est donc $\text{Hg}_n^{n+}/\text{Hg}$ correspondant à $\text{Hg}(+I)/\text{Hg}(0)$.

Le bilan de matière donne, avec les données de l'énoncé c'est-à-dire la concentration C en ClO_4^- :



En effet, HgClO_4 est un sel (pas de constante d'équilibre) et se dissocie donc totalement. On connaît donc la concentration en ions Hg_n^{n+} .

Le potentiel correspondant à chaque demi-pile a même expression théorique :

$\text{Hg}_n^{n+} + n e^- = n \text{ Hg}$ soit $E_i = E_i^0 + \frac{0,06}{n} \log [\text{Hg}_n^{n+}]_i$ avec $i = A$ ou B , et en remarquant que le mercure liquide étant seul dans sa phase, son activité est égale à 1 et il n'apparaît donc pas dans l'expression du potentiel.

Ainsi : $E_A = E_A^0 + \frac{0,06}{n} \log [\text{Hg}_n^{n+}]_A$

et : $E_B = E_B^0 + \frac{0,06}{n} \log [\text{Hg}_n^{n+}]_B$

Or $E_A^0 = E_B^0 = E^0$ ($\text{Hg}_n^{n+}/\text{Hg}$) puisque, dans une pile de concentration, le couple est le même dans les deux demi-piles.

Donc la f.e.m. de la pile est :

$$e = E_B - E_A = \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Hg}_n^{n+}]_B}{[\text{Hg}_n^{n+}]_A} = \frac{0,06}{n} \log \frac{\frac{C_2}{C_1}}{\frac{C_1}{C_1}} = \frac{0,06}{n} \log \frac{C_2}{C_1}.$$

$$\text{Donc } n = \frac{0,06}{e} \log \frac{C_2}{C_1} = 1,98 ; n \text{ étant un entier, le résultat est } [n = 2].$$

2

On traduit l'unicité du potentiel de la solution à l'équilibre.

En remplaçant n par sa valeur ($n=2$) on a donc : $E_1^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,798 \text{ V}$, $E_2^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,910 \text{ V}$ et on veut calculer $E_3^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})$.

$$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{ e}^- = 2 \text{ Hg} \quad E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$2 \text{ Hg}^{2+} + 2 \text{ e}^- = \text{Hg}_2^{2+} \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$

$$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{ e}^- = \text{Hg} \quad E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Hg}^{2+}]$$

Or $E = E_1 = E_2 = E_3$ soit $E_1 + E_2 = 2E_3$.

$$E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Hg}_2^{2+}] + E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = 2E_3^0 + 2 \underbrace{\frac{0,06}{2} \log[\text{Hg}^{2+}]}_{\frac{0,06}{2} \log(\text{Hg}^{2+})^2}$$

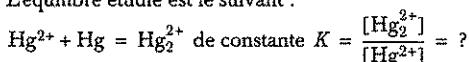
$$\text{soit } E_1^0 + E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Hg}^{2+}]^2 = 2E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Hg}^{2+}]^2$$

$$\text{et donc } E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 0,854 \text{ V}$$

3

On traduit l'unicité du potentiel de la solution à l'équilibre...

L'équilibre étudié est le suivant :



Cet équilibre met en jeu les couples suivants :

$$[\text{Hg}_2^{2+}] + 2 \text{ e}^- = 2 \text{ Hg} \quad (1) \quad E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$2 \text{ Hg}^{2+} + 2 \text{ e}^- = \text{Hg}_2^{2+} \quad (2) \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$

L'unicité du potentiel de la solution à l'équilibre donne $E_1 = E_2$ d'où :

$$E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Hg}_2^{2+}] = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \text{ soit } E_2^0 - E_1^0 = \frac{0,06}{2} \log K^2$$

$$\text{d'où } K = 73,6$$

Attention : si on écrit l'équilibre correspondant à (2) - (1) on obtient



en condition de concours

- À l'équilibre, le potentiel d'une solution est unique.
- Une pile de concentration permet de calculer des grandeurs thermodynamiques (E^0 , K ...).

3 – Titrage rédox des ions ferreux par les ions dichromates

On souhaite effectuer le dosage du chlorure de fer(II) par le dichromate de potassium.

On donne à 25 °C et à pH = 0 : $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$,

$E^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$, $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$,

$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$,

Partie A – Étude de la réaction de titrage

Le pH est maintenu constamment égal à 0.

- Quels sont les couples rédox qui interviennent lors de cette réaction d'oxydoréduction, les réactifs étant le sulfate ferreux et le dichromate de potassium ?
- Écrire les demi-équations électroniques correspondant à chaque couple rédox.
- En déduire l'équation de la réaction de titrage rédox et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

Partie B – Titrage potentiométrique

On prend 10 mL d'une solution de chlorure de fer (II) de concentration $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en milieu acide sulfurique et on ajoute 90 mL d'eau. On verse ensuite un volume V d'une solution de dichromate de potassium, de concentration C , contenue dans une burette. On mesure la f.e.m. e entre une électrode de platine plongeant dans la solution et une électrode au calomel saturée. On en déduit le potentiel E de l'électrode de platine.

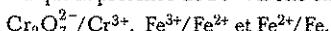
- Faire un schéma du montage.
- Soit $V_{eq} = 10 \text{ mL}$ le volume V versé à l'équivalence. Calculer C .
- Quelles sont les valeurs du potentiel E de l'électrode de Pt pour $V = 0 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 ; 15$ et 20 mL ? On tiendra compte de la dilution.
- Donner l'allure de la courbe $E = f(V)$.

résolution méthodique

Partie A -

Une réaction de titrage doit être quantitative donc on doit trouver, pour la réaction de titrage, une constante d'équilibre très supérieure à 1.

- 1 Le dichromate indique la présence de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (2 atomes de Cr) et le sulfate ferreux indique la présence de Fe^{2+} . Donc on envisage les couples suivants :

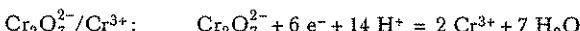


On classe ces couples sur une échelle de potentiels :

Fe	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$E(V)$
	-0,44		0,77		1,33	

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est un oxydant, il va donc oxyder le réducteur Fe^{2+} lors du titrage. Or Fe^{2+} n'est réducteur que dans le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, donc les couples présents sont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

- 2 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$



- 3 On multiplie la demi-réaction relative au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par 6 (dans le titrage, le nombre d' e^- cédés par une espèce doit être égal au nombre d' e^- pris par l'autre).

On obtient donc le bilan : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ constante K , avec $K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] h^{14}}$

En écrivant toujours l'unicité du potentiel de la solution dans le bêcher, on a l'expression de K :

$$E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_2^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \text{ d'où } \log K = \frac{6}{0,06} \underbrace{\frac{(E_1^0 - E_2^0)}{1,33 - 0,77}},$$

$$\frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6}$$

soit $K = 10^{56} \gg 1$: la réaction étant quantitative, elle convient pour un titrage.

Partie B -

Comme pour les titrages acido-basiques, il faut écrire des bilans de matière clairs permettant d'écrire les potentiels intéressants selon le volume de titrant versé.

» 4 Le montage doit préciser les électrodes utilisées. Il faut nécessairement une électrode de référence (l'ECS) et une électrode de mesure sachant que toutes les espèces qui interviennent sont des ions, donc sont présentes en solution. On choisit donc une électrode de métal inerte qui va permettre d'assurer la conduction électrique dans le circuit sans réagir avec les couples rédox présents en solution : électrode de platine (Pt).
Le millivoltmètre mesure $\varepsilon = E - 0,25$ (en V).

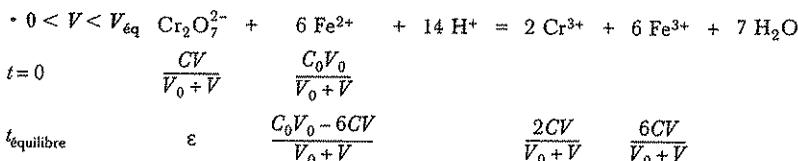
» 5 La réaction de titrage est : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
À l'équivalence, par définition, les réactifs sont en quantités stœchiométriques :

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 6 n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \text{ d'où } C_0 V_0 = 6 CV_{\text{éq}} \text{ avec } C_0 = \frac{10^{-1} \cdot 10}{10 + 90} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et} \\ V_0 = 100 \text{ mL.}$$

$$V_{\text{éq}} = 10 \text{ mL donne } C = \frac{1}{60} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

» 6 Tout d'abord le pH est maintenu à 0 donc $h = \text{constante} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ n'apparaît pas dans le potentiel puisque $1^{14} = 1 \dots$ donc inutile de se préoccuper de H^+ .

• $V = 0$: le potentiel n'est pas défini car pas de couple en solution (les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ne sont pas encore versés donc, ni $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ présents, ni Fe^{3+} formés...).



Tant que $V < V_{\text{éq}}$, le réactif limitant est $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ puisqu'il est versé et complètement consommé par les Fe^{2+} présents dans le bêcher.

Dans l'ordre, il se forme donc $\frac{2CV}{V_0 + V}$ en Cr^{3+} et $\frac{6CV}{V_0 + V}$ en Fe^{3+} d'où il reste $\frac{C_0 V_0 - 6CV}{V_0 + V}$ en Fe^{2+} .

Le couple qui permet d'exprimer le potentiel de la solution est donc $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \text{ soit } E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{6CV}{C_0 V_0 - 6CV}.$$

Finalement, en effectuant les calculs et compte tenu de $C_0 V_0 = 6 CV_{\text{éq}}$, avec $V_{\text{éq}} = 10 \text{ mL}$:

$$E = 0,77 + 0,06 - \log \frac{V}{10 - V} \text{ avec } V \text{ en mL.}$$

À la demi-équivalence : $V = 5 \text{ mL}$ et $E = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

• $V > V_{\text{éq}}$: les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont versés en excès :

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{excès}} = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{initial}} - [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{ayant réagi}}$ et le potentiel est donné par le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ (les ions Fe^{2+} ont tous été consommés).

$$\text{Ainsi } [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{excès}} = \frac{CV - CV_{\text{éq}}}{V_0 + V}, \quad [\text{Cr}^{3+}] = \frac{2CV_{\text{éq}}}{V_0 + V} \text{ et } [\text{Cr}^{3+}]^2 = \left(\frac{2CV_{\text{éq}}}{V_0 + V} \right)^2$$

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{(CV - CV_{\text{eq}})(V_0 + V)}{4C^2 V_{\text{eq}}^2}$$

Attention, ici, à $[\text{Cr}^{3+}]^2$!

Finalement, en effectuant les calculs : $E = 1,33 + 0,01 \log(0,15(V-10)(100+V))$:

À $1,5V_{\text{eq}}$, $E \neq E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,35 \text{ V}$.

- $V = V_{\text{eq}}$: il n'y a quasiment plus de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ni de Fe^{2+} mais leurs concentrations respectives sont liées par les coefficients stœchiométriques.

Ainsi $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \varepsilon$, $[\text{Fe}^{2+}] = 6\varepsilon$, $[\text{Cr}^{3+}] = \frac{2CV_{\text{eq}}}{V_0 + V_{\text{eq}}}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{6CV_{\text{eq}}}{V_0 + V_{\text{eq}}}$ (voir bilan avec $V = V_{\text{eq}}$).

Le potentiel de la solution est donné par les deux couples :

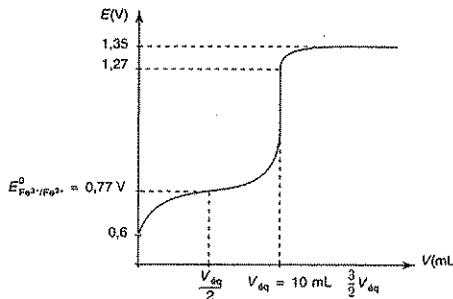
$$E_{\text{eq}} = 0,77 + 0,06 \log \frac{CV_{\text{eq}}}{\varepsilon(V_0 + V_{\text{eq}})} \quad \text{et} \quad E_{\text{eq}} = 1,33 + \frac{0,06}{6} \log \frac{\varepsilon}{\left(\frac{2CV_{\text{eq}}}{V_0 + V_{\text{eq}}} \right)^2}$$

d'où : $7E_{\text{eq}} = 0,77 + 6(1,33) + 0,06 \underbrace{\log}_{0,13} \frac{V_0 + V_{\text{eq}}}{4CV_{\text{eq}}}$ et finalement $E_{\text{eq}} = 1,27 \text{ V}$.

On regroupe les résultats numériques dans un tableau :

$V(\text{mL})$	0,05	3	5	7	10	15	20
$E(\text{V})$	0,63	0,75	0,77	0,79	1,27	1,35	1,35

7 L'allure de la courbe est la suivante :



en conclusion

- Le potentiel à l'équivalence ne s'écrit pas toujours comme une combinaison linéaire des potentiels standard mis en jeu. Il faut, pour cela, que les partenaires d'un couple soient de même atomicité.

- Les potentiels standard ne se lisent pas toujours directement à $0,5V_{\text{eq}}$ et à $1,5V_{\text{eq}}$.

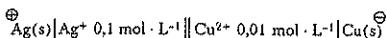
1 ➤ 30 min

➤ Corrigé p. 177

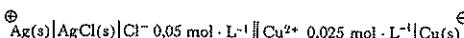
Utilisations de la mesure de f.é.m. de piles

On mesure la f.é.m. des piles suivantes :

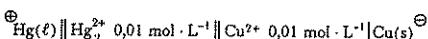
• Pile 1 :



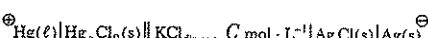
• Pile 2 :



• Pile 3 :



• Pile 4 :



On obtient les résultats :

Pile	1	2	3	4
f.é.m.(V)	0,462	0,009	0,454	0,045

Déterminer les produits de solubilité de AgCl(s) et de $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$.

On donne $\frac{RT}{F} \ln x = \frac{RT}{F} \ln 10 \cdot \log x = 0,06 \log x$.

2 ➤ 30 min

➤ Corrigé p. 178

Variation de la f.é.m. d'une pile en fonction du pH

On construit la pile suivante :

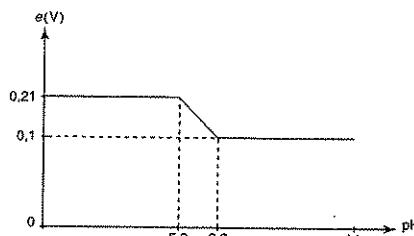
- demi-pile 1 : couple Fe^{2+}/Fe avec $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 0$;

- demi-pile 2 : couple Ni^{2+}/Ni avec $[\text{Ni}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 0$.

On donne $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

- On mesure la f.é.m. de cette pile dans les conditions ci-dessus, on trouve $\varepsilon = 0,21 \text{ V}$ et on constate que l'électrode de Nickel est le pôle +.
Déterminer $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$.

- On fait varier simultanément, et de la même façon, le pH dans les deux compartiments et on mesure $\varepsilon = f(\text{pH})$:



Expliquer l'évolution de ε et déterminer les produits de solubilité de $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$.

3 ➤ 30 min

➤ Corrigé p. 178

Titrage des ions Br^- par les ions Ag^+

On titre 1 litre de KBr à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par AgNO_3 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Préciser les électrodes utilisées.
- Exprimer le potentiel de la solution au cours du titrage en fonction du volume V de AgNO_3 versé. On donne :

$$pK_s(\text{AgBr(s)}) = 12,0 \text{ et } E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V.}$$

4 ➤ 30 min

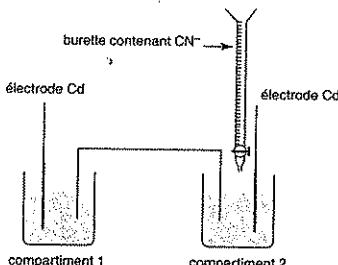
➤ Corrigé p. 179

Complexe cyanuré du cadmium

(d'après Mines-Ponts)

L'ion cyanure CN^- donne avec les ions cadmium Cd^{2+} un complexe stable de formule $[\text{Cd}(\text{CN})_{n-2}]$. On cherche à déterminer expérimentalement la constante de formation K de ce complexe et l'indice de coordination entier n .

On réalise pour cela une pile formée de deux compartiments reliés par un pont salin :



Le compartiment 1 contient 1 litre de solution aqueuse de nitrate de cadmium à la concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le compartiment 2 contient aussi 1 litre de solution aqueuse de nitrate de cadmium à la concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans le compartiment 2 on verse, à l'aide d'une burette, des volumes V de solution de cyanure de potassium de concentration molaire $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure la force électromotrice : $e = E_1 - E_2$ (E_i représentant le potentiel dans le compartiment i) de la pile formée, pour différents volumes de la solution de cyanure versés.

Les résultats sont à 298 K :

$V (\text{mL})$	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0	16,0	20,0
$e (\text{mV})$	321	363	384	399	420	435	447

On pourra négliger l'effet de la dilution dû à l'addition de la solution de cyanure et, la concentration des ions CN^- dans cette solution étant très élevée, on pourra considérer que pour toutes les valeurs de V indiquées, CN^- est en large excès, après formation du complexe, dans le compartiment 2.

1. Écrire la relation existant entre e , K , n et $[\text{CN}^-]$, concentration des ions CN^- dans le compartiment 2.

2. Montrer qu'il est possible, dans les conditions expérimentales proposées, de déterminer graphiquement K et n .

3. En déduire la valeur de n ainsi qu'une valeur approchée de K .



> Corrigé p. 179

Potentiométrie et complexe fluoroaluminat(III) (d'après Centrale)

Partie A - Potentiométrie

1. Electrodes différentes

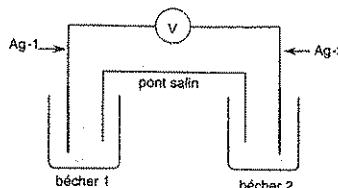
On distingue dans ce cas l'électrode de mesure et l'électrode de référence.

a. Donner le nom d'une électrode de mesure spécifique de la concentration des protons solvatés. Indiquer un moyen de la reconnaître visuellement parmi d'autres électrodes.

b. Donner le nom d'une électrode de référence et préciser de façon simplifiée « la chaîne électrochimique » mise en jeu.

2. Electrodes identiques

On réalise la pile suivante : deux électrodes d'argent (notées respectivement Ag-1 et Ag-2) plongent dans deux bêchers et sont reliées par un voltmètre (V). Entre les deux bêchers se trouve un pont salin contenant une solution gélifiée de nitrate d'ammonium.



Dans le bêcher 1, on introduit 25 mL de chlorure de potassium $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ plus une goutte de solution très diluée de nitrate d'argent. On observe un léger trouble blanchâtre.

Dans le bêcher 2, on introduit 25 mL de nitrate d'argent $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La tension lue sur le voltmètre est 298 mV. La température des solutions est 25 °C.

a. Exprimer le potentiel d'oxydo-réduction d'une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant des ions argent (I^-) à la concentration C .

b. Quel est le rôle du pont salin dans la pile ?

c. Calculer la valeur du produit de solubilité du chlorure d'argent à 25 °C.

Données à 25 °C : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$ et

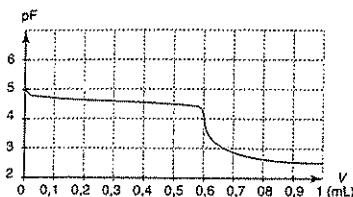
$$\frac{RT}{F} \ln x = \frac{RT}{F} \ln 10 \cdot \log x = 0,06 \log x$$

Partie B - Composé fluoroaluminat(III)

On réalise le dosage suivant : la microburette contient une solution de fluorure de sodium NaF à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et le bêcher contient 10 mL d'une solution tamponnée de chlorure d'aluminium AlCl_3 à $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le dosage est suivi par potentiométrie, l'électrode de mesure est une électrode spécifique des ions fluorures, c'est-à-dire que la tension entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence est du type : $U = a - (b \cdot \log_{10}[\text{F}])$ où a et b sont des constantes positives et $\log_{10}[\text{F}]$ représente le logarithme décimal de la concentration des ions F^- libres en solution. Dans les conditions opératoires choisies (solvant, pH...), il n'apparaît pas de précipité et un seul complexe est à considérer : $\text{AlF}_i^{(i-3)-}$ où i est un entier caractérisant le nombre de ligands.

La figure suivante représente les variations de $pF = -\log_{10}[F^-]$ en fonction du volume V de solution de fluorure de sodium versé ($0 < V < 1 \text{ mL}$).



3. À l'aide de la figure, indiquer la stœchiométrie du complexe (soit la valeur de i).
4. Sachant que la constante de formation du complexe est $1,6 \cdot 10^{28}$, donner les diverses expressions de pF en fonction de V (exprimé en mL) dans des domaines judicieusement choisis ($0 < V < 1 \text{ mL}$). Calculer pF pour $V = 0,6 \text{ mL}$. On néglige la dilution.

6

30 min

➤ Corrigé p. 180

Étude du pigment bleu d'une peinture (d'après CCP)

Une peinture est composée d'un liant (huile de lin par exemple) lui conférant sa dureté après séchage et de pigments, vecteurs de la couleur, véhiculés à l'aide d'un solvant (essence de térbenthine par exemple). On étudie ici le bleu de Prusse (pigment bleu).

Le bleu de Prusse est un précipité $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4$ obtenu par réaction de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sur Fe^{3+} selon :



On s'intéresse aux espèces utilisées pour cette synthèse : Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, CN^- , HCN .

1. Quelle est la valeur du potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution telle que $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
2. Quelle est la valeur du potentiel d'une électrode de fer plongeant dans cette même solution ?
3. On se place, dans la suite, à un pH où HCN est négligeable devant CN^- . Quel est le potentiel standard apparent du couple $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ en présence de CN^- ?

4. À une concentration de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ est-elle une espèce dangereuse dans la mesure où elle peut libérer du CN^- ? La limite légale admissible est de $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de CN^- .

5. Une personne a ingéré du CN^- . On veut la traiter avec un sel de Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Lequel est le plus efficace à concentration égale pour diminuer la quantité de CN^- libre ?

Données :

- On assimile les activités aux concentrations.
- Les potentiels standard sont indiqués par rapport à l'électrode standard à hydrogène.
- Sans mention contraire, les expériences sont réalisées à 25°C .
- Potentiels standard :

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V};$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}.$$

- Produit de solubilité : $K_s = 3,2 \cdot 10^{-41}$ pour $3\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 4\text{Fe}^{3+} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4(\text{s})$

- Constantes de dissociation

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} = \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \quad K_{D1} = 10^{-42}$$

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- \quad K_{D2} = 10^{-35}$$

$$\text{HCN} = \text{H}^+ + \text{CN}^- \quad K_A = 6,3 \cdot 10^{-10}$$

- On considère, à 298 K :

$$\frac{RT}{F} \ln x = \frac{RT}{F} \ln 10 \cdot \log x = 0,06 \log x$$

avec $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- Masses atomiques :

$$\text{C} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \text{N} = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

7

40 min

➤ Corrigé p. 180

Détermination du pK_e de l'eau

(d'après Centrale)

1. Quelle est, à 25°C , la conductivité théorique de l'eau pure ?

2. À 25°C , une série de mesures de conductivité d'eau distillée a conduit à la valeur moyenne suivante : $150 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. Peut-on en déduire une valeur du pK_e pour l'eau ? Commenter.

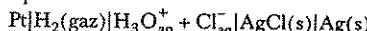
On donne les conductivités molaires limites :

$$\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^0(\text{HO}^-) = 200 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

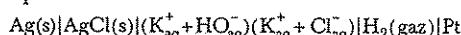
3. Afin de mesurer différemment la valeur du pK_e de l'eau, on construit deux piles :

- pile 1 :



La pression de dihydrogène est de 1 bar et la concentration de l'acide chlorhydrique vaut $C_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- pile 2 :



La pression de dihydrogène est de 1 bar et la concentration de $[\text{OH}^-]$ et $[\text{Cl}^-]$ vaut $C_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
On donne :

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log K_s(\text{AgCl(s)}) = 0,222 \text{ V.}$$

Le chlorure d'argent est très peu soluble dans la solution avec laquelle il est en contact.

a. Quand la pile 1 débite, quelles sont les réactions qui ont lieu aux électrodes de platine (Pt) et d'argent (Ag(s)) ?

b. Quelle est la force électromotrice (f.e.m.) E_1 de la pile 1 ? Quel est le pôle positif de cette pile ?

c. Quand la pile 2 débite, quelles sont les réactions qui ont lieu aux électrodes de platine (Pt) et d'argent (Ag(s)) ?

d. Déterminer le potentiel de l'électrode E_{Pt} de platine de la pile 2 en fonction de la concentration en ions hydroxyde et de la constante K_c . Déterminer le potentiel de l'électrode d'argent. Quel est le pôle positif de cette pile ? Quelle est l'expression de sa f.e.m. E_2 ?

e. Les piles sont reliées par leurs électrodes d'argent et la mesure de la force électromotrice de la pile double conduit à 0,472 V à 25 °C. Quelle est la valeur du $\text{p}K_c$ de l'eau ? Conclure.

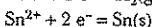
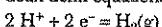
Tester ses connaissances

<p>1 Réponse a. C'est la définition de l'anode, la cathode est le lieu de la réduction.</p> <p>2 Réponse a. Ce sont les demi-équations électroniques qui mettent en jeu des électrons.</p> <p>3 Réponse a. Comme pour tous les couples donneur/accepteur.</p> <p>4 L'oxygène a (sauf exception) un nombre d'oxydation égal à -II. L'ion porte une charge globale égale à -2. Le nombre d'oxydation n.o. cherché vérifie donc n.o. + 4(-II) = -2 donc le n.o. de S est égal à +VI dans SO_4^{2-}.</p> <p>5 Oui, si on utilise l'écriture conventionnelle. $e = E^+ - E^-$ et $E^+ > E^-$ ce qui ne veut évidemment pas dire que E^+ et E^- soient positifs.</p>	<p>6 C'est l'élément Hg qui a un n.o. différent dans $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ (n.o. (Hg) = +I car on attribue -I à Cl^-) et dans $\text{Hg}(s)$ (n.o. (Hg) = 0), donc le couple rédox à considérer est $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)/\text{Hg}(s)$. La demi-équation électronique est du type $\alpha \text{ Ox} + n e^- = \beta \text{ Red}$ soit ici :</p> $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2 e^- = 2 \text{ Hg}(s) + 2 \text{ Cl}^-$ $E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$ <p>car l'activité des solides est égale à 1.</p> <p>Pour que l'électrode soit de référence, il faut que son potentiel soit constant donc que $[\text{Cl}^-] = \text{constante}$. Si la solution est saturée en cristaux de KCl, la concentration en Cl^- est imposée par le produit de solubilité de $\text{KCl}(s)$ et est donc constante.</p> <p>Ainsi, l'électrode au calomel saturée en KCl (ECS) est électrode de référence.</p>
---	--

Savoir appliquer le cours

<p>1 Il faut d'abord équilibrer les réactions électroniques. Pour cela on procède dans l'ordre suivant.</p> <p>On part des deux couples :</p> $I_2 = 2 \text{ IO}_3^-$ et $\text{MnO}_4^- = \text{MnO}_2$. <p>On équilibre les atomes d'oxygène en ajoutant des molécules d'eau.</p> $I_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ IO}_3^-$ et $\text{MnO}_4^- = \text{MnO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$. <p>On équilibre les atomes d'hydrogène en ajoutant des ions H^+.</p> $I_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ IO}_3^- + 12 \text{ H}^+$ et $\text{MnO}_4^- + 4 \text{ H}^+ + 3 \text{ e}^- = \text{MnO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$. <p>On équilibre les charges en ajoutant des électrons.</p> $I_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ IO}_3^- + 12 \text{ H}^+ + 10 \text{ e}^-$ $\text{MnO}_4^- + 4 \text{ H}^+ + 3 \text{ e}^- = \text{MnO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$. <p>Il suffit ensuite de combiner ces deux demi-réactions en éliminant les électrons puis de simplifier.</p> $10 \text{ MnO}_4^- + 40 \text{ H}^+ + 3 I_2 + 18 \text{ H}_2\text{O} = 10 \text{ MnO}_2$ $+ 20 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ IO}_3^- + 36 \text{ H}^+$ $10 \text{ MnO}_4^- + 4 \text{ H}^+ + 3 I_2 = 10 \text{ MnO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ IO}_3^-.$ <p>2 1. $E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{10} \log \frac{[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^{12}}{[I_2]}$.</p> <p>[I₂] signifie que I₂ est une espèce dissoute.</p> <p>2. $E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{CrO}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$.</p> <p>3. $E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$.</p>	<p>4. $E_4 = E_4^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Hg}^{2+}]$.</p> <p>Hg est liquide, il est non miscible à l'eau (solvant) et son activité est donc égale à 1 comme pour les solides.</p> <p>Remarque : Attention à ne pas confondre liquide et dissous !</p> <p>5. $E_5 = E_5^0 + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4}{P_{\text{NO}}}$</p> <p>NO(g) signifie que NO est une espèce gazeuse et son activité est donc P_{NO}/P^0 avec $P^0 = 1 \text{ bar}$.</p> <p>3 1. $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ Ag}(s) = \text{Cu}(s) + 2 \text{ Ag}^+$: à l'équilibre, le potentiel est donné par les deux couples correspondant aux deux demi-équations suivantes :</p> $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- = \text{Cu}(s)$ $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}(s)$ donc : $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$ et aussi $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$ ou encore $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Ag}^+]^2$ ce qui permet, écrivant $E = E$, de faire apparaître la constante K^0 : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Ag}^+]^2$ d'où $K_1^0 = \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{\frac{2}{0,06}(0,34 - 0,80)} = 10^{-15,3}$.
---	---

2. $2 \text{H}^+ + \text{Sn(s)} = \text{H}_2(\text{g}) + \text{Sn}^{2+}$: à l'équilibre, le potentiel est donné par les deux couples correspondant aux deux demi-équations suivantes :



donc :

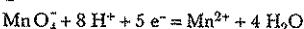
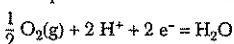
$$E = E_{\text{H}^*/\text{H}_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2^*}} \text{ et aussi}$$

$$E = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Sn}^{2+}] \text{ ce qui permet,}$$

écrivant $E = E_1$, de faire apparaître la constante K^0 :

$$K_2^0 = \frac{P_{\text{H}_2}[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = 10^{\frac{2}{0,06}(0,00 - (-0,14))} = 10^{4,7}.$$

3. $2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ = 2 \text{Mn}^{2+} + \frac{5}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}$: à l'équilibre, le potentiel est donné par les deux couples correspondant aux deux demi-équations suivantes :



donc :

$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} [\text{H}^+]^2 \right) \text{ et aussi}$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

ou encore $E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,06}{10} \log \left(P_{\text{O}_2}^{\frac{5}{2}} [\text{H}^+]^{10} \right)$ et

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{10} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^6}{[\text{Mn}^{2+}]^5}$$

ce qui permet, écrivant $E = E_1$, de faire apparaître la constante K^0 :

$$K_3^0 = \frac{P_{\text{O}_2}^{\frac{5}{2}} [\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^6} = 10^{\frac{10}{0,06}(1,51 - 1,23)} = 10^{46,7}.$$

4. 1. - Demi-pile 1 : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log [\text{Ag}^+]$$

$$E_1 = 0,80 + 0,06 \log 0,18 = 0,755 \text{ V}$$

- Demi-pile 2 : $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}$

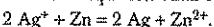
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$E_2 = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log 0,30 = -0,775 \text{ V}$$

$E_1 > E_2$ donc le pôle + correspond à Ag^+/Ag et le pôle - correspond à Zn^{2+}/Zn .

La f.e.m. de la pile est égale à $E_1 - E_2 = 1,53 \text{ V}$.

2. Le meilleur oxydant Ag^+ oxyde le meilleur réducteur Zn . L'équation-bilan correspond donc à :



À l'équilibre, le potentiel de la solution est donné par les deux couples donc $E_1 = E_2$ soit :

$$E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log [\text{Ag}^+] = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$\text{d'où } K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 10^{\frac{2}{0,06}(0,80 - (-0,76))}$$

$$K = 1,0 \cdot 10^{52}.$$

S'entraîner

1. - Pile 1 :

$$E_+ = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$= E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0,06 \log 0,1$$

$$E_- = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$= E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + 0,03 \log 0,01$$

$$e_1 = E_+ - E_- = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 - E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 = 0,462 \text{ V}$$

• Pile 2 :

La dissolution du chlorure d'argent s'écrit :



$$E_+ = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$= E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0,06 \log \frac{K_{\text{S AgCl}(\text{s})}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$= E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0,06 \log \frac{K_{\text{S AgCl}(\text{s})}}{0,05}$$

$$E_- = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$= E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + 0,03 \log 0,025$$

$$e_2 = E_+ - E_-$$

$$= E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 - E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + 0,06 \log \frac{K_{\text{S AgCl}(\text{s})}}{0,05}$$

$$= 0,009 \text{ V.}$$

$$\text{Donc } e_2 = e_1 + 0,06 \log \frac{K_{\text{S AgCl}(\text{s})}}{0,05} - 0,03 \log 0,025$$

soit $0,009 = 0,462 + 0,06 \log K_{\text{AgCl}} + 0,126$
soit $K_{\text{AgCl}} = 2,23 \cdot 10^{-10}$ ($\log K_{\text{AgCl}} = 9,65$).

• Pile 3 :

$$E_+ = E_{(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})}^0 + 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$= E_{(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})}^0 + 0,03 \log 0,01$$

$$E_- = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$= E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + 0,03 \log 0,01$$

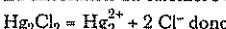
$$\epsilon_3 = E_+ - E_- = E_{(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})}^0 - E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 = 0,454 \text{ V.}$$

On compare ϵ_1 et ϵ_3 ce qui donne :

$$\epsilon_1 - \epsilon_3 = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 - E_{(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})}^0 = 0,008 \text{ V.}$$

• Pile 4 :

La dissolution du calomel s'écrit :



$$K_{\text{S}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$E_+ = E_{(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})}^0 + 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$= E_{(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})}^0 + 0,03 \log \frac{K_{\text{S}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$E_- = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0,06 \log \frac{K_{\text{S}(\text{AgCl})}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$= E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0,06 \log \frac{K_{\text{S}(\text{AgCl})}}{C}$$

Il vient :

$$\epsilon_4 = E_{(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})}^0 - E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0,03 \log \frac{K_{\text{S}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}}{K_{\text{S}(\text{AgCl})}^2}$$

$$0,045 = -0,008 + 0,03 \log \frac{K_{\text{S}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}}{(2,23 \cdot 10^{-10})^2}$$

La seule inconnue est $K_{\text{S}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}$; on trouve

$$K_{\text{S}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)} = 2,90 \cdot 10^{-18} \quad (\log K_{\text{S}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)} = 17,5).$$

2. $E_+ = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Ni}^{2+}]$

$$E_- = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ donc}$$

$$\underline{\epsilon} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$$

$$0,21 \text{ V} \quad -0,44 \text{ V}$$

$$\text{d'où } E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}^0 = -0,23 \text{ V.}$$

2. Remarque : L'augmentation de pH (augmentation de la quantité d' HO^-) entraîne une précipitation des hydroxydes.

Tant qu'il n'y a pas de précipitation, les potentiels restent constants donc la f.e.m. ϵ reste constante : ceci correspond à $\text{pH} < 5,9$.

• À $\text{pH} = 5,9$, ϵ commence à diminuer ce qui veut dire que soit E_+ diminue, soit E_- augmente. Or la précipitation fait diminuer la concentration en ions libres, donc le potentiel ne peut que diminuer, c'est donc E_+ qui diminue soit la concentration en Ni^{2+} . Conclusion : à $\text{pH} = 5,9$ le précipité de $\text{Ni}(\text{OH})_2(s)$ commence à se former.

$$K_{\text{S}(\text{Ni}(\text{OH})_2(s))} = [\text{Ni}^{2+}][\text{HO}^-]^2$$

$$\log K_{\text{S}(\text{Ni}(\text{OH})_2(s))} = -\log [\text{Ni}^{2+}] + 2\text{pOH} ; \text{ or } \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 5,9 = 8,1$$

$$\text{d'où } \log K_{\text{S}(\text{Ni}(\text{OH})_2(s))} = 17,2$$

$$\text{soit } K_{\text{S}(\text{Ni}(\text{OH})_2(s))} = 6,3 \cdot 10^{-18}.$$

• Pour $5,9 \leq \text{pH} \leq 6,9$

$$E_- = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{soit } E_- = -0,44 + 0,03 \log 0,1 = -0,47 \text{ V}$$

$$E_+ = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Ni}^{2+}]$$

$$\text{soit } E_+ = -0,23 + 0,03 \log \frac{K_{\text{S}(\text{Ni}(\text{OH})_2(s))}}{[\text{HO}^-]^2}$$

soit $E_+ = B - 0,06 \text{ pH}$ où B est une constante et donc $\epsilon = A - 0,06 \text{ pH}$ où A est une constante, ce qui explique la droite de pente négative sur le graphique. La continuité de ϵ à $\text{pH} = 5,9$ permettrait de calculer la constante A .

• À $\text{pH} = 6,9$, commence la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$.

$$K_{\text{S}(\text{Fe}(\text{OH})_2(s))} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2$$

$$\log K_{\text{S}(\text{Fe}(\text{OH})_2(s))} = -\log [\text{Fe}^{2+}] + 2\text{pOH} ; \text{ or } \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 6,9 = 7,1$$

$$\text{d'où } \log K_{\text{S}(\text{Fe}(\text{OH})_2(s))} = 15,2$$

$$\text{et } K_{\text{S}(\text{Fe}(\text{OH})_2(s))} = 6,3 \cdot 10^{-16}.$$

• Pour $\text{pH} > 6,9$

$E_+ = C - 0,06 \text{ pH}$ et $E_- = D - 0,06 \text{ pH}$ où C et D sont des constantes, donc $\epsilon = C - D$ est une constante.

3. 1. Le couple rédox qui intervient est Ag^+/Ag . Les ions Ag^+ sont en solution. Il faut donc une électrode d'argent (dite indicatrice de la concentration en ions Ag^+). Il faut aussi une 2^e électrode : l'électrode de référence (électrode au calomel saturée, par exemple).

2. Lorsqu'on verse AgNO_3 dans KBr , il peut se former un précipité d' AgBr .

Le précipité se forme dès la 1^{re} goutte de AgNO_3 versée ?

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{S}(\text{AgBr})}}{[\text{Br}^-]} = \frac{10^{-12}}{0,1} = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ donc oui, AgBr}(s) \text{ se forme immédiatement selon la réaction de titrage : } \text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}(s).$$

Le couple rédox est $\text{Ag}^+(\text{I})/\text{Ag}^0$ (dans AgBr , le n.o. de l'argent est +1).

• $V < V_{\text{eq}}$: bilan en nombre de moles



$$t = 0 \quad 0,1 \text{ V} \quad 0,1 \cdot 1 \quad 0$$

$$t_{\text{équilibre}} \quad \epsilon \quad 0,1 - 0,1 \text{ V} \quad 0,1 \text{ V}$$

Ag^+ étant dans la burette, il est totalement consommé lorsqu'il est versé avant l'équivalence.

$$[\text{Br}^-] = \frac{0,1(1-V)}{1+V}$$

$$\text{et } [\text{Ag}^+] = \frac{K_S}{[\text{Br}^-]} = 10^{-11} \frac{1+V}{1-V}$$

$$\text{d'où : } E = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$\text{soit : } E = 0,14 + 0,06 \log \left(\frac{1+V}{1-V} \right) \text{ pour } V < 1 \text{ L.}$$

• $V > V_{\text{éq}}$: on verse Ag^+ en excès.

$$[\text{Ag}^+]_{\text{excès}} = [\text{Ag}^+]_{\text{initial}} - [\text{Ag}^+]_{\text{ayant réagi}}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{excès}} = \frac{0,1V - 0,1V_{\text{éq}}}{1+V} = 0,1 \frac{V-1}{1+V}$$

$$E = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$\text{soit } E = 0,74 + 0,06 \log \left(\frac{V-1}{1+V} \right) \text{ pour } V > 1 \text{ L.}$$

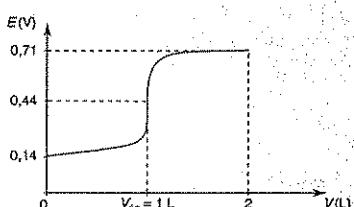
• $V = V_{\text{éq}}$: valeur de E à l'équivalence ?

À l'équivalence il n'y a quasiment plus d'ions Ag^+ et Br^- : la solution comporte $\text{AgBr}(\text{s})$ donc la R.P. est $\text{AgBr}(\text{s}) = \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$ de constante K_S .

$$[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{Br}^-]_{\text{éq}} = s = \sqrt{K_S} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et}$$

$$E_{\text{éq}} = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = 0,44 \text{ V.}$$

L'allure de la courbe est la suivante :



4. 1. $\text{Cd}^{2+} + n \text{CN}^- = [\text{Cd}(\text{CN})_n^{(n-2)-}]$ de constante K .

$$K = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_n^{(n-2)-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^n} = \frac{C}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^n}$$

Lion CN^- étant en large excès, on peut considérer que la concentration en complexe est quasiment la concentration initiale en Cd^{2+} .

$$\text{Donc } [\text{Cd}^{2+}] = \frac{C}{K[\text{CN}^-]^n}$$

$$\text{Puis } e = E_1 - E_2$$

$$\text{avec } E_1 = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{0,06}{2} \log C$$

$$\text{et } E_2 = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cd}^{2+}] \text{ donc, en remplaçant } [\text{Cd}^{2+}] \text{ par son expression :}$$

$$e = 0,03 \log K + 0,03n \log [\text{CN}^-]$$

avec $[\text{CN}^-] = \frac{5 \text{ V}}{1000}$, car CN^- est en large excès et en prenant V en mL.

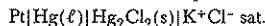
2. Graphiquement, si on trace e en fonction de $\log \left(\frac{5 \text{ V}}{1000} \right)$ avec V en mL, on doit obtenir une droite de pente $0,03n$ et d'ordonnée à l'origine $0,03 \log K$.

3. Avec la calculatrice, on trouve $n = 4$ et $K = 10^{18,0}$.

5. 1. a. L'électrode de mesure spécifique de la concentration des protons solvatés est l'électrode qui permet la mesure du pH, soit l'électrode de verre. Visuellement, elle comporte une boule de verre à son extrémité.

b. Exemple d'électrode de référence : électrode au calomel saturée (en KCl).

La chaîne électrochimique mise en jeu est :



2. a. Couple Ag^+/Ag : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log C$$

b. Le rôle du pont salin est d'assurer la conduction dans le circuit par transport ionique, en évitant le mélange des deux solutions.

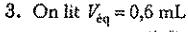
c. $C_1 < C_2$ donc $e = E_2 - E_1 = 298 \text{ mV}$.

$$e = 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_2}{[\text{Ag}^+]_1}$$

avec $[\text{Ag}^+]_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et $[\text{Ag}^+]_1 = \frac{K_S}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_S}{5 \cdot 10^{-3}}$, le trouble blanchâtre indiquant que la solution est saturée en $\text{AgCl}(\text{s})$. On obtient donc $K_S = 2,7 \cdot 10^{-10}$ (soit $pK_S = 9,6$).

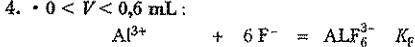
3. On lit $V_{\text{éq}} = 0,6 \text{ mL}$ et la réaction de dosage est :



À l'équivalence : $n(\text{F}^-) = i \cdot n(\text{Al}^{3+})$ soit

$C \cdot V_{\text{éq}} = i \cdot C_0 \cdot V_0$ soit $0,1 \cdot 0,6 = i \cdot 0,001 \cdot 10$ et donc $i = 6$. Le complexe est donc AlF_6^{3-} .

4. • $0 < V < 0,6 \text{ mL}$:



$$t=0 \quad C_0 V_0 / V_0 \quad CV / V_0$$

$$t_{\text{éq}} \quad (C_0 V_0 - CV/6) / V_0 \quad e \quad CV/6 V_0$$

$$K_F = \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^6} \text{ donne :}$$

$$\rho F = \frac{1}{6} \left[\log K_F + \log \left(\frac{CV}{6V_0} - 1 \right) \right].$$

• $V > 0,6 \text{ mL}$: les ions F^- sont alors versés en excès

$$[\text{F}^-]_{\text{excès}} = [\text{F}^-]_{\text{initial}} - [\text{F}^-]_{\text{ayant réagi}} = \frac{CV}{V_0} - \frac{CV_{\text{éq}}}{V_0}$$

d'où $\rho F = -\log(10^{-2}(V - 0,6))$.

• $V = 0,6 \text{ mL}$: à l'équivalence $[F^-] = 6[Al^{3+}]$ et $[AlF_6^{3-}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$\text{donc } K_F = \frac{10^{-3}}{\frac{6}{6}[F^-]^6}$$

ce qui donne $pF = 4,34$, cohérent avec le graphe.

➤ 6. 1. $E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

$$\text{donc } E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,77 \text{ V.}$$

2. Le milieu comporte maintenant les deux couples Fe^{2+}/Fe et Fe^{3+}/Fe^{2+} . L'état du système est obtenu en cherchant la R.P. qui a lieu entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort. L'oxydant le plus fort étant l'oxydant du couple de E^0 le plus élevé, il s'agit de Fe^{3+} . Le réducteur le plus fort étant le réducteur du couple de E^0 le moins élevé, il s'agit de Fe.

La R.P. est donc : $2 Fe^{3+} + Fe = 3 Fe^{2+}$ de constante

$$\text{d'équilibre } K = \frac{[Fe^{2+}]^3}{[Fe^{3+}]^2}.$$

Remarque : À l'équilibre le potentiel de la solution est unique et est donné par tous les couples présents en solution.

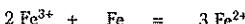
Donc : $E = E(Fe^{2+}/Fe) = E(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ d'où :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{Fe^{3+}/Fe}^0 + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}]$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe}^0 = \frac{0,06}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^3}{[Fe^{3+}]^2} = 0,03 \log K$$

$$\log K = \frac{0,77 - (-0,44)}{0,03} \text{ soit } K = 10^{4,03} \gg 1; \text{ la réaction est quasi-totale.}$$

Le bilan de matière est donc le suivant :



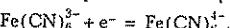
$$\begin{array}{ccc} t=0 & 1 & 1 \\ t_{eq} & \rightarrow 0 & 1 + \frac{3}{2} = 2,5 \end{array}$$

$[Fe^{2+}]_{eq} = 2,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $E = -0,44 + 0,03 \log(2,5)$ soit $E = -0,428 \text{ V.}$

3. Remarque : Se placer à un pH où HCN est négligeable devant CN^- implique que $pH > pK_A = 9,2$.

Le couple $Fe(+III)/Fe(+II)$ met en jeu les ions CN^- : les espèces présentes majoritairement sont donc les espèces contenant CN^- , soient $Fe(CN)_6^{3-}$ et $Fe(CN)_6^{4-}$.

La demi-équation électronique est :



Le potentiel est donné par tout couple $Fe(+III)/Fe(+II)$:

$$E_{III/II} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\text{et } E_{III/II} = E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^0 + 0,06 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

Remarque : $E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^0$ est appelé potentiel standard apparent car c'est sous cette forme (complexes car présence de CN^-) qu'apparaît le couple $Fe(+III)/Fe(+II)$ au pH envisagé.

En écrivant $E_{III/II} = E_{III/II}$ et compte-tenu des constantes de dissociation des complexes :

$$K_{D1} = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{3-}]} \text{ et } K_{D2} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]},$$

$$\frac{K_{D1}}{K_{D2}} = \frac{[Fe^{3+}][Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe^{2+}][Fe(CN)_6^{3-}]} \text{ d'où :}$$

$$E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{K_{D1}}{K_{D2}},$$

$$\text{soit } E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^0 = +0,350 \text{ V.}$$

$$4. Fe(CN)_6^{4-} = Fe^{2+} + 6 CN^- \quad K_{D2} = 10^{-3,5} \ll 1$$

$$t=0 \quad 10^{-2}$$

$$t_{eq} \quad \approx 10^{-2} \quad x \quad 6x$$

$$K_{D2} = \frac{x(6x)^6}{10^{-2}} \text{ d'où } x = \left(\frac{K_{D2} \cdot 10^{-2}}{6^6} \right)^{\frac{1}{7}}$$

$$\text{soit } x = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\tau = 6x(12 + 14) = 174 \mu\text{g} \cdot L^{-1} > 1 \mu\text{g} \cdot L^{-1} \text{ et } Fe(CN)_6^{4-} \text{ est donc dangereux.}$$

$$5. Fe^{2+} + 6 CN^- = Fe(CN)_6^{4-} \quad K_{D2} = K_{D2}^{-1} = 10^{3,5}$$

$$Fe^{3+} + 6 CN^- = Fe(CN)_6^{3-} \quad K_{D1} = K_{D1}^{-1} = 10^{4,2}$$

$K_{D1} \gg K_{D2}$: $Fe(CN)_6^{3-}$ est plus stable que $Fe(CN)_6^{4-}$ et se forme donc préférentiellement d'où finalement Fe^{3+} est plus efficace que Fe^{2+} pour diminuer la quantité de CN^- libre.

➤ 7. 1. Une eau qui serait pure ne comporterait que des molécules d' H_2O et donc pas d'ions d'où une conductivité nulle.

2. $2 H_2O = H_3O^+ + HO^-$ donc la conductivité de la solution est $\sigma = \lambda^0(H_3O^+)[H_3O^+] + \lambda^0(HO^-)[HO^-]$.

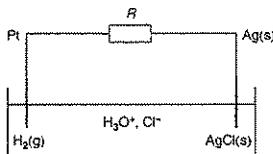
Comme $[H_3O^+] = [HO^-] = C$, on obtient :

$$C = \frac{\sigma}{\lambda^0(H_3O^+) + \lambda^0(HO^-)} = \frac{150 \cdot 10^{-6}}{350 \cdot 10^{-4} + 200 \cdot 10^{-4}}$$

$$\text{soit } C = 2,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot m^{-3} = 2,73 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ et donc } K_C = C^2 = 7,44 \cdot 10^{-12}.$$

On obtient donc $pK_C \approx 11$ ce qui ne correspond pas à la valeur que nous connaissons ($pK_C = 14 \pm 25^\circ C$). Ceci vient du fait qu'il y a d'autres ions présents dans l'eau distillée (exemple : HCO_3^- et, de plus, $[H_3O^+] \neq [HO^-]$).

3. a. Schéma de la pile 1 :



- Électrode de Pt : couple H^+/H_2 (H_3O^+/H_2)
donc $2 H^+ + 2 e^- = H_2(g)$

- Électrode : d'Ag(s) : couple $AgCl(s)/Ag$ donc :
 $AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^-$.

b. On calcule les potentiels d'électrode à partir de la formule de Nernst :

$$E_{Pt} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

Avec $p(H_2) = 1$ bar, $[H^+] = 10^{-3}$ mol · L⁻¹ et, par convention, $E_{H^+/H_2}^0 = 0$ V, on obtient :

$E_{Pt} = -0,177$ V (l'énoncé donne 3 chiffres après la virgule dans les valeurs des potentiels).

$$E_{Ag} = E_{Ag^{+}/Ag(0)} = E_{Ag^{+}/Ag}^0 + \frac{0,059}{1} \log [Ag^+]$$

et aussi, à partir du couple $AgCl(s)/Ag$:

$$E_{Ag} = E_{Ag(+1)/Ag(0)} = E_{AgCl(s)/Ag}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{[Cl^-]}$$

Or, du fait de l'existence de l'équilibre

$AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$: $K_S = [Ag^+][Cl^-]$, d'où

$$E_{Ag} = E_{Ag^{+}/Ag}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{K_S}{[Cl^-]} \text{ soit}$$

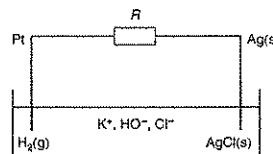
$$E_{Ag} = \underbrace{E_{Ag^{+}/Ag}^0 + 0,059 \log K_S}_{0,222} \underbrace{(AgCl(s))}_{0,059(-3)}$$

d'où finalement $E_{Ag} = 0,399$ V.

La f.e.m. de la pile 1 est donc $E_1 = E_{Ag} - E_{Pt}$ puisque $E_{Ag} > E_{Pt}$ soit $E_1 = 0,576$ V.

Comme $E_{Ag} > E_{Pt}$, le pôle + de la pile correspond à l'électrode d'argent.

c. Schéma de la pile 2 :



- Électrode de Pt : couple « H^+/H_2 » en milieu basique car il y a présence d'ions HO^- donc :

$$2 H_2O + 2 e^- = H_2(g) + 2 HO^-$$

- Électrode d'Ag(s) : couple $AgCl(s)/Ag$ donc :
 $AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^-$.

$$d. E_{Pt} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$E_{Pt} = \frac{0,059}{2} \log [H^+]^2 = 0,059 \log [H^+]$$

$$E_{Pt} = 0,059 \log \frac{K_e}{[HO^-]} = 0,177 - 0,059 pK_e$$

$$E_{Ag} = E_{Ag^{+}/Ag}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{K_S}{[Cl^-]} = 0,399 \text{ V}$$

(pas de changement par rapport à la pile 1).

$E_{Pt} < 0$ car on sait (K_e étant de l'ordre de grandeur de

10^{-14}) que $\frac{K_e}{[HO^-]} < 1$, donc $E_{Pt} < E_{Ag}$ et le pôle + de la pile correspond encore à l'électrode d'argent.

La f.e.m. de la pile 2 est donc $E_2 = E_{Ag} - E_{Pt}$ soit $E_2 = 0,222 + 0,059 pK_e$.

e. $E_2 > E_1$ (K_e est proche de 10^{-14}) donc :
 $0,222 + 0,059 pK_e - 0,576 = 0,472$ ce qui donne $pK_e = 14$ donc, en conclusion, on trouve bien la valeur attendue.



Structure électronique de l'atome

1 Quantification de l'énergie de l'atome H

1.1. Spectres de l'atome d'hydrogène

Remarque
la fréquence et la longueur d'onde dans le vide sont reliées par la relation $\nu = \frac{c}{\lambda}$.

La lumière peut être décrite soit en terme d'ondes électromagnétiques se propageant à la vitesse $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le vide (modèle ondulatoire) soit en terme de photons, particules élémentaires, d'énergie $\varepsilon = h\nu$ (ν étant la fréquence) se déplaçant à la vitesse c (modèle corpusculaire).

La matière interagit avec la lumière : elle peut soit absorber soit émettre certaines radiations lumineuses.

Les spectres d'absorption et d'émission de l'atome d'hydrogène sont des spectres de raies (voir programme de seconde).

Les radiations émises ou absorbées par l'atome d'hydrogène ont une longueur d'onde telle que : $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$ où $R_H = 109\,677 \text{ cm}^{-1}$ est la constante de Rydberg et n et p , deux entiers tels que $n < p$.

Cette relation est la **relation de Ritz**. Elle a été établie empiriquement en 1908. Une valeur de n donnée définit une série.

Les séries de raies correspondant à $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$ sont respectivement appelées série de Lyman, de Balmer ou de Paschen du nom de leurs découvreurs. La série de Balmer présente 4 radiations dans le domaine du visible. Les raies de la série de Lyman sont dans l'ultra-violet, celles de la série de Paschen dans l'infra-rouge.

1.2. Niveaux d'énergie

Au début du XX^e siècle, pour modéliser correctement un certain nombre d'expériences et en particulier les résultats de la spectroscopie, les physiciens ont été amenés à créer une nouvelle physique pour décrire les phénomènes à l'échelle microscopique : la mécanique quantique. Le modèle planétaire de l'atome (électron décrivant une orbite circulaire) est abandonné. En mécanique quantique, l'énergie d'un atome ne peut prendre que certaines valeurs particulières : l'énergie est quantifiée.

Remarque

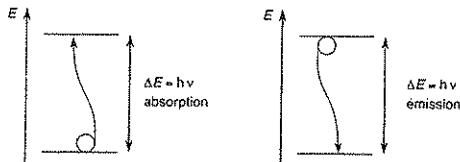
L'électron-Volt (eV) est une unité d'énergie : $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Pour l'atome d'hydrogène, ces valeurs vérifient la relation $E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$ où n est un entier.

Considérons un atome dans le niveau d'énergie E_n . Si l'atome reçoit une radiation de fréquence telle que le quantum d'énergie $h\nu = E_p - E_n$, alors l'atome peut passer dans le niveau d'énergie supérieure E_p .

Réciproquement, un atome dans un état excité (énergie E_p avec $p \neq 1$) peut émettre une radiation de fréquence ν telle que le quantum d'énergie $h\nu$ est égal à l'écart énergétique entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée moins énergétique. Les spectres d'absorption et d'émission d'un atome sont donc des spectres de raies.

Phénomènes d'absorption et d'émission



Les fréquences ν des raies présentent dans le spectre de H vérifient donc la relation :

$$h\nu = E_p - E_n = 13,6 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ eV} \quad \text{où } n \text{ et } p \quad (n < p) \text{ sont les valeurs associées respectivement aux niveaux d'arrivée et de départ pour une désexcitation (niveaux de départ et d'arrivée pour une excitation). Cette relation est équivalente à celle de Ritz}$$

2 Quelques notions de mécanique quantique

Remarque

La fonction d'onde peut dépendre du temps. Cependant, on ne considérera que des états stationnaires caractérisés par des fonctions d'onde indépendantes du temps.

2.1. Probabilité de présence d'un électron

En mécanique quantique, seuls certains états sont accessibles à un atome. Les états ne sont plus décrits en terme de trajectoire mais en terme de fonctions d'onde qui admettent une interprétation probabiliste. La fonction d'onde ψ est une fonction de l'espace : $\psi(x, y, z)$ en coordonnées cartésiennes ou $\psi(r, \theta, \phi)$ en coordonnées sphériques.

Les coordonnées sphériques sont privilégiées car plus adaptées à la symétrie des systèmes. La fonction d'onde est *a priori* complexe. Elle porte toute l'information relative à la particule.

Remarque

La probabilité de trouver la particule dans la totalité de l'espace étant égale à 1 alors

$$\iiint_{\text{espace}} \psi^2 dV = 1.$$

On dit que la fonction Ψ est normée.

Le produit $\psi\psi^*$ donne en particulier la densité de probabilité de présence de la particule en un point donné (ψ^* est la fonction complexe conjuguée de ψ). Plus précisément, la probabilité de présence dP de la particule dans un élément de volume élémentaire $dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ autour du point $M(r, \theta, \phi)$ s'écrit : $dP = \psi(r, \theta, \phi)\psi^*(r, \theta, \phi)r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$.

Les fonctions d'onde décrivant les différents états d'un système sont obtenues par la résolution de l'équation fondamentale de la mécanique quantique, l'équation de Schrödinger qui peut être vue comme l'équivalent du principe de conservation de l'énergie en mécanique classique. Sa résolution introduit des nombres ne pouvant prendre que des valeurs particulières : ce sont les nombres quantiques.

2.2. Les quatre nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ, m_s

Remarque

Le quadruplet $n=2$, $\ell=1$, $m_\ell=0$ et $m_s=\frac{1}{2}$ décrit un état possible pour un électron.

L'état d'un électron est fixé par la donnée de quatre nombres n, ℓ, m_ℓ, m_s appelés **nombres quantiques**.

n est le nombre quantique principal. $n \in \mathbb{N}^*$.

ℓ est le nombre quantique secondaire ou azimutal. $0 \leq \ell \leq n-1$ avec $\ell \in \mathbb{N}$.

m_ℓ est le nombre quantique magnétique. $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$ avec $m_\ell \in \mathbb{Z}$.

m_s est le nombre quantique magnétique de spin. m_s peut prendre deux valeurs $\frac{1}{2}$

ou $-\frac{1}{2}$.

Une couche est définie comme l'ensemble des états ayant le même nombre quantique principal. Les couches caractérisées par des valeurs de $n = 1, 2$ ou 3 correspondent aux couches K, L et M vues en Seconde.

À l'intérieur d'une couche, on peut imaginer plusieurs sous-couches caractérisées par la valeur de ℓ . Le tableau ci-dessous donne les noms associés aux diverses sous-couches.

ℓ	0	1	2	3
Sous-couche	s	p	d	f

Notation : la couche caractérisée par $n = 2$ présente deux sous-couches notées $2s$ ($n = 2, \ell = 0$) et $2p$ ($n = 2, \ell = 1$).

Enfin, à l'intérieur d'une sous-couche, on peut imaginer plusieurs cases, appelées cases quantiques ou orbitales atomiques (OA) définies par le triplet (n, ℓ, m_ℓ) .

Exemple : 3OA sont associées à la sous-couche $2p$ ($\ell = 1 \Rightarrow m_\ell = -1, 0$ ou 1).

Le nombre quantique magnétique de spin est un nombre portant une information de nature différente des trois autres. L'électron possède un spin, grandeur physique le caractérisant l'électron au même titre que la masse ou la charge. Ce spin peut avoir deux orientations différentes ($m_s = \frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$).

Interprétation physique des nombres quantiques vus précédemment :

Le nombre quantique principal n quantifie l'énergie.

Le nombre quantique secondaire ℓ quantifie la norme du moment cinétique de la particule.

Le nombre quantique magnétique m_ℓ quantifie la projection du moment cinétique de la particule le long d'un axe donné.

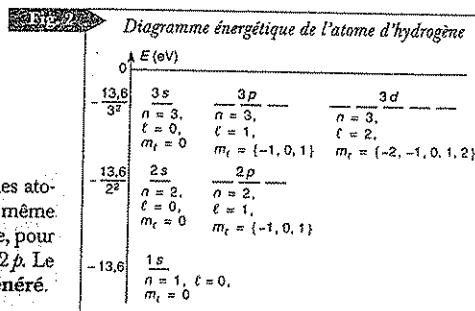
Le quatrième nombre quantique m_s , nombre quantique magnétique de spin quantifie la projection du moment cinétique intrinsèque de spin (moment cinétique supplémentaire associé à l'électron) le long d'un axe donné.

2.3. Dégénérescence d'un niveau d'énergie

Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie d'un état ne dépend que du nombre quantique principal n : $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$ eV.

Lorsque l'électron de l'atome d'hydrogène est caractérisé par $n = 1$, ℓ et m_ℓ ne peuvent prendre que la valeur 0 : au niveau d'énergie $-13,6$ eV est associée une seule orbitale atomique.

Pour $n > 1$, plusieurs orbitales atomiques sont associées au même niveau d'énergie. Par exemple, pour $n = 2$, on a 1 OA $2s$ et 3 OA $2p$. Le niveau d'énergie est dit **dégénéré**.

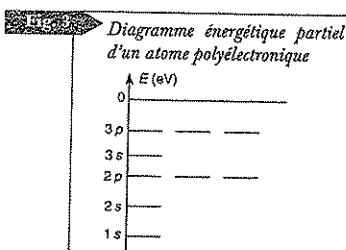


Les résultats sont transposables aux ions hydrogénoides, c'est-à-dire les ions ne possédant qu'un électron (He^+ , Li^{2+} ...). Là encore l'énergie d'un état ne dépend que du nombre quantique principal n . L'expression de E est légèrement modifiée prenant en compte la charge plus importante du noyau :

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

où Z est le numéro atomique de l'ion.

Pour un atome polyélecttronique, l'énergie d'un état dépend des deux nombres quantiques n et ℓ : un électron de la sous-couche $3s$ n'a pas la même énergie qu'un électron de la sous-couche $3p$.



3 Configuration électronique des atomes

Établir la configuration électronique d'un atome consiste à donner la répartition des électrons dans les différentes sous-couches. L'état de plus basse énergie d'un atome est dit fondamental. Les autres états sont dits excités.

3.1. Règles d'élaboration

3.1.1. Principe d'exclusion de Pauli

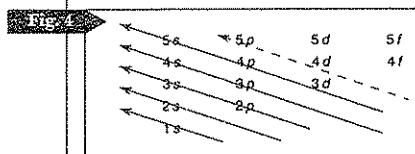
Il est impossible que deux électrons d'un même atome possèdent quatre nombres quantiques identiques.

En pratique, cela signifie qu'il y aura au maximum deux électrons par OA.

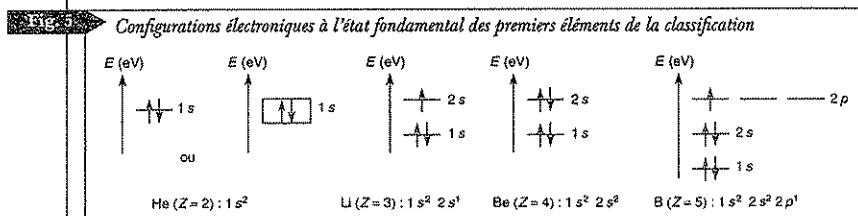
3.1.2. Principe de stabilité ou règle de Klechkowski

Cette règle permet d'établir l'ordre de remplissage des différentes sous-couches.

Dans les atomes polyélectroniques, à l'état fondamental, les sous-couches se remplissent par valeur croissante de $(n + \ell)$. Pour deux valeurs égales, c'est la sous-couche correspondant à la plus petite valeur de n qui se remplit en premier.



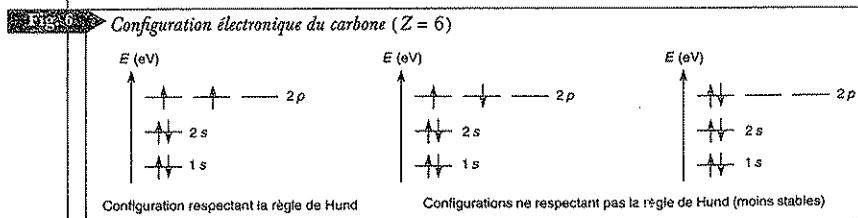
Le « triangle de Klechkowski » permet de retrouver rapidement l'ordre de remplissage des niveaux énergétiques. Sur une diagonale, on retrouve les sous-couches de même $n + \ell$ classées par ordre de n croissant.



Un électron de spin $\frac{1}{2}$ (resp. $-\frac{1}{2}$) est représenté par une flèche pointant vers le haut (resp. vers le bas). Une OA peut être représentée par un trait horizontal ou une case.

3.1.3. Règle de Hund

Pour des niveaux d'énergie dégénérés, la configuration la plus stable est obtenue lorsque le nombre d'électrons ayant des spins identiques est maximal.



3.2. Électrons de cœur et de valence

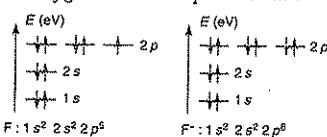
Les électrons de valence sont les électrons de nombre quantique n le plus élevé et le cas échéant ceux qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage.

Ils conditionnent les propriétés chimiques de l'élément. Les autres électrons sont appelés électrons de cœur. Ils sont liés plus énergétiquement au noyau.

Remarque : lorsqu'on donne la configuration électronique d'un atome, les électrons de cœur sont souvent remplacés par le symbole du gaz rare qui possède ce même nombre d'électrons. Par exemple, la configuration de B : $1s^2 2s^2 2p^1$ peut être écrite sous la forme : [He] $2s^2 2p^1$.

3.3. Configuration électronique des ions

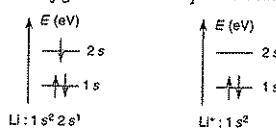
Configuration électronique d'un anion



La configuration électronique d'un anion monoatomique est obtenue à partir des mêmes règles.

La configuration électronique de l'atome correspondant est établie, les électrons supplémentaires peuplent les niveaux énergétiques vacants les moins élevés.

Configuration électronique d'un cation



La configuration électronique d'un cation monoatomique est obtenue à partir de la configuration électronique de l'atome correspondant en enlevant les électrons les moins liés au noyau.

Attention

Les électrons les moins liés au noyau sont les électrons de nombre quantique n le plus élevé.

Prenons l'exemple du fer. $Fe(Z=26)$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. La sous-couche $4s$ a été remplie avant la sous-couche $3d$ conformément à la règle de Klechkowski. Pourtant lors de l'iонisation, ce sont les électrons $4s$ qui sont arrachés en premier : Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$. Les électrons $4s$ sont les électrons de nombre quantique n le plus élevé et ici les moins liés au noyau. La règle de Klechkowski n'est donc pas directement applicable à certains cations.

Pour éviter toute erreur, il est conseillé, lorsque la configuration électronique d'un atome a été établie en respectant la règle de Klechkowski, de la réécrire en ordonnant les sous-couches par valeur de n croissante. Lors de la formation des cations, les électrons enlevés seront ceux qui appartiennent à la sous-couche écrite en dernier.

3.4. Retour sur la classification périodique

La structure de la classification est liée au remplissage successif des différentes sous-couches selon l'ordre donné par la règle de Klechkowski. Chaque ligne débute par le remplissage d'une sous-couche ns et s'achève par celui de la sous-couche np (sauf pour $n=1$). n croît d'une unité au changement de ligne. Les éléments placés à part pour des questions pratiques correspondent au remplissage des sous-couches nf (lanthanides et actinides).

Les colonnes de la classification périodique regroupent les éléments qui possèdent des configurations électroniques de valence analogues, c'est-à-dire des propriétés chimiques similaires.

Avant la colle

Tester ses connaissances

> Corrigés p. 201

Choisir la ou les bonne(s) réponse(s).

- 1 L'état quantique d'un électron d'un atome peut être décrit :

- a. par les trois nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ .
- b. par les quatre nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ , m_s .

- 2 Une case quantique (orbitale atomique) est caractérisée :

- a. par les trois nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ .
- b. par les quatre nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ , m_s .

- 3 L'énergie d'un électron d'un atome est déterminée :

- a. par la valeur de son nombre quantique n .
- b. par la valeur de ses nombres quantiques n et ℓ .

- 4 Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est :

- a. constitué de larges bandes.
- b. constitué de raies fines.

- 5 Les orbitales atomiques de type nd sont caractérisées par un nombre quantique secondaire ℓ égal à :

- a. $\ell = 1$.
- b. $\ell = 2$.
- c. $\ell = 3$.

- 6 Les orbitales atomiques de type np peuvent accueillir :

- a. 2 électrons.
- b. 4 électrons.
- c. 6 électrons.
- d. 10 électrons.

- 7 La règle de Pauli interdit à une case quantique de contenir plus de 2 électrons :

- a. Vrai.
- b. Faux.

- 8 La règle permettant de savoir comment répartir les électrons dans des niveaux d'énergie dégénérés pour un atome dans sa configuration électronique fondamentale s'appelle :

- a. règle de Klechkowski.
- b. règle de Hund.
- c. règle de Pauli.

- 9 La règle de Klechkowski s'applique aux :

- a. atomes.
- b. cations monoatomiques.
- c. anions monoatomiques.

- 10 La configuration électronique fondamentale de l'atome de silicium ($Z=14$) est :

- a. $1s^2 2s^2 2p^8 3s^2 3p^0$.
- b. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$.
- c. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

- 11 Le silicium ($Z=14$) présente :

- a. 2 électrons de cœur.
- b. 4 électrons de cœur.
- c. 10 électrons de cœur.

- 12 Le spectre d'émission électronique d'un atome est discontinu.

- a. Vrai.
- b. Faux.

Savoir appliquer le cours

> Corrigés p. 201

- 1 L'étain Sn, de numéro atomique $Z = 50$, appartient-il à la famille du carbone ou à celle de l'oxygène ?
- 2 Écrire la configuration électronique fondamentale de l'atome de phosphore P ($Z = 15$). Quel élément de sa famille appartient à la 2^e période de la classification périodique ?
- 3 L'émeraude est un minéral, variété de beryl dont la couleur verte est due à la présence en très faible quantité de chrome. Le beryl pur, composé de silicates d'aluminium et de beryllium, a pour formule $\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.
1. Écrire la configuration électronique des atomes de beryllium ($Z(\text{Be}) = 4$) et d'aluminium ($Z(\text{Al}) = 13$).
 2. Indiquer quels ions sont obtenus à partir des atomes de beryllium et d'aluminium.
 3. En déduire la charge globale ρ des anneaux de silicates $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{\rho+}$.
- 4 Écrire la configuration électronique fondamentale des atomes de fer et de zinc ($Z = 26$ et $Z = 30$).
- 5 Donner la configuration électronique fondamentale du cuivre ($Z = 29$) prévue par les règles de remplissage électronique. Le cuivre ne respecte pas la règle de Klechkowski. Expliquer pourquoi et donner la configuration électronique la plus stable pour le cuivre.
- 6 Lorsque l'on passe de Be ($Z = 4$) à B ($Z = 5$) ou de N ($Z = 7$) à O ($Z = 8$), l'énergie d'ionisation diminue légèrement alors que de façon générale elle augmente de gauche à droite sur une même période. Interpréter qualitativement cette observation.
- 7 Le mètre étalon de 1960 était défini par référence à la longueur d'onde dans le vide du photon émis lors d'une transition de l'atome de krypton 86, selon cette définition :
- $$1 \text{ m} = 1\,650\,763,73 \cdot \lambda_{\text{raie}}$$
1. Quelle est la longueur d'onde de cette raie ? De quelle couleur est le rayonnement émis ?
 2. Quelle est en eV l'énergie de la transition électronique correspondante ?
- Données : $\hbar = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$*

1 – Spectre d'émission de l'hélium

L'ion hélium He^+ présente un spectre d'émission discontinu constitué de séries de raies fines correspondant à la transition entre deux différents niveaux d'énergie $E_{(n=j)}$ et $E_{(n=i)}$ avec $j > i$.

Pour les ions de ce type, l'énergie d'un électron de nombre quantique principal n est donnée par la relation $E_n = -\frac{E}{n^2}$.

- » 1 Combien d'électrons l'ion He^+ possède-t-il ? Comment s'appellent les ions possédant ce nombre d'électrons ?
- » 2 Sachant que la désexcitation du niveau $E_2(n=2)$ au niveau $E_1(n=1)$ s'accompagne pour l'ion He^+ de l'émission d'une radiation de longueur d'onde $\lambda = 30,378 \text{ nm}$, donner la valeur de E , en J, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et en eV.
- » 3 Comparer cette valeur à celle correspondant à l'atome d'hydrogène : 13,6 eV.
On donne les constantes suivantes : constante de Planck $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$;
célérité de la lumière dans le vide $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Résolution méthodique

1

Le nombre d'électrons d'un ion monoatomique est égal au nombre d'électrons de l'atome (donc au numéro atomique Z) auquel on retranche la charge de l'ion.

L'ion He^+ possède $2 - 1 = 1$ électron. Les ions possédant un électron (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , ...) sont appelés ions hydrogénoides.

2

Une série de raies est déterminée par la valeur du nombre quantique principal du niveau d'arrivée n , i . Pour l'atome d'hydrogène, la série la plus connue est celle de Balmer pour laquelle $n_i = 2$.

La correspondance entre la longueur d'onde λ d'une radiation et l'énergie de la transition est donnée par la relation de de Broglie $\Delta E = h \cdot v$ où v est la fréquence de la radiation et est égale

$$\text{à } v = \frac{c}{\lambda} \text{ avec } \lambda \text{ en mètre.}$$

La transition a pour énergie $\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{30,378 \cdot 10^{-9}} = 6,55 \cdot 10^{-18} \text{ J}$. Cette transi-

tion correspond au passage du niveau d'énergie $E_2 = -\frac{E}{2^2}$ au niveau d'énergie $E_1 = -\frac{E}{1^2}$.

On en déduit $\Delta E = \frac{3E}{4}$ soit $E = 8,73 \cdot 10^{-18} \text{ J}$. Il faut multiplier par le nombre d'Avogadro

et diviser par 10^3 pour obtenir E en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $E = 5\ 255 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sachant enfin que 1 eV correspond à l'énergie d'un électron accéléré sous 1 V, soit $1 \text{ eV} = q \cdot V = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, on en déduit $E = \frac{8,73 \cdot 10^{-18}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 54,6 \text{ eV}$.

➤ 3 Le rapport entre E et la valeur donnée pour l'atome d'hydrogène est égal à $\frac{54,6}{13,6} = 4$.

On retrouve l'expression des énergies des différents niveaux d'énergie d'un ion hydrogénoidoïde en fonction de n et de la charge de son noyau Z :

$$E_n = -\frac{13,6Z^2}{n^2}, \text{ avec } E_n \text{ en eV. Pour l'ion He}^+, Z=2 \text{ donc } E_n = -\frac{54,4}{n^2}.$$

en conclusion

Les niveaux d'énergie électronique sont quantifiés ; les spectres d'absorption et d'émission sont donc des spectres de raies.

2 – Règles de remplissage

- 1 Quel est le numéro atomique du premier élément appartenant à la 4^e période de la classification périodique ?
- 2 Combien de niveaux énergétiques différents un électron de valence des atomes de la 4^e période peut-il occuper (en l'absence de champs électrique ou magnétique) ?
- 3 Combien de fois est dégénéré le niveau énergétique le plus élevé en énergie de cette période ?

résolution méthodique

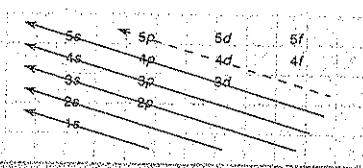
➤ 1

Il faut écrire le triangle de Klechkowski pour savoir à quel moment on commence à remplir la sous-couche de type 4s, qui est la 1^{re} sous-couche à se remplir dans la 4^e période de la classification périodique.

La configuration électronique fondamentale du premier élément de la 4^e période est donc :

$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 4s^1$$

Il suffit alors de compter le nombre d'électrons de cet atome pour obtenir le numéro atomique de l'élément correspondant.



Le numéro atomique du premier élément de la 4^e période de la classification périodique est donné par le nombre d'électrons de l'atome correspondant, de configuration électronique fondamentale $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$ qui comporte $2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 1 = 19$ électrons. Le numéro atomique de ce premier élément de la 4^e période est donc $Z=19$, ce qui correspond à l'élément potassium K.

» 2

Le niveau énergétique d'un électron d'un atome polyélectronique est déterminé par la donnée de ses deux nombres quantiques n et ℓ .

La 4^e période est formée des éléments dont les atomes ont les sous-couches $4s$, $3d$ et $4p$ entièrement ou partiellement remplies, sous-couches que l'on peut écrire $(n=4, \ell=0)$, $(n=3, \ell=2)$, $(n=4, \ell=1)$.

Ces sous-couches ont donc des énergies différentes.

Les niveaux électroniques distincts que peut occuper un électron de valence d'un atome de la 4^e période sont les niveaux $(n=4; \ell=0)$, $(n=3; \ell=2)$ et $(n=4; \ell=1)$ notés $4s$, $3d$ et $4p$. Il existe donc 3 niveaux d'énergie différents pour un électron de valence d'un atome de la 4^e période de la classification périodique.

» 3

La règle de Klechkowski permet de prédire que le niveau le plus haut en énergie est le niveau $4p$. Ce niveau est caractérisé par les nombres quantiques $n=4$ et $\ell=1$. Le 3^e nombre quantique appelé nombre quantique magnétique et noté m_ℓ permet alors de définir une case quantique ou orbitale atomique.

Le niveau $4p$ est dégénéré 3 fois. En effet, le nombre quantique magnétique m_ℓ peut prendre toutes les valeurs entre $-\ell$ et $+\ell$ par pas de 1 soit ici $m_\ell = -1, 0$ ou $+1$. Le niveau énergétique $4p$ est donc, comme tous les niveaux énergétiques de type np , dégénéré 3 fois.

Remarque : le dernier nombre quantique appelé nombre de spin peut prendre deux valeurs. Il y a donc 2 électrons au maximum par case quantique soit 6 électrons au maximum dans les orbitales de type np .

en conclusion

Pour un atome polyélectronique, l'énergie d'un électron dépend des deux nombres quantiques n et ℓ .

3 – Le chrome

» 1 Quelle est la configuration électronique fondamentale de l'atome de chrome ($Z=24$) prévisible à l'aide des règles de Klechkowski, de Hund et de Pauli ?

- 2 Cette configuration n'est cependant pas la plus stable. Pourquoi ?
- 3 Donner la configuration électronique fondamentale du chrome au degré d'oxydation +II.

réolution méthodique

➤ 1

La configuration électronique fondamentale est obtenue en remplissant les niveaux énergétiques par ordre croissant d'énergie, du plus stable au moins stable. Chaque case quantique peut contenir 2 électrons (principe de Pauli), chaque niveau d'énergie est constitué de $(2\ell + 1)$ cases quantiques de même énergie, m_l variant de $-\ell$ à $+\ell$ par pas de 1. L'ordre des niveaux énergétiques est donné par la règle de Klechkowski, qui indique que les niveaux d'énergie doivent être remplis par valeur de $(n + \ell)$ croissante, en commençant par les valeurs de n les plus faibles en cas d'égalité des $(n + \ell)$. On obtient ainsi pour l'ordre des premiers niveaux : 1s, 2s, 2p_{3/2}, 3s, 3p_{1/2}, 4s, 3d_{5/2}, 4p_{3/2}, 5s, 4d_{7/2}, 5p_{5/2}, 6s, 4f_{7/2}, 5d_{3/2}, 6p, 7s...

La configuration électronique fondamentale prévisible pour l'atome de chrome est :

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

➤ 2

Les règles précédentes ne permettent pas d'obtenir la configuration électronique la plus stable pour le chrome. La raison vient de la stabilité particulière obtenue pour les sous couches entièrement remplies ou à moitié remplies.

On observe le même phénomène dans le cas du cuivre ($Z=29$) de configuration électronique fondamentale $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ plutôt que $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^9$.

La configuration électronique fondamentale du chrome est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ que l'on réécrit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ou [Ar] $3d^5 4s^1$.

Dans cette configuration, la sous-couche d est à moitié remplie, ce qui lui confère une stabilité particulière compensant très largement la déstabilisation due au peuplement du niveau $3d$ avant le niveau $4s$.

➤ 3

Le degré d'oxydation d.o. (ou nombre d'oxydation n.o.) d'un élément est la différence entre le nombre d'électrons de valence de l'atome et le nombre d'électrons propres à cet élément dans la structure considérée. Dans le cas d'un ion monoatomique, le degré d'oxydation est égal à la charge. La règle de Klechkowski n'est pas respectée par les cations. On part de la structure électronique fondamentale de l'atome et on enlève les électrons $n s$ avant les électrons $(n-1)d$. Ceci explique pourquoi, après avoir obtenu la configuration électronique d'un atome, on la réécrit en plaçant les sous-couches dans l'ordre croissant du nombre quantique principal n .

Le chrome au degré d'oxydation +II possède ($Z - d.o.$) électrons soit 22 électrons. On obtient sa configuration électronique en enlevant les électrons $4s$ avant les électrons $3d$. On obtient donc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^0$ ou [Ar] $3d^4 4s^0$.

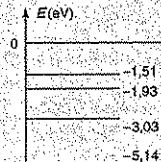
en conclusion

Les cations ne respectent pas la règle de Klechkowski. Les électrons enlevés en premier sont ceux de nombre quantique n le plus élevé.

4 – Lampe à vapeur de sodium

On analyse au moyen d'un spectroscope la lumière émise par une lampe à vapeur de sodium. Le spectre observé est constitué de raies fines correspondant à des longueurs d'onde bien déterminées.

- » 1 Interpréter le caractère discontinu du spectre.
- » 2 La raie la plus intense a pour longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$. Indiquer la couleur de la lumière d'une lampe au sodium. Calculer l'énergie correspondant à cette transition en eV. On donne $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.
- » 3 À partir du diagramme des niveaux d'énergie du sodium ci-contre, déterminer entre quels niveaux d'énergie s'effectue la transition électronique responsable de l'émission de cette raie.
Les lampes au sodium sont utilisées au voisinage des observatoires astronomiques car leur lumière quasi-monochromatique est facile à filtrer. Calculer la longueur d'onde λ_{2-f} des transitions entre le 2^e niveau excité et le niveau fondamental et λ_{2-1} celle entre le 2^e niveau excité et le 1^{er} niveau excité. Ces transitions appartiennent-elles au domaine visible ?
- » 4 Pourquoi est-il inutile de s'intéresser aux transitions à partir des niveaux les plus excités ? En utilisant la statistique de Boltzmann, calculer à 20 °C le rapport entre le peuplement du 3^e niveau excité et le peuplement du 1^{er} niveau excité.
On rappelle la relation $\frac{N_j}{N_i} = \exp\left(-\frac{(E_j - E_i)}{k_B T}\right)$ où E_j est l'énergie du niveau j , k_B la constante de Boltzmann, égale à $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ et T la température en Kelvin.
- » 5 Donner la configuration électronique fondamentale de l'atome de sodium ($Z = 11$) et attribuer à chaque case quantique la valeur de l'énergie de l'électron qui l'occupe.



réolution méthodique

» 1

Le caractère discontinu des spectres d'émission et d'absorption est une des bases du développement de la théorie quantique.

La discontinuité du spectre prouve que l'énergie des électrons de l'atome est quantifiée : seul un petit nombre de valeurs d'énergie est permis ; les transitions entre niveaux d'énergie sont elles aussi quantifiées, donc discontinues.

» 2

La relation de Planck $E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ date de 1900 et relie l'énergie d'une transition et la fréquence ν ou la longueur d'onde λ du photon émis ou absorbé.

La raie à 589 nm correspond à la couleur jaune. Les lampes au sodium fournissent donc une lumière jaune.

L'énergie de la transition de longueur d'onde $\lambda = 589$ nm est égale à

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = 6,63 \cdot 10^{-34} \times \frac{3 \cdot 10^8}{589 \cdot 10^{-9}} = 3,38 \cdot 10^{-19} \text{ J. Sachant que } 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J,}$$

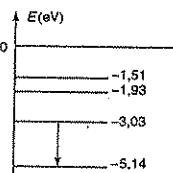
$$\text{on en déduit la valeur de l'énergie en eV : } E = \frac{3,38 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 2,11 \text{ eV.}$$

» 3

Le spectre d'émission électronique d'un atome est obtenu en excitant cet atome par des décharges électriques. On peuple ainsi les niveaux d'énergie supérieurs, le retour à l'état fondamental s'accompagnant de l'émission d'un photon de longueur d'onde correspondant à la différence d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental.

La raie à 589 nm correspond à une transition entre deux niveaux séparés de 2,11 eV, soit les deux niveaux les plus bas en énergie. Il s'agit donc d'une transition du 1^{er} état excité vers l'état fondamental.

La relation de Planck permet de calculer les longueurs d'onde des photons émis lors des transitions considérées : $\lambda_{2-f} = 387$ nm et $\lambda_{2-1} = 1\ 130$ nm. Ces transitions n'appartiennent pas au domaine visible (400-800 nm). Les niveaux les plus excités sont plus hauts en énergie donc moins stables et nettement moins peuplés que les niveaux les plus bas en énergie.



» 4

La statistique de Boltzmann indique que plus un niveau d'énergie est stable, plus il sera peuplé. Il suffit ici de calculer la différence d'énergie en Joule entre les niveaux considérés pour en déduire le rapport des populations les peuplant.

Les niveaux les plus excités sont plus hauts en énergie donc moins stables et nettement moins peuplés que les niveaux les plus bas en énergie.

Le 3^e niveau excité a une énergie supérieure de 1,52 eV à celle du 1^{er} niveau excité, soit $2,43 \cdot 10^{-19}$ J. Le rapport des populations est donc égal à

$$\frac{N_1}{N_3} = \exp\left(\frac{+2,43 \cdot 10^{-19}}{(1,38 \cdot 10^{-23} \times 293)}\right) = 1,3 \cdot 10^{26} \gg 1. \quad \text{Le 3^e niveau excité est donc très peu peuplé par rapport au 1^{er} niveau excité. Les transitions issues de ce 3^e niveau seront donc d'intensité totalement négligeable et n'apparaissent pas sur le spectre d'émission.}$$

» 5

La règle de Klechkowski donne l'ordre de remplissage des différents niveaux d'énergie, du plus stable au plus haut en énergie.

La configuration absolue de l'atome de sodium est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Le niveau $1s$ est le plus bas en énergie et correspond à la valeur de $-5,14$ eV tandis que les niveaux $2s$, $2p$ et $3s$ correspondent respectivement aux valeurs d'énergie $-3,03$; $-1,93$ et $-1,51$ eV.

en conclusion

- La quantification de l'énergie des niveaux électroniques explique l'existence de spectres électroniques discontinus. La valeur de la longueur d'onde d'un pic est liée à l'écart énergétique entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée de la transition.
- Seuls les niveaux électroniques les plus bas en énergie sont peuplés à température ambiante.

1

5 min

Corrigé p. 202

Configuration électronique (d'après CCP)

Donner la configuration électronique des atomes composant la molécule d'eau. En déduire le nombre d'électrons de valence de ces atomes.

Données : masse molaire : H : 1 g · mol⁻¹ ; O : 16 g · mol⁻¹.

2

10 min

Corrigé p. 203

Électrons de cœur et de valence

La réactivité de tous les halogènes présente des similitudes malgré des différences notables de taille et de masse molaire des halogènes F, Cl, Br et I ($Z = 9, 17, 35$ et 53).

1. Donner la configuration électronique fondamentale de ces 4 atomes.
2. Donner les nombres d'électrons de cœur et de valence de ces quatre atomes et conclure sur les similitudes de comportement.

3

20 min

Corrigé p. 203

Étude de l'hydrogène atomique (d'après Mines)

1. On a relevé en nm les quatre longueurs d'onde les plus élevées des séries de Balmer pour l'hydrogène ${}^1\text{H}$ et son isotope naturel, le deutérium ${}^2\text{H}$.

λ_{H}	656,11	486,01	433,94	410,07
λ_{D}	655,93	485,88	433,82	409,96

Rappeler la formule de Ritz permettant le calcul des longueurs d'onde des spectres atomiques.

2. La série de Balmer correspond à la désexcitation de l'atome vers un niveau E_n déterminé avec $n = 2$. Réécrire la formule de Ritz. Déterminer à cinq chiffres significatifs les constantes de Rydberg R_{H} et R_{D} relatives aux atomes d'hydrogène et de deutérium.

3. Préciser sans démonstration le nombre d'orbitales d'un niveau d'énergie E_n . Calculer ce nombre pour la valeur de n demandée au 2. Donner le nom de chacune de ces orbitales. Combien d'électrons le niveau $n = 2$ peut-il contenir ?

4

10 min

Corrigé p. 203

Autour du cobalt (d'après Mines)

Le cobalt ($Z = 27$) peut donner des ions cobalt (II) et cobalt (III) par perte de deux ou trois électrons de valence.

1. Donner la configuration électronique de l'atome de cobalt dans son état fondamental.
2. Donner les trois configurations électroniques envisageables pour l'ion cobalt (II) selon que le cobalt perd deux électrons s , un électron s et un électron d ou deux électrons d .
3. La configuration électronique fondamentale de l'ion Co(II) est la première indiquée. La règle de Klechkowski s'applique-t-elle aux cations ?

5

10 min

Corrigé p. 203

Matériaux de l'industrie électronucléaire (d'après CCP)

L'uranium est l'élément de numéro atomique $Z = 92$ et existe principalement sous forme de deux isotopes : ${}^{235}\text{U}$ et ${}^{238}\text{U}$.

1. Quel est le nombre de protons dans le noyau d'uranium ${}^{235}\text{U}$? dans celui d'uranium ${}^{238}\text{U}$?
2. Quelle est la configuration électronique fondamentale de ces deux isotopes de l'uranium ?
3. L'isotope 238 est l'isotope majoritaire. Quel est le nombre de neutrons contenus dans le noyau de cet isotope de l'uranium ?
4. L'uranium doit être enrichi en son isotope minoritaire avant de pouvoir être utilisé comme combustible. Pour cela, on utilise une forme oxydée de l'uranium. Quel est le nombre d'électrons de valence de l'uranium ? Ce nombre correspond au degré d'oxydation maximal de l'uranium.



20 min

> Corrigé p. 204

Différents degrés d'oxydation du chrome (d'après INA)

Le chrome, de numéro atomique $Z=24$, peut exister sous trois formes principales : chrome métallique Cr et ions Cr^{2+} et Cr^{3+} . Ces cations peuvent être liés à de nombreuses espèces neutres ou anioniques et donner des structures octaédriques. Les orbitales d ne sont alors plus toutes dégénérées et il apparaît deux niveaux d'énergie séparés par l'énergie Δ .

- Écrire la configuration électronique de l'atome de chrome et des ions Cr^{2+} et Cr^{3+} . Le remplissage électronique obéit-il dans ces trois cas à la règle de Klechkowski ?

On rappelle :

- Que les couches à moitié remplies présentent une stabilité particulière (voir exercice d'application n° 6)
- Que lors de l'ionisation d'un atome métallique, les électrons de type s sont arrachés avant ceux de type d .

La valeur de Δ se détermine à partir des spectres d'absorption optique. On lit dans les tables le nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ associé à la transition correspondant à Δ :

Ion	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
$\frac{1}{\lambda}$ en cm^{-1}	14 000	17 400

- Connaissant la constante de Planck

$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, la vitesse de la lumière $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et le nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, calculer Δ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour chacun des ions.

- Calculer la longueur d'onde de la radiation absorbée par l'ion $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Ce résultat est-il cohérent avec la couleur violette de l'ion en solution ?



20 min

> Corrigé p. 204

Le laiton (d'après ENSG)

Le laiton (cuivre jaune dans le langage populaire) est un alliage de cuivre ($Z=29$) et de zinc ($Z=30$) avec éventuellement d'autres métaux à l'état de traces, de teneur massique en cuivre comprise entre 50 et 90 %.

1. Le cuivre possède deux isotopes stables, l'isotope 63 et l'isotope 65. Connaissant la masse molaire du cuivre, $M=63,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, déterminer l'abondance relative en chacun des isotopes (on considérera que la masse molaire est égale au nombre de masse de l'isotope).

2. Écrire la structure électronique des atomes de cuivre et de zinc Cu et Zn. Les règles de remplissage sont-elles respectées dans le cas de ces deux atomes ?

3. Le principe de détermination de la teneur en cuivre du laiton se base sur une oxydation des deux métaux et sur le dosage des ions obtenus : les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} .

Le dosage de l'ion Cu^{2+} est basé sur une réaction avec les ions iodure I^- en vue de former le diiode I_2 . Donner la configuration électronique de l'atome d'iodé et de l'ion iodure ($Z=53$).

4. En déduire l'explication de la stabilité de cet ion.



20 min

> Corrigé p. 205

Propriétés de l'élément manganèse

(d'après Mines – Ponts)

Le manganèse ($Z=25$; $M=55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est avant tout utilisé comme agent réducteur dans l'élaboration des aciers. Il ne se trouve pas à l'état métallique dans la croûte terrestre mais sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes.

1. Donner la configuration électronique de l'atome de manganèse Mn.

2. À quel bloc de la classification périodique appartient le manganèse. À quelle colonne précisément appartient-il ?

3. Quels sont les nombres d'oxydation envisageables *a priori* pour l'élément manganèse.



10 min

> Corrigé p. 205

Stabilité de l'or (d'après Centrale)

La récupération de l'or ($Z=79$) au sein des minerais a longtemps utilisé les techniques d'amalgamation avec le mercure, cette dernière étant de moins en moins utilisée car le mercure est un élément dangereux pour le système nerveux humain et un polluant aquatique.

1. Donner la configuration électronique de l'atome d'or Au et expliquer pourquoi il ne respecte pas la règle de Klechkowski. Quels autres atomes ne respectent pas cette règle ?

2. Une forme soluble de l'or serait l'ion Au^+ . Pourquoi est-il naturel d'envisager ce degré d'oxydation ?

3. L'élément précédent l'or dans sa colonne de la classification périodique est l'argent.

Le degré d'oxydation (+ I) de l'argent existe-t-il ?

4. L'ion Au^+ n'existe pas dans l'eau pure mais il est stabilisé en présence d'ions cyanure CN^- (par complexation) et peut alors être obtenu en solution aqueuse par oxydation de l'or par le dioxygène (réaction de Eisner). Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène ($Z = 8$) et en déduire son nombre d'électrons de cœur et d'électrons de valence.

Tester ses connaissances

- 1** Réponse b. L'état d'un électron dans un atome est défini par la donnée des 4 nombres quantiques n (principal), ℓ (secondaire ou azimutal), m_ℓ (magnétique) et m_s (de spin).
- 2** Réponse a. Une case quantique, appelée également orbitale atomique, est définie par la donnée des 3 premiers nombres quantiques n , ℓ et m_ℓ .
- 3** Réponse b. Dans le cas général (édifice polyatomique non soumis à un champ électrique ou magnétique extérieur), la donnée des nombres quantiques n et ℓ permet de déterminer l'énergie d'un électron d'un atome. La donnée de n est suffisante pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoides tandis que la valeur de m_ℓ et m_s est parfois indispensable dans le cas d'un champ électrique ou magnétique.
- 4** Réponse b. Le spectre d'émission (et d'absorption) de l'hydrogène est constitué de raies fines dont la longueur d'onde correspond à l'écart énergétique entre deux niveaux d'énergie. Ces spectres sont une preuve de l'existence de la quantification des niveaux d'énergie électronique.
- 5** Réponse b. Les orbitales de type nd ont pour nombre quantique secondaire $\ell = 2$. Pour celles de type ns (respectivement np), on a $\ell = 0$ (resp. $\ell = 1$).
- 6** Réponse c. Les orbitales de type np sont telles que $\ell = 1$. Le nombre quantique magnétique vaut donc $m_\ell = -1, 0$ ou $+1$, ce qui fait 3 orbitales atomiques dégénérées, pouvant contenir chacune 2 électrons, soit 6 électrons au total.
- 7** Réponse a. Précisément, la règle de Pauli interdit à un électron d'avoir ses 4 nombres quantiques identiques. Une case quantique étant définie par la donnée des 3 premiers nombres quantiques, le nombre quantique de spin doit être différent pour des électrons dans une même case quantique. Ce nombre pouvant prendre deux valeurs $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$, chaque case quantique peut contenir 2 électrons au maximum.
- 8** Réponse b. La règle de Hund indique que des électrons dans un niveau d'énergie dégénéré se répartissent de façon à ce que le nombre de spins parallèles soit maximum.
- 9** Réponses a. et c. La règle de Klechkowski s'applique aux atomes et aux anions monoatomiques. Par contre, elle ne s'applique pas à tous les cations, ce qui explique que les électrons ns sont enlevés avant les électrons $(n-1)d$ pour des cations d'éléments de transition ($n \geq 4$).
- 10** Réponse c. Les règles de remplissage indiquent que le silicium a pour configuration électronique fondamentale $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$.
- 11** Réponse c. Le silicium possède 2 électrons de cœur de type $1s$ et 8 électrons de cœur de type $2s$ et $2p$, soit 10 électrons de cœur au total (et 4 électrons de valence de type $3s$ et $3p$).
- 12** Réponse a. Les niveaux d'énergie électroniques étant discontinus, les transitions entre deux niveaux d'énergie se font à longueur d'onde déterminée. Le spectre est donc formé de raies.

Savoir appliquer le cours

- 1** L'étain a pour numéro atomique $Z = 50$, donc sa configuration électronique fondamentale est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$. Il fait donc partie de la 14^e colonne et possède 4 électrons de valence, tout comme le carbone. Il est d'ailleurs capable d'engager ses 4 électrons de valence pour former 4 liaisons, par exemple dans le tributylstannane nBu_3SnH , très utilisé en chimie radiculaire.
- 2** Le phosphore a pour numéro atomique $Z = 15$ donc sa configuration électronique fondamentale est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$. L'élément de sa famille appartenant à la 2^e période a le même nombre d'électrons de valence, soit 5 électrons de valence et ces électrons de valence peuplent les orbitales de type $2s$ ou $2p$. On en déduit sa configuration électronique fondamentale :

$1s^2 2s^2 2p^3$, son numéro atomique $Z = 2 + 2 + 3 = 7$ et son nom : l'azote N.

3. Le béryllium a pour configuration électronique fondamentale Be : $1s^2 2s^2$ tandis que l'aluminium a pour configuration électronique fondamentale Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

2. Les ions formés à partir de beryllium et d'aluminium sont obtenus en arrachant les électrons de valence de ces atomes. On obtient ainsi un ion bichargé pour le beryllium : Be^{2+} et un ion trichargé pour l'aluminium : Al^{3+} .

3. La charge positive globale du beryl est donc égale à deux fois le nombre d'ions Be^{2+} + trois fois le nombre d'ions Al^{3+} , soit une charge positive totale de $2 \times 3 + 3 \times 2 = 12$. Le beryl étant globalement neutre, les anneaux de Si_6O_{18} portent donc une charge globale de -12.

4. La configuration électronique fondamentale de l'atome de fer est :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ tandis que la configuration électronique de l'atome de zinc est :
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$.

5. Les règles de remplissage électronique, dont la règle de Klechkowski, indiquent comme configuration électronique fondamentale pour le cuivre :
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$.

Le cuivre ne respecte pas la règle de Klechkowski car il adopte une configuration plus stable que celle indiquée, configuration dans laquelle la sous-couche $3d$ est entièrement remplie. C'est la stabilité particulière des couches entièrement remplies qui explique que le cuivre ne respecte pas la règle de Klechkowski. Sa configuration électronique fondamentale est donc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$.

Remarque : cette stabilité particulière, d'origine quantique, se rencontre pour tous les atomes de la même

colonne de la classification périodique que le cuivre, soit l'argent Ag et l'or Au.

Elle se rencontre également pour les sous-couches à moitié remplies, soit 5 électrons pour les sous-couches nd . Ainsi les atomes de chrome Cr et de molybdène Mo ne respectent pas non plus la règle de Klechkowski.

6. L'énergie de 1^{re} ionisation correspond à la perte pour un atome d'un électron et est liée à l'énergie de la sous-couche que cet atome occupait.

Piège à éviter : attention à ne pas considérer que l'énergie de 1^{re} ionisation est égale à l'énergie de la sous-couche occupée par l'électron arraché. Les électrons du cation ont en effet une énergie différente de ceux de l'atome. E_{II} n'est donc pas égale à l'énergie de l'électron arraché mais elle en est cependant assez proche.

La diminution de l'énergie de 1^{re} ionisation entre Be et B s'explique par le fait que l'ionisation résulte du départ d'un électron d'une sous-couche $2s$ pour le Be (atome de Be : $1s^2 2s^2$) et du départ d'un électron d'une sous-couche $2p$ pour le B (atome de B : $1s^2 2s^2 2p^1$), électron énergétiquement moins stable donc plus facile à arracher.

Dans le cas de la diminution observée entre N et O, on doit cette fois invoquer la stabilité particulière des couches de valence np à demi remplies de la colonne 15 à laquelle appartient l'azote (atome 1 $s^2 2s^2 2p^3$). Il est ainsi un peu plus difficile d'arracher un électron de valence à l'azote et un peu plus facile d'arracher un électron à l'oxygène, ce qui explique que l'énergie de 1^{re} ionisation de l'azote soit supérieure à celle de l'oxygène, contrairement à l'évolution d'ensemble (même sens de variation que l'électronégativité : augmentation de la gauche vers la droite et du bas vers le haut).

7. 1. Le calcul donne $\lambda_{\text{raie}} = 6,06 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 606 \text{ nm}$. Ce rayonnement correspond à la couleur jaune.

2. L'énergie correspondante est égale à :

$$E = \frac{hc}{\lambda_{\text{raie}}} = 6,63 \cdot 10^{-34} \times \frac{3 \cdot 10^8}{606 \cdot 10^{-9}} = 3,28 \cdot 10^{-19} \text{ J},$$

soit 2,05 eV.

S'entraîner

1. La molécule d'eau H_2O est constituée d'hydrogène et d'oxygène.

Les règles de remplissage (Pauli et Klechkowski) permettent d'obtenir la configuration électronique suivante :

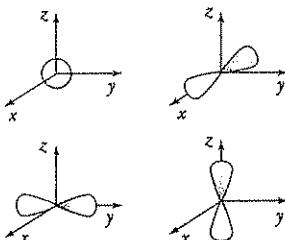
H : $1s^1$ soit 1 électron de valence

O : $1s^2 2s^2 2p^4$ soit 6 électrons de valence

Conseil : les numéros atomiques ne sont pas indiqués dans l'énoncé et doivent être connus pour des atomes aussi courants.

Si on ne connaît pas le numéro atomique d'un élément, on peut le retrouver à l'aide de sa masse molaire, sachant qu'un nucléon (neutron ou proton) a pour masse molaire environ $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le noyau d'hydrogène H est constitué d'un proton soit $Z=1$ tandis que celui de l'oxygène, comme de nombreux éléments des 3 premières périodes, est constitué d'autant de neutrons que de protons soit 8 de chaque : $Z=8$.



• La donnée d'une orbitale atomique et du spin de l'électron qui l'occupe s'appelle une spin-orbitale.

2.1. Les règles de remplissage permettent d'obtenir les configurations électroniques suivantes :

F : $1s^2 2s^2 2p^5$

Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Br : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

I : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$.

2. Ces quatre halogènes (F, Cl, Br, I) ont le même nombre d'électrons de valence, soit 7 électrons, ce qui explique les similitudes de comportement observées pour tous les membres de cette famille.

Ils ont respectivement 2, 10, 28 et 46 électrons de cœur.

3.1. La formule de Ritz s'écrit $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$ où R est la constante de Rydberg associée à l'atome étudié et (n, n') deux entiers non nuls avec $n' > n$.

2. Le niveau de désexcitation de la série de Balmer correspond à la valeur $n=2$. La formule de Ritz s'écrit donc

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n'^2} \right).$$

Les quatre longueurs d'onde les plus élevées correspondent aux quatre transitions les moins énergétiques, donc aux quatre niveaux de départ $n'=3, 4, 5, 6$. On peut alors tracer $\frac{1}{\lambda}$ en fonction de $\frac{1}{n'^2}$ et obtenir la pente égale à $-R$ par régression linéaire. On obtient :

$$R_H = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ et } R_D = 1,0977 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

Remarque : on pourrait également calculer R pour chaque valeur de n' et faire la moyenne des valeurs obtenues.

3. Au nombre quantique principal n correspondent n^2 orbitales atomiques. Pour $n=2$, on a 4 orbitales atomiques. Ces quatre orbitales sont nommées $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Chaque orbitale pouvant contenir 2 électrons au maximum, il y a 8 électrons de nombre quantique principal $n=2$ au maximum.

Remarques :

- Ces 4 orbitales se représentent respectivement ainsi :

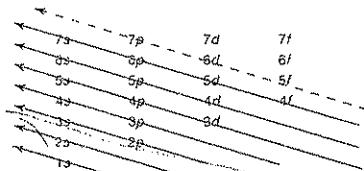
- 4.1. Le cobalt a pour configuration électronique fondamentale $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ ou $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$.
2. Les trois configurations envisageables pour l'ion Co^{2+} sont $[\text{Ar}] 3d^7 4s^0$, $[\text{Ar}] 3d^6 4s^1$ et $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$.
3. La 1^{re} configuration électronique écrite est celle où les électrons arrachés sont les électrons $4s$. Le cation $\text{Co}(\text{II})$ ne respecte donc pas la règle de Klechkowski, qui aurait donné comme configuration électronique fondamentale la 3^+ .

5.1. Les atomes ^{235}U et ^{238}U sont deux isotopes de l'élément uranium U. Ils ont donc même numéro atomique $Z=92$, égal par définition au nombre de protons dans le noyau.

2. Les deux atomes isotopes ont donc le même nombre d'électrons et la même configuration électronique fondamentale :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$
 $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^4$, que l'on écrit également $[\text{Ra}] 5f^4 6d^0 7s^2$.

Remarque : l'uranium est un des éléments naturels les plus lourds de la classification périodique et il faut donc tracer le triangle de Klechkowski jusqu'à la 7^e période :



Remarque : pour des atomes aussi lourds, les écarts d'énergie entre niveaux sont très faibles et la règle de Klechkowski n'est pas toujours respectée. La configuration électronique fondamentale de l'uranium est ainsi $[\text{Rn}] 5f^3 6d^1 7s^2$, mais elle est très proche en énergie de celle indiquée.

3. La configuration électronique de l'atome d'iode et celle de l'ion iodure est obtenue en appliquant les règles de remplissage : Pauli et Klechkowski et en notant qu'il y a un électron supplémentaire par rapport au nombre de protons dans le cas de l'ion soit 54 électrons.

Piège à éviter : la règle de Klechkowski s'applique aux atomes (sauf exceptions, notamment des colonnes 6 et 11) et aux anions monoatomiques. En revanche, elle ne s'applique pas à tous les cations.

On obtient ainsi :

$$I : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$$

$$I^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6.$$

4. La stabilité de l'ion iodure I^- s'explique par sa configuration électronique, identique à celle du gaz noble le plus proche, le xénon Xe.

8 1. L'atome de manganèse possède 25 électrons et a pour configuration électronique fondamentale :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ ou $[Ar] 4s^2 3d^5$ que l'on écrit $[Ar] 3d^5 4s^2$.

2. L'élément manganèse possède 7 électrons de valence, donc il appartient à la 7^e colonne de la classification périodique.

Sa sous-couche d est partiellement remplie donc il appartient au bloc central des éléments de transition.

Remarque : un élément de transition est par définition un élément dont la sous-couche d est partiellement remplie pour au moins un des degrés d'oxydation stables de l'élément.

3. Les nombres d'oxydation *a priori* envisageables pour le manganèse sont tous les nombres de 0 à +VII.

Remarque : le manganèse est l'élément qui possède le plus grand nombre de degrés d'oxydation stables et présente une grande richesse de réactivité dans les réactions d'oxydoréduction.

Les degrés d'oxydation les plus courants du manganèse sont les degrés +II, +III, +IV, +VI, +VII. Le degré +I est particulièrement stable, la configuration électronique de l'ion Mn^{2+} en $3d^5 4s^0$ présentant en effet une sous-couche 3d à moitié remplie.

9 1. La configuration électronique de l'or donnée par les règles de remplissage est :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$$

$$6s^2 4f^{14} 5d^9$$

$$\text{ou } [Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^9.$$

On observe que l'atome d'or peut adopter une configuration électronique dans laquelle la sous-couche 5d est intégralement remplie, ce qui conduit à la configuration plus stable :

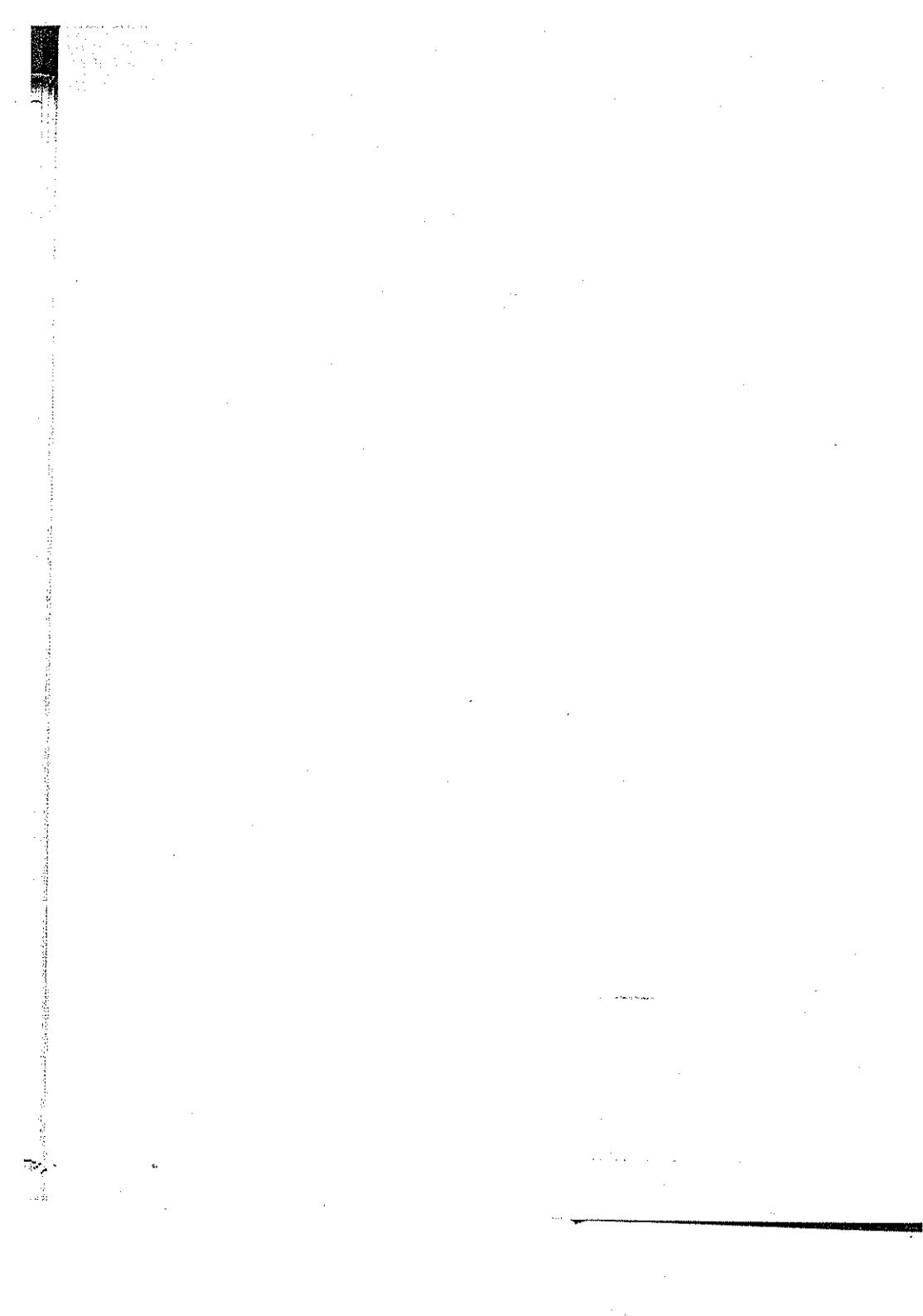
$$[Xe] 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$$
 que l'on écrit $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$.

Les autres atomes ne respectant pas la règle de Klechkowski sont ceux de la même famille que l'or (11^e colonne), soit le cuivre et l'argent et ceux de la 6^e colonne de type $ns^1 (n-1)d^5$ pour lesquels la sous-couche d'est à moitié remplie, soit le chrome et le molybdène.

2. Il est naturel d'envisager ce degré d'oxydation car il correspond à la perte du seul électron que contient la sous-couche 6s de l'or.

3. Le seul degré d'oxydation connu de l'argent, hormis le degré 0 correspondant au métal, est le degré +I.

4. La configuration électronique fondamentale de l'atome d'oxygène est : $1s^2 2s^2 2p^4$. Cet atome possède donc 2 électrons de cœur et 6 électrons de valence.



Structure électronique des molécules

Parmi les différentes familles de la classification périodique, celle des gaz nobles se singularise car tous les éléments qui la constituent présentent une réactivité chimique quasi-nulle. L'origine de cette inertie chimique est attribuée à la saturation de la couche externe à 2 électrons pour l'hélium et à 8 électrons pour les autres. Les autres éléments dont la couche n'est pas saturée ne présentent pas cette inertie et se combinent entre eux pour acquérir une structure plus stable. Un mode de combinaison couramment rencontré est la formation d'une liaison covalente.

1 Liaison covalente localisée

1.1. Représentation de Lewis

1.1.1. Règle de l'octet

Selon Lewis (1916), une liaison covalente résulte de la mise en commun de deux électrons de valence.

Deux cas sont possibles :

- chaque atome lié apporte un électron pour former la liaison $H \cdot \cdot H \rightarrow H - H$; les deux électrons mis en commun forment un **doublet liant** représenté par un tiret ;
- les deux électrons assurant la liaison viennent du même atome $A : B \rightarrow A - B$; dans ce cas, la liaison est dite de coordination (ou dative).

Dans les deux cas, après la formation de la liaison, les électrons mis en commun appartiennent indifféremment aux deux atomes.

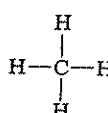
Lorsqu'un atome possède plusieurs électrons de valence, il peut engager plusieurs liaisons covalentes (voir fig. 1 : CH_4).

Il arrive souvent qu'un atome engage moins de liaisons que ne pourraient lui permettre ses électrons de valence. Les électrons non engagés sont regroupés par paires et forment des doublets non liants également représentés par un tiret (voir fig. 1 : NH_3). Un électron non apparié (électron célibataire) est représenté par un point.

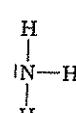
Dans certaines molécules, plusieurs paires d'électrons peuvent être mises en commun par deux atomes. Selon que deux ou trois paires d'électrons sont partagées, la liaison est dite double ou triple (voir fig. 1 : C_2H_4 et C_2H_2).

Une liaison simple est appelée liaison σ , la deuxième liaison participant à la liaison double est dite liaison π . Une liaison triple est l'association d'une liaison σ et de deux liaisons π .

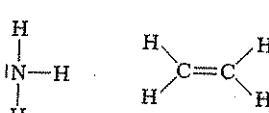
Fig. 1 Exemples de représentations de Lewis



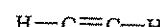
Méthane CH_4



Ammoniac NH_3



Éthène C_2H_4



Éthyne C_2H_2

Les atomes établissent des liaisons covalentes dans le but d'avoir une couche externe saturée : les atomes tendent en effet à acquérir la configuration électronique du gaz noble le plus proche dans la classification périodique soit par perte ou gain d'électrons, soit en partageant un ou plusieurs doublets d'électrons.

Les atomes cherchent donc à s'entourer d'un doublet (duet) ou de quatre doublets (octet) suivant leur position dans la classification périodique. Cette règle, dite de l'octet, permet d'établir la représentation de Lewis de la plupart des molécules.

Règle de l'octet

L'atome d'azote possède 5 électrons de valence. Il y a donc 10 électrons de valence à répartir sur la molécule de diazote soit 5 doublets.



représentation respectant
la règle de l'octet



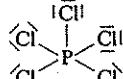
représentation ne respectant pas
la règle de l'octet

Remarque
Généralement, la règle de l'octet est vérifiée pour des éléments tels que C, N, O, F.

Le tableau ci-contre rappelle le nombre d'électrons de valence des principaux éléments.

Éléments	C	N	O	X (halogènes)
Nombre d'électrons de valence	4	5	6	7

La règle de l'octet souffre de nombreuses exceptions :

Composés déficients en électrons	Composés hypervalents
<p><i>Exemple : BeH₂</i></p> <p>Dans la structure BeH₂, Be n'établit que deux liaisons covalentes, il présente donc un défaut de deux doublets par rapport à la règle de l'octet. Ce défaut est mis en évidence par une case vide ou lacune électronique.</p> <p style="text-align: center;">$\text{H} - \overset{\text{Be}}{\underset{\square}{\text{—}}} \text{H}$</p>	<p><i>Exemples : PCl₅ et SF₆</i></p> <p>À partir de la troisième période, certains éléments participent à des molécules où ils sont entourés de plus de quatre doublets.</p> <p style="text-align: center;">  <i>Le phosphore est entouré de 5 doublets d'électrons</i> </p> <p style="text-align: center;">  <i>Le soufre est entouré de 6 doublets d'électrons</i> </p>

1.1.2. Charges formelles

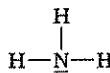
Lorsqu'une représentation de Lewis a été établie, il faut faire le décompte des charges formelles : celles-ci mettent en évidence d'éventuels transferts d'électrons au sein de la molécule.

Deux règles permettent de faire leur calcul :

- Un doublet liant est partagé de façon égale entre les deux atomes liés.
- Les deux électrons d'un doublet non liant sont attribués à l'atome sur lequel il est localisé.

On note *CF* la charge formelle de l'atome au sein de la molécule, *N_V* le nombre d'électrons de valence de l'atome et *N_A* le nombre d'électrons attribués à l'atome dans la représentation de Lewis : $CF = N_V - N_A$.

Exemples :

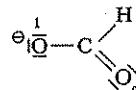


$$CF(\text{N}) = 5 - (1 \times 2 + 3 \times 1) = 0$$

$$CF(\text{H}) = 1 - 1 = 0$$

N vérifie la règle de l'octet : il est entouré de 4 doublets.

H vérifie la règle du duet : il est entouré de 1 doublet.



$$CF(\text{O}1) = 6 - (3 \times 2 + 1 \times 1) = -1$$

$$CF(\text{O}2) = 6 - (2 \times 2 + 2 \times 1) = 0$$

$$CF(\text{H}) = 1 - 1 = 0$$

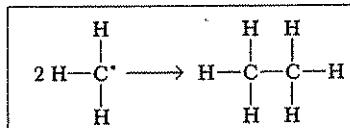
Les deux O vérifient la règle de l'octet : ils sont entourés de 4 doublets.

H vérifie la règle du duet : il est entouré de 1 doublet.

1.2. Classification des espèces réactives

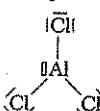
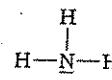
1.2.1. Les radicaux

Les molécules possédant un électron non apparié (électron célibataire) sont appelées des **radicaux**. Le centre radicalaire a généralement 7 électrons. Il tend à compléter sa couche à 8 électrons en se dimérisant (association de deux radicaux).



Les propriétés magnétiques dépendent de la présence d'électrons célibataires. Si tous les électrons sont appariés, l'espèce est diamagnétique. S'il y a des électrons célibataires, elle est paramagnétique.

1.2.2. Les acides et bases de Lewis

Acides de Lewis	Bases de Lewis
<p>Les acides de Lewis sont des entités dans lesquelles un atome présente un défaut d'au moins un doublet d'électrons par rapport à la règle de l'octet. Les acides de Lewis sont des accepteurs de doublets.</p> 	<p>Les bases de Lewis sont les entités dans lesquelles un atome présente au moins un doublet non liant. Les bases de Lewis sont des donneurs de doublets.</p> 

1.3. Paramètres de liaison

1.3.1. Longueur de liaison

La longueur d'une liaison A—B, notée d_{A-B} , est la distance séparant les deux noyaux A et B à l'équilibre. Cette longueur est relativement indépendante de l'environnement de la liaison au sein de la molécule. Elle diminue avec la multiplicité de la liaison. L'ordre de grandeur est de la centaine de pm.

Exemple : la longueur d'une liaison simple C—C est de 154 pm.

1.3.2. Énergie de liaison

L'énergie de liaison est l'énergie à fournir pour casser homolytiquement la liaison A—B en phase gazeuse :



Remarque : Lors d'une rupture homolytique (opposé à rupture hétérolytique), chaque atome emmène un des électrons de la liaison.

Elle est souvent notée $D_{A-B} (> 0)$. Elle est de l'ordre de quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exemple : $D_{H-H} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.3.3. Moment dipolaire d'une molécule diatomique

Lorsque les deux atomes A et B liés présentent des électronégativités différentes, le doublet liant n'est pas partagé de manière symétrique. Le doublet se rapproche de l'atome le plus électronégatif. Si B est le plus électronégatif, tout se passe comme si il y avait un transfert électrique partiel de A qui prend une charge $q_A = +\delta e$ vers B qui prend une charge $q_B = -\delta e$. Cette séparation des charges est à l'origine d'un **moment dipolaire** noté $\vec{\rho}$. Le vecteur $\vec{\rho}$ est colinéaire à la liaison A—B, orienté du pôle (-) vers le pôle (+). Sa norme vérifie la relation $\|\vec{\rho}\| = q \cdot d_{A-B}$ avec $q = |q_A| = |q_B|$.

$\|\vec{\rho}\|$ s'exprime en $\text{C} \cdot \text{m}$ dans le système international mais le Debye (D) est une unité plus adaptée.

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

PSI

Les étudiants de MPSI et PTSI doivent savoir qu'il existe plusieurs représentations de Lewis pour certaines espèces (voir les exemples de l'ion carbonate ou du benzène) mais la théorie de la mésométrie en tant que telle n'est pas au programme.



Le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène. Le doublet liant est en moyenne plus proche du chlore que de l'hydrogène. Le chlore présente une fraction de charge négative, l'hydrogène une fraction de charge positive.

$$|\vec{p}| = 1,07 \text{ D.}$$

2 Liaison covalente délocalisée

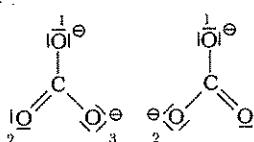
2.1. Mésométrie et résonance

Dans certains cas, une représentation de Lewis unique ne permet pas de décrire un édifice polyatomique de manière correcte.

Exemple 1 : l'ion carbonate CO_3^{2-} .

Expérimentalement, toutes les liaisons C—O ont la même longueur (129 pm), intermédiaire entre la longueur d'une liaison double (113 pm) et d'une liaison simple (143 pm). La description de l'ion carbonate par la représentation de Lewis ci-contre est donc incorrecte. En effet, cette représentation sous-entend la présence d'une double liaison entre le carbone C et l'oxygène O(1) plus courte que les deux autres liaisons simples.

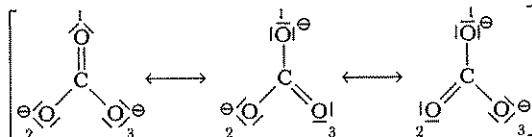
Deux autres représentations de Lewis respectant la règle de l'octet peuvent être proposées pour ce même ion :



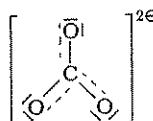
Mais là encore, aucune des deux ne permet à elle seule de décrire correctement l'ion.

Ce résultat est général. Quand plusieurs représentations peuvent être écrites pour un édifice polyatomique, alors ce dernier ne peut être décrit correctement par l'une d'entre elles. C'est une limite des représentations de Lewis.

La théorie de la mésométrie consiste à décrire la molécule en donnant l'ensemble de ces formules, appelées formules mésomères, formules de résonance, ou formules limites, ce qui permet de justifier l'équivalence des trois liaisons C—O. Aucune de ces formules mésomères n'a de réalité chimique. Elles doivent être considérées simultanément. Par convention, on donnera chacune des formules mésomères en les séparant par une flèche à deux pointes \leftrightarrow et en les encadrant par des crochets.



La structure réelle est une moyenne de ces représentations : elle est appelée hybride de résonance (voir ci-contre).



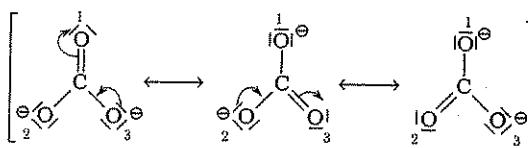
Remarque
Les formules mésomères ne diffèrent que par la répartition des doubles non liants et des doubles π . Le squelette est inchangé.

Attention

Les formules mésomères sont une description de la même molécule, à ne pas confondre avec les formules de Lewis d'isomères de constitution qui décrivent des molécules différentes (changement de squelette).

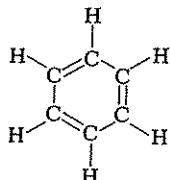
Dans ce cas, la position de trois doublets est modifiée selon la représentation : on dit que les trois *doublets sont délocalisés* sur 4 atomes ou que le doublet π de la double liaison est délocalisé.

Le passage d'une formule à une autre se fait par déplacement de doublets, déplacement que l'on schématisé par une flèche qui part du doublet qui est transféré.



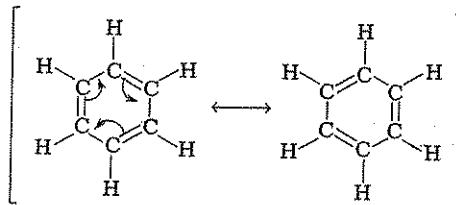
Dans le cas de l'ion CO_3^{2-} , les trois formules mésomères ont le même poids, c'est-à-dire qu'elles ont la même importance dans la description de la molécule. Ainsi aucune liaison n'est privilégiée : chacune est pour $\frac{1}{3}$ double et $\frac{2}{3}$ simple d'où la longueur intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double. La charge formelle portée par chaque oxygène est de $-\frac{2}{3}$.

Exemple 2 : le benzène C_6H_6 .



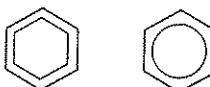
En 1865, Kékulé propose une représentation cyclique pour le benzène. Celle-ci laisse à penser que le benzène présente une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles. Or toutes les liaisons C—C du benzène ont une longueur identique égale à 140 pm, longueur intermédiaire entre la longueur d'une liaison double et celle d'une simple.

Deux formules mésomères sont utilisées pour décrire le benzène :



Ces deux formules mésomères ont la même importance dans la description de la molécule. Les 3 doublets π sont délocalisés sur les 6 atomes de carbone ce qui confère à la molécule une grande stabilité. Lorsqu'il y a, comme dans le benzène, alternance de liaisons doubles et de liaisons simples, on dit que les doubles liaisons sont conjuguées.

Le benzène est parfois représenté ainsi :



2.2. Sélection des formules mésomères

Dans les deux cas précédents, les formules mésomères ont le même poids dans la description de la molécule. Mais ce n'est pas toujours le cas. Parfois plusieurs structures différen-

tes peuvent être écrites, certaines étant plus représentatives que d'autres. L'identification des formes les plus importantes dans la description fait appel aux règles suivantes.

- **Règle 1 :** Les atomes de C, N, O et F doivent respecter la règle de l'octet. Ce critère existe toujours pour les autres atomes mais il a alors moins d'importance.
- **Règle 2 :** La somme des valeurs absolues des charges formelles doit être minimale.
- **Règle 3 :** Les charges formelles doivent être attribuées en accord avec l'électronegativité des éléments.

Formules mésomères du monoxyde de carbone	Formules mésomères d'un énolate
$[\text{C}=\ddot{\text{O}}] \longleftrightarrow ^\ominus \text{C}\equiv\text{O}^\oplus$	$[\begin{array}{c} \text{H} & & \text{O}^\ominus \\ & \longleftrightarrow & \\ \text{H}-\text{C} & & \text{C}=\text{O} \\ & & \text{H} \end{array}] \longleftrightarrow [\begin{array}{c} \text{H} & & \text{O}^\ominus \\ & \longleftrightarrow & \\ \text{H}-\text{C} & = & \text{C}=\text{O}^\ominus \\ & & \text{H} \end{array}]$
La deuxième formule a un poids plus important (règle 1).	La deuxième formule a un poids plus important car O est plus électronegatif que C (règle 3).
Formules mésomères de l'urée	
$[\begin{array}{c} \text{H} & & \text{O}^\ominus \\ & \longleftrightarrow & \\ \text{H}-\overset{+}{\text{N}} & = & \text{N}^\ominus-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}] \longleftrightarrow [\begin{array}{c} \text{H} & & \text{O}^\ominus^\ominus \\ & \longleftrightarrow & \\ \text{H}-\overset{+}{\text{N}}^\oplus & = & \text{N}^\ominus-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}] \longleftrightarrow [\begin{array}{c} \text{H} & & \text{O}^\ominus^\ominus \\ & \longleftrightarrow & \\ \text{H}-\overset{+}{\text{N}}^\oplus & = & \text{N}^\ominus^\oplus-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}]$	
La première formule a un poids plus important (règle 2).	

3 Géométrie des molécules

Le but est de prévoir qualitativement la géométrie d'une molécule à partir d'une simple représentation de Lewis.

3.1. Principe de la méthode VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) ou théorie de Gillespie (1957)

Cette méthode est fondée sur la constatation que les doublets d'électrons se repoussent. Les doublets d'électrons entourant un atome vont donc s'éloigner le plus possible les uns des autres de manière à minimiser leur répulsion, conditionnant ainsi la géométrie de la molécule.

Le tableau ci-après présente l'arrangement des doublets (liants ou non liants) autour d'un atome donné d'une molécule dit « atome central ».

Nombre de doublets entourant l'atome central	2	3	4	5	6
Arrangement des doublets (liants ou non liants) autour de l'atome central					
Géométrie	linéaire	triangulaire plane	tétrraédrique	bipyramide à base triangulaire	octaédrique

À partir de l'arrangement des doublets, on peut déduire la géométrie de la molécule qui dépend du nombre de doublets liants ou non liants.

Exemple : la molécule d'eau est coudée. L'atome d'oxygène est entouré de quatre doublets, répartis en tétraèdre. Mais seuls deux des doublets sont liants ce qui confère à la molécule sa géométrie coudée.

Les liaisons multiples sont considérées, en première approximation comme des liaisons simples car les doublets qui les constituent sont indissociables. Les électrons célibataires sont dans un premier temps considérés comme des doublets non liants.

3.2. Géométrie des structures AX_nE_m

Pour décrire l'entourage d'un atome central, on va utiliser une classification du type AX_nE_m où n est le nombre d'atomes X auxquels est lié l'atome central et m le nombre de doublets non liants présents sur l'atome central (voir tableau 1).

Tableau 1. Géométrie pour les diverses combinaisons de n et m

Seules les structures AX_nE_m avec $n+m \leq 4$, AX_5 et AX_6 sont au programme des classes de MPSI, PTSI.

$n+m =$	AX_nE_m	Géométrie	Angle de valence	Structure	Exemples
2	AX_2E_0	Système digonal, molécule linéaire	180°		BeH_2, CO_2, HCN
3	AX_3E_0	Système trigonal plan, molécule triangulaire	120°		$BH_3, AlCl_3, CH_2O, SO_3, NO_3$
	AX_2E_1	Molécule coudée	$< 120^\circ$		$NOCl, SO_3, NO_2, SnCl_2$
4	AX_4E_0	Système tétragonal, molécule tétraédrique	$109^\circ 28'$		$CH_4, NH_4^+, SO_4^{2-}, POCl_3$
	AX_3E_1	Molécule pyramidale à base triangulaire	$< 109^\circ 28'$		$NH_3, H_3O^+, SOBr_2, ClO_3^-$
	AX_2E_2	Molécule coudée	$< 109^\circ 28'$		H_2O, NH_2^-, ClO_2^-

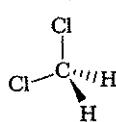
$m + n =$	AX_nE_m	Géométrie	Angle de valence	Structure	Exemples
5	AX_5E_0	Molécule bipyramidaire à base triangulaire	120° et 90°		$SbCl_5$, PCl_5 , SOF_4 , $Fe(CO)_5$
	AX_4E_1	Tétrahèdre non régulier en papillon	$< 120^\circ$ et $< 90^\circ$		IF_4^+ , $TeCl_4$, SF_4 , IOF_3 , XeF_2O_2
	AX_3E_2	Molécule « en T »	$< 120^\circ$ et $< 90^\circ$		ClF_3 , ICl_2Ph
	AX_2E_3	Molécule linéaire	180°		I_3^- , XeF_2
6	AX_6E_0	Molécule octaédrique	90°		SF_6 , IF_5O , $IO_2(OH)_4^-$
	AX_5E_1	Molécule pyramidale à base carrée	$< 90^\circ$		BxF_5 , XeF_4O
	AX_4E_2	Géométrie plan carré	90°		ICl_4^- , XeF_4

3.3. Angles de liaison

La méthode précédente permet de prévoir l'ordre de grandeur des angles de liaison comme il est indiqué dans le tableau ci-dessus.

3.3.1. Molécules dissymétriques

Si un atome central est lié à des atomes différents, les répulsions entre les doublets ne seront pas équivalentes et l'arrangement des doublets ne sera pas régulier.



L'angle \widehat{HCCl} vaut $108,9^\circ$ contre $109,5^\circ$ dans un arrangement tétraédrique régulier.

L'atome de chlore est électronegatif, le doublet liant entre C et Cl est donc en moyenne plus éloigné du carbone central et donc moins répulsif que le doublet liant entre C et H.

3.3.2. Molécules présentant des liaisons multiples

Les liaisons multiples sont considérées en première approximation comme des liaisons simples.

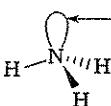
Elles sont en pratique plus répulsives car constituées de plus de deux électrons. Les angles vont donc être modifiés en conséquence.



L'angle $\widehat{\text{HCH}}$ vaut 116° contre 120° dans un arrangement trigonal plan régulier.

3.3.3. Influence des doublets libres

Les doublets libres, localisés sur l'atome central sont plus répulsifs que les doublets liants car plus proches du noyau. Cette propriété induit également des distorsions dans les arrangements.



L'angle $\widehat{\text{HNH}}$ vaut $107,3^\circ$ contre $109,5^\circ$ dans un arrangement tétraédrique régulier.

PSI

3.4. Formules mésomères

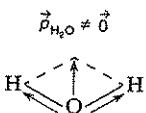
Lorsque plusieurs formules mésomères peuvent être écrites, la géométrie peut être prévue en travaillant sur l'hybride de résonance.

Par exemple l'ion carbonate CO_3^{2-} a une géométrie trigonale plane (AX_3E_0) et l'angle $\widehat{\text{OCO}}$ vaut 120° .

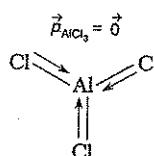
3.5. Moment dipolaire d'une molécule présentant plus de deux atomes

Le moment dipolaire total d'une molécule présentant plus de deux atomes est obtenu en sommant vectoriellement les moments dipolaires associés à chaque liaison de la molécule. La contribution des doublets libres est négligée. Ceci implique une détermination préalable de la géométrie de la molécule.

Exemple :



La molécule d'eau est polaire : la somme vectorielle des moments dipolaires associés à chacune des liaisons est non nulle.



La molécule de trichlorure d'aluminium est apolaire : la somme vectorielle des moments dipolaires associés à chacune des liaisons est nulle.

Avant la colle

Tester ses connaissances

> Corrigé p. 228

- 1 Une liaison covalente A—B résulte de la mise en commun de deux électrons provenant :
- a. tous les deux de l'atome A.
 - b. l'un de l'atome A et l'autre de l'atome B.
 - c. tous les deux de l'atome B.
- 2 Un atome ne peut pas former plus de liaisons qu'il n'a d'électrons de valence.
- a. Vrai.
 - b. Faux.
- 3 Un atome ne peut pas former moins de liaisons qu'il n'a d'électrons de valence.
- a. Vrai.
 - b. Faux.
- 4 Pour un édifice neutre, le nombre de doublets non liants est égal à la moitié du nombre N d'électrons de valence si ce nombre est pair et à $\frac{(N - 1)}{2}$ s'il est impair.
- a. Vrai.
 - b. Faux.
- 5 Un atome respectant la règle de l'octet ne possède pas de charge formelle.
- a. Vrai.
 - b. Faux.
- 6 La somme des charges formelles des atomes est identique pour l'ensemble des structures de Lewis envisageables pour une même espèce chimique.
- a. Vrai.
 - b. Faux.
- 7 Un édifice neutre est tel que tous ses atomes ont une charge partielle égale à zéro.
- a. Vrai.
 - b. Faux.
- 8 Tous les atomes respectant la règle de l'octet sont liés à quatre voisins et ont une géométrie tétraédrique.
- a. Vrai.
 - b. Faux.
- 9 La géométrie des liaisons autour d'un atome :
- a. ne dépend que du nombre de liaisons covalentes.
 - b. ne dépend que du nombre de doublets non liants.
 - c. dépend de la somme des nombres de liaisons covalentes et de doublets non liants.
- 10 Expliquer pourquoi un doublet non liant exerce une répulsion électronique plus forte qu'une liaison covalente simple.
- 11 L'atome central d'un édifice octaédrique ne respecte pas la règle de l'octet.
- a. Vrai.
 - b. Faux.
- 12 L'angle entre les liaisons simples carbone-carbone du méthylpropène $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ est :
- a. égal à 120° .
 - b. inférieur à 120° .
 - c. supérieur à 120° .

Savoir appliquer le cours

► Corrigés p. 229

- 1 L'eau de Javel est une solution basique contenant l'ion hypochlorite ClO^- , base conjuguée de l'acide hypochloreux HClO .
- Donner le nombre de doublets liants et non liants pour la molécule de HClO et pour l'ion ClO^- . En déduire la formule de Lewis de ces deux composés et indiquer les charges formelles portées par les atomes de ces composés.
 - Quelle est la géométrie de la molécule HClO ? Donner le nom d'une autre molécule ayant cette géométrie.
 - L'eau de Javel ne doit pas être associée à d'autres produits d'entretien (détartrants par exemple) sous peine de produire un gaz toxique, le dichlore. Donner la structure de Lewis de ce gaz.
- 2 La synthèse de l'urée, de formule $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, réalisée en 1828 par F. Wöhler, marque le début de la chimie organique et met fin à la théorie selon laquelle les composés organiques possèdent une *force vitale* les différenciant des composés inorganiques. Cette synthèse fait suite à celle de l'acide cyanique $\text{HO}-\text{CN}$.
- Compter le nombre de doublets présents dans l'urée et dans l'acide cyanique.
 - En déduire la formule de Lewis de ces deux composés.
 - Appliquer la méthode VSEPR pour déterminer la géométrie autour de l'atome de carbone de l'urée et autour de celui de l'acide cyanique.
- 3 L'ion cyanure CN^- est utilisé en synthèse organique pour ajouter un atome de carbone à une chaîne carbonée. L'acidification d'une solution d'ions cyanure conduit à l'acide cyanhydrique HCN , composé volatil mortel par inhalation.
- Donner la structure de Lewis de l'ion cyanure et de l'acide cyanhydrique.
 - Donner la géométrie autour de l'atome de carbone de l'acide cyanhydrique. Prédire l'orientation du moment dipolaire total en admettant que le moment associé à la liaison $\text{C}-\text{H}$ est négligeable.
 - On peut obtenir la molécule CNH , isomère de HCN par isomérisation laser. Donner deux structures de Lewis pour l'isomère CNH : une qui respecte la règle de l'octet mais fait apparaître une séparation de charges, et l'autre sans séparation de charges mais dans laquelle la règle de l'octet n'est pas respectée pour tous les atomes. Utiliser la méthode VSEPR pour donner la géométrie de ces deux formules appelées formules mésomères limites.
 - On observe que la molécule CNH est linéaire. Quelle formule mésomère est la plus représentative de la structure électronique réelle de la molécule CNH ?

1 – Composés azotés

L'azote atmosphérique se rencontre sous forme de diazote et n'est pas directement assimilable par la majorité des végétaux. On apporte donc à ces végétaux de l'azote, principalement sous forme de nitrate d'ammonium (NH_4^+ , NO_3^-).

- 1 Donner la structure de Lewis du diazote, de l'ion ammonium NH_4^+ et de sa forme basique, l'ammoniac NH_3 . Indiquer les charges formelles portées par tous les atomes de ces composés.
- 2 a. Donner une structure de Lewis de l'ion nitrate en indiquant les charges formelles portées par chaque atome.
b. Donner la géométrie autour de l'azote de l'ion ammonium et de l'azote de l'ion nitrate.
- 3 Indiquer les degrés d'oxydation minimal et maximal prévisibles pour l'atome d'azote N. Donner le degré d'oxydation de l'atome d'azote dans l'ammoniac NH_3 et dans les ions NH_4^+ et NO_3^- et indiquer le caractère réducteur ou oxydant de chacune de ces trois espèces (cette question fait appel à des notions du chapitre 7 sur l'oxydoréduction).

réolution méthodique

1

La première étape de l'obtention de la formule de Lewis d'une espèce est le décompte du nombre total d'électrons de valence de cette espèce N_V , égal à la somme du nombre d'électrons de valence de tous les atomes diminuée de la charge éventuelle de l'espèce. Le nombre total de doublets liants et non liants est alors égal à $\frac{N_V}{2}$ si N_V est pair et $\frac{N_V - 1}{2}$ si N_V est impair.

On dispose ensuite les atomes centraux et les atomes périphériques et on les relie par une liaison simple (un doublet liant). On place les doublets restants de façon à ce que chaque atome respecte la règle de l'octet (du duet pour l'hydrogène), soit sous forme de doublet non liant, soit sous forme de liaison multiple. Il ne reste qu'à calculer les charges formelles pour chaque atome en faisant la différence entre le nombre N_V d'électrons de valence de l'atome et le nombre N_A d'électrons qu'on lui attribue dans la formule de Lewis écrite (deux électrons par doublet non liant et un électron par doublet liant).

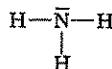
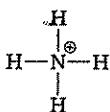
L'atome d'azote possède 5 électrons de valence donc le diazote possède $N_V = 2 \times 5 = 10$ électrons de valence, soit 5 doublets.

Sachant que l'atome d'hydrogène possède 1 électron de valence, on en déduit :

$$N_V(\text{NH}_4^+) = 5 + 4 \times 1 - 1 = 8 \text{ électrons de valence, soit 4 doublets.}$$

$$N_V(\text{NH}_3) = 5 + 3 \times 1 = 8 \text{ électrons de valence, soit 4 doublets.}$$

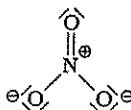
Les structures de Lewis demandées sont alors :



Seul l'azote de l'ion ammonium porte une charge partielle, égale à $N_V - N_A = 5 - 4 = 1$.

➤ 2 a.

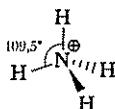
L'ion nitrate NO_3^- possède $N_V = 5 + 3 \times 6 - (-1) = 24$ électrons de valence soit 12 doublets. On peut proposer la structure de Lewis suivante :



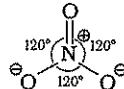
b.

La méthode VSEPR permet d'obtenir la géométrie autour de l'atome central A d'une structure connaissant le nombre n de liaisons entre cet atome et ses voisins et le nombre m de doublets non liants autour de cet atome. La structure est alors notée AX_nE_m . La multiplicité des liaisons n'a pas à être considérée ici.

L'écriture des ions ammonium et nitrate en méthode VSEPR est respectivement AX_4E_0 et AX_3E_0 . La 1^{re} structure est donc tétraédrique, la 2^e est trigonale plane :



Ion ammonium NH_4^+



Ion nitrate NO_3^-

➤ 3

Le calcul du degré d'oxydation d'un atome consiste à comparer le nombre d'électrons de valence de l'atome à l'état fondamental et le nombre d'électrons attribués à cet atome dans la structure considérée : si l'atome possède des doublets non liants, tous les électrons de ces doublets lui sont attribués et s'il est engagé par liaison covalente avec un autre atome, tous les électrons de la liaison sont attribués à l'atome le plus électronegatif.

Le degré d'oxydation de l'atome d'hydrogène est généralement égal à + I et celui de l'atome d'oxygène à - II.

La somme des degrés d'oxydation de tous les atomes d'un composé chimique est égale à la charge globale de ce composé.

L'atome d'azote possède 5 électrons de valence. Son degré d'oxydation minimal correspond au nombre maximal d'électrons qu'il peut capter, correspondant au nombre d'électrons manquants pour compléter sa couche de valence et respecter la règle de l'octet, soit 3 électrons. Son degré d'oxydation maximal correspond au nombre maximal d'électrons de valence qu'il peut perdre, soit 5 électrons.

Le degré d'oxydation de l'atome d'azote varie donc entre -III et +V.

- Dans NH_3 , les électrons du doublet non liant porté par l'azote et les électrons des trois liaisons N—H sont attribués à l'atome d'azote, plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, soit un total de 8 électrons : l'azote est au degré d'oxydation -III.
- Dans NH_4^+ , les électrons des quatre liaisons N—H sont attribués à l'atome d'azote, plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, soit un total de 8 électrons : l'azote est au degré d'oxydation -III.
- Dans NO_3^- , l'azote ne porte pas de doublet non liant et tous les électrons des liaisons N—O sont attribués aux atomes d'oxygène, plus électronégatifs que l'atome d'azote : l'azote est au degré d'oxydation +V.

L'azote étant à son degré d'oxydation maximal dans l'ion nitrate, il ne peut être que réduit. On en déduit que l'ion nitrate a un comportement d'oxydant. De même, l'ammoniac et l'ion ammonium ont un comportement de réducteur.

en conclusion

- L'obtention de la structure de Lewis d'une espèce nécessite d'avoir calculé le nombre total de doublets à prendre en compte pour cette espèce.
- En 1^{re} approximation, la géométrie autour d'un atome A d'une structure donnée ne dépend que du nombre d'atomes liés à A et du nombre de doublets non liants de A, pas du type de voisins ni de la multiplicité des liaisons entre A et ses voisins.

2 – Trinitrotoluène

Le 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) est un composé explosif obtenu après nitrations successives du toluène (ou méthylbenzène) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ par l'ion nitronium NO_2^+ . Le carbone du cycle aromatique du TNT lié au groupe méthyle porte le numéro 1.

- Donner une formule de Lewis du toluène.
- Sachant que le groupe CH_3 est un groupe qui transfère une partie de ses électrons au cycle aromatique, indiquer le sens du moment dipolaire μ du toluène, de valeur $\mu = 0,43 \text{ D}$.
- Indiquer la structure de Lewis de l'ion nitronium et la géométrie autour de l'atome d'azote.

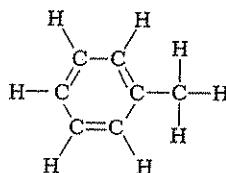
Réolution méthodique

1

Les composés aromatiques sont très utilisés en chimie organique car ils possèdent une réactivité intéressante, notamment vis-à-vis des substitutions électrophiles. Ces composés dérivent du benzene C_6H_6 . Ce composé possède deux formules de leurs mésomères appelées formes de Kékulé.

Le toluène possède $N_V = 6 \times 4 + 5 + 4 + 3 = 36$ électrons de valence soit 18 doublets.

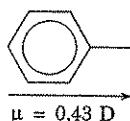
La structure de Lewis est la suivante :



2

Le moment dipolaire total d'une molécule est égal à la somme des moments dipolaires de toutes ses liaisons. Dans le cas de molécules symétriques comme le benzène, le moment dipolaire est nul. Par contre, dans le cas du toluène, le moment dipolaire est non nul et dirigé du barycentre des charges négatives vers le barycentre des charges positives. Lorsqu'un groupe est donneur d'électrons, ce groupe prend une charge partielle positive et le reste de la structure une charge partielle négative.

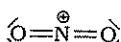
Le groupe méthyle est donneur d'électrons donc il possède une charge partielle positive. Le cycle aromatique possède alors une charge partielle négative. Le moment dipolaire est donc dirigé du cycle aromatique vers le groupe méthyle.



3

« La » structure de Lewis demandée est en fait, parmi toutes les formules de Lewis que l'on peut écrire, la plus représentative de la structure électronique réelle de l'ion NO_2^+ . Dans la mesure du possible, tous les atomes doivent respecter la règle de l'octet et les atomes portant une charge formelle doivent être les moins nombreux possibles. La géométrie est obtenue grâce à la méthode VSEPR en comptant le nombre n d'atomes liés à N, sans s'intéresser à la multiplicité de la liaison, et le nombre m de doublets non liants portés par N. L'ion NO_2^+ s'écrit alors en méthode VSEPR : AX_nE_m^+ .

L'ion nitronium NO_2^+ possède $N_V = 5 + 2 \times 6 - 1 = 16$ électrons de valence soit 8 doublets. La structure de Lewis de l'ion NO_2^+ est la suivante :



En méthode VSEPR, cet ion s'écrit AX_2E_0 , ce qui permet d'affirmer que sa géométrie est linéaire.

en condition

- Le moment dipolaire total d'une espèce chimique est égal en 1^{re} approximation à la somme des moments dipolaires de chacune des liaisons de cette espèce.

3 – Les oxoanions manganate et permanganate (d'après Centrale)

- Donner la configuration électronique fondamentale de l'atome d'oxygène ($Z=8$) et de l'atome de manganèse ($Z=25$). À quel groupe appartient le manganèse (justifier). Quels sont les degrés d'oxydation accessibles au manganèse. Quels sont les plus stables *a priori*?
- Donner une structure de Lewis des ions manganate MnO_4^{2-} et permanganate MnO_4^- et la géométrie de l'ion permanganate (on rappelle que l'atome de manganèse peut être hypervalent et former plus de quatre liaisons avec les atomes qui lui sont liés).
- La distance Mn—O est identique pour les quatre liaisons Mn—O de l'ion manganate (respectivement permanganate) et vaut 165,9 pm (respectivement 162,9 pm). Écrire pour chaque ion plusieurs formules de Lewis et justifier l'égalité de toutes les liaisons Mn—O dans chaque ion.

réolution méthodique

1

La structure électronique fondamentale d'un atome est donnée par la règle de Klechkowski (chapitre 8).

L'atome d'oxygène a pour configuration électronique fondamentale $1s^2 2s^2 2p^4$.

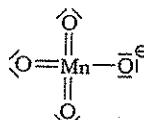
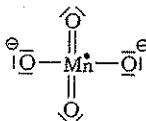
L'atome de manganèse a pour configuration électronique fondamentale $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. Il appartient à la famille des éléments de transition (ou des éléments du bloc *d*) car sa couche $3d$ est partiellement remplie. Il peut perdre entre un seul et tous ses électrons de valence et atteindre tous les degrés d'oxydation de 0 à +VII. Le degré II est *a priori* très stable car l'ion obtenu est du type $4s^0 3d^5$ pour lequel la couche $3d$ est exactement à moitié remplie donc plus stable. Le degré +VII est également un degré stable car l'ion Mn(VII) possède la configuration électronique du gaz noble précédent le manganèse dans la classification périodique.

2

L'écriture d'une structure de Lewis permet de connaître la géométrie autour d'un atome grâce à la méthode VSEPR. Il est en effet suffisant d'écrire la structure étudiée sous la forme AX_nE_m .

L'atome de manganèse de l'ion manganate engage six de ses sept électrons dans la formation de deux liaisons simples Mn—O et de deux liaisons double Mn=O. Il possède donc un électron célibataire.

L'atome de manganèse de l'ion permanganate engage ses sept électrons dans la formation de une liaison simple Mn—O et de trois liaisons doubles Mn=O.



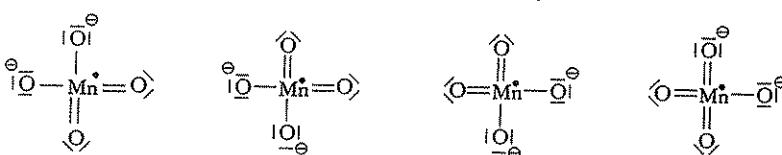
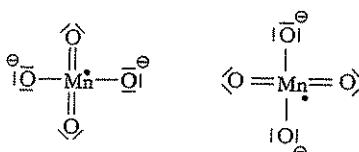
L'ion permanganate est de type AX₄E₀ en méthode VSEPR. Sa géométrie est donc tétraédrique.

3

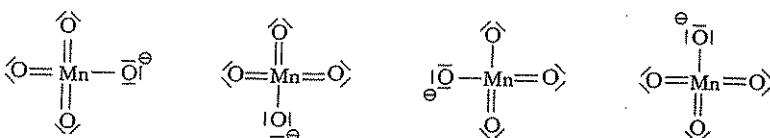
L'écriture d'une structure de Lewis n'est pas toujours suffisante pour expliquer les observations expérimentales. On doit alors dans ce cas représenter plusieurs formules de Lewis pour un même composé et dire que son comportement électronique est intermédiaire entre toutes les formules de Lewis écrites.

Les formules de Lewis que l'on peut écrire sont les suivantes :

– pour l'ion manganate



– pour l'ion permanganate



On observe que les liaisons Mn—O sont toutes les quatre intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double dans le cas de l'ion manganate (liaison de multiplicité 1,5 car chaque liaison Mn—O est à moitié double seulement, dans une formule de Lewis sur deux). Elles sont donc toutes de même longueur.

On observe que les liaisons Mn—O sont toutes les quatre intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double dans le cas de l'ion permanganate (liaison de multiplicité 1,75 : chaque liaison Mn—O est double dans 3 formules de Lewis sur quatre).

Elles sont donc toutes de même longueur et un peu plus fortes que les liaisons Mn—O de l'ion manganate. Il est donc normal qu'elles soient un peu plus courtes

en conclusion

La compréhension du comportement électronique réel d'une molécule ou d'un ion peut nécessiter l'écriture de plusieurs formules de Lewis différentes. Ces différentes formules de Lewis sont alors appelées formules mésomères et la structure électronique réelle est intermédiaire entre ces différentes formules.

1

5 min

> Corrigé p. 230

Angles de liaison

Attribuer à chacune de ces molécules l'angle H—A—H lui correspondant où A est l'atome central et expliquer votre choix :

- molécules : H_2O ; CH_4 ; CH_2F_2 ;
- angles H—A—H : $109,5^\circ$; $105,6^\circ$; $114,4^\circ$.

2

15 min

> Corrigé p. 230

Obtention d'un ciment (d'après CCP)

Le ciment Portland (le plus utilisé) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à $1\ 700\ \text{K}$, d'un mélange de calcaire CaCO_3 et d'argile (constitué de SiO_2 et Al_2O_3). Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca_3SiO_5 . La réaction entre CaCO_3 et l'argile libère également du dioxyde de carbone CO_2 .

1. Le carbonate de calcium utilisé dans la synthèse des ciments est un composé ionique constitué du cation calcium Ca^{2+} et de l'anion carbonate CO_3^{2-} .
 - a. Écrire la configuration électronique du calcium ($Z = 20$). Dans la classification périodique, l'élément strontium Sr est situé dans la même colonne et juste en dessous du calcium Ca. En déduire la configuration électronique de l'atome de strontium et le numéro atomique de l'élément strontium.
 - b. Calculer le nombre de doublets à répartir dans l'anion carbonate et en déduire une de ses représentations de Lewis.
2. Donner la structure de Lewis du dioxyde de carbone créé lors de la synthèse du ciment Portland. Quelle est la géométrie autour du carbone de cette molécule ?
- Une autre voie de synthèse du ciment utilise un mélange de gypse (sulfate de calcium CaSO_4) et de sable (silice SiO_2).
3. Donner la structure de Lewis de l'anion sulfate SO_4^{2-} .
4. a. Quel est le nombre d'électrons de valence de l'atome de silicium ($Z = 14$) ? Donner un autre

atome A qui possède le même nombre d'électrons de valence.

b. Dans la silice, chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène, chaque oxygène étant lié à deux atomes de silicium, d'où la formule statistique SiO_2 . Indiquer la multiplicité de la liaison silicium-oxygène et utiliser la méthode VSEPR pour déterminer la géométrie autour de chaque atome de silicium.

3

20 min

> Corrigé p. 230

Production des NO_x (d'après CCP)

Les NO_x sont des oxydes d'azote produits lors de la combustion de l'essence des moteurs à explosion dans les cylindres dans lesquels la température et la pression sont élevées.

1. Le monoxyde d'azote NO est formé par réaction entre le diazote et le dioxygène de l'air.
 - a. Écrire l'équation de cette réaction.
 - b. Donner les formules de Lewis des trois molécules gazeuses impliquées N_2 , O_2 et NO. Le monoxyde d'azote possède une autre formule de Lewis. Laquelle et pourquoi est-elle moins représentative ?
 - c. Selon leur représentation de Lewis, ces molécules sont-elles diamagnétiques ou paramagnétiques ? Sont-elles polaires ou apolaires ?
2. Au refroidissement, le monoxyde d'azote s'oxyde spontanément en dioxyde d'azote NO_2 . Ce dernier peut former de l'acide nitrique HNO_3 .
 - a. Donner une structure de Lewis de l'acide nitrique.
 - b. Décrire la molécule de NO_2 en utilisant le modèle de Lewis. On écrira des schémas dans lesquels l'électron célibataire est porté soit par un oxygène, soit par l'azote.

4

15 min

> Corrigé p. 231

Épuration biologique des eaux (d'après CCP)

En milieu anaérobie, de nombreuses bactéries ont la capacité d'utiliser les ions nitrate du milieu comme oxydants de la matière organique présente. Ces ions sont alors réduits en ions nitrite puis en diazote, ce qui permet la dénitrification de l'effluent.

1. Écrire la structure électronique des quatre atomes suivants : ${}_1\text{H}$, ${}_6\text{C}$, ${}_7\text{N}$, ${}_8\text{O}$.

2. Écrire une formule de Lewis :

- de la molécule d'eau ;
- de la molécule de dioxyde de carbone ;
- de l'ion nitrite NO_2^- ;
- de l'ion nitrate NO_3^- .

3. Écrire la formule AX_nE_m (formule de Gillespie) des molécules d'eau H_2O et de dioxyde de carbone CO_2 .

4. a. Dessiner les molécules d'eau et de dioxyde de carbone en respectant les angles des liaisons entre les atomes prévus par la méthode VSEPR. Indiquer si ces molécules sont linéaires ou coudées.
b. Indiquer si l'angle $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ est supérieur, inférieur ou égal à la valeur prévue par la méthode VSEPR et expliquer pourquoi.

5. Écrire la formule AX_nE_m des ions nitrite et nitrate. Indiquer si l'ion nitrite est linéaire ou coudé et si l'ion nitrate est plan ou s'il ne l'est pas.

5

15 min

➤ Corrigé p. 237

Quelques composés de l'iode

(d'après ENSAIT)

1. a. Donner la représentation de Lewis de l'ion triiodure I_3^- et celle de l'ion triiodonium I_3^+ sachant que dans les deux cas l'atome central est lié à chacun de ses voisins par des liaisons simples et est le seul atome chargé.

b. Donner dans chaque cas l'environnement géométrique des doubles (liants ou non liants) autour de l'atome d'iode central. Indiquer la géométrie prévue par la méthode VSEPR pour l'ion I_3^+ . Représenter ces ions dans l'espace en indiquant la direction des doublets non liants éventuels de l'atome central, sachant que la molécule de triiodure est linéaire. Ces ions sont-ils polaires ?

2. a. Donner la représentation de Lewis de l'ion iodate IO_3^- (l'atome d'iode est central). On indique que l'atome d'iode est situé au-delà de la 2^e période de la classification périodique et peut à ce titre dépasser la règle de l'octet (hypervalence).

b. Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR pour cet ion. Donner une molécule azotée courante ayant la même géométrie. Représenter

l'ion iodate dans l'espace en indiquant la direction des doublets non liants éventuels.

3. a. Donner la représentation de Lewis de la molécule de pentabromure d'iode IBr_5 (l'atome d'iode est central). Quelle est la géométrie de cette molécule ? La représenter. L'angle $\text{Br}-\text{I}-\text{Br}$ est-il supérieur ou inférieur à 90° ?

b. Les molécules FBr_5 (l'atome de fluor est central) et BrF_5 (l'atome de brome est central) peuvent-elles *a priori* exister ? Justifier brièvement la réponse.

6

20 min

➤ Corrigé p. 232

Étude de l'ozone (d'après ENS)

À haute altitude, l'ozone est produit par irradiation des molécules de dioxygène par les rayons UV durs du Soleil, à une longueur d'onde inférieure ou égale à 210 nm.

1. Calculer l'énergie en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ libérée lors de l'absorption d'une mole de photon de longueur d'onde $\lambda = 210 \text{ nm}$. On donne la constante de Planck $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, la vitesse de la lumière dans le vide $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et le nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

2. Cette valeur est-elle suffisante pour rompre la liaison entre les deux atomes d'oxygène de la molécule de O_2 (énergie de liaison $E_l = 493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ?

3. Donner la structure de Lewis du dioxygène. Cette molécule est-elle diamagnétique ou paramagnétique selon cette structure de Lewis ?

4. On observe expérimentalement que la molécule de dioxygène est paramagnétique. Proposer une formule de Lewis dans laquelle chaque atome d'oxygène porte un électron célibataire de façon à obtenir une structure de Lewis en accord avec les observations expérimentales.

Dans la basse atmosphère, la production d'ozone est due à l'absorption par le dioxyde d'azote NO_2 de photons de longueur d'onde $\lambda = 400 \text{ nm}$, ce qui provoque sa dissociation en monoxyde d'azote NO et en atome d'oxygène O .

5. Estimer la valeur de l'énergie de liaison $\text{N}-\text{O}$ dans la molécule de dioxyde d'azote NO_2 et la comparer avec la valeur de l'énergie d'une liaison simple $\text{N}-\text{O} : 210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

227

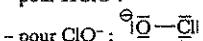
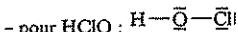
Tester ses connaissances

- 1 Réponse a. et b; et c.** Une liaison covalente entre deux atomes A et B résulte de la mise en commun de deux électrons provenant soit tous les deux de A, soit tous les deux de B, soit un de A et un de B. Dans ces trois cas, il est impossible de connaître l'origine des électrons après formation de la liaison covalente.
- 2 Réponse b.** Un atome peut former plus de liaisons qu'il n'a d'électrons de valence. Les électrons proviennent dans ce cas tous les deux de l'autre atome (*exemple* : dans l'ion BH_4^- , le bore forme quatre liaisons alors qu'il n'a que trois électrons de valence).
- 3 Réponse b.** Un atome peut former moins de liaisons qu'il n'a d'électrons de valence. Le cas le plus courant est celui où certains électrons de valence sont appariés en doublets non liants. (*exemple* : dans l'eau H_2O , l'oxygène forme deux liaisons alors qu'il a six électrons de valence). Dans certains cas, l'atome possède un électron célibataire (*exemple* : dans NO , l'azote forme une liaison double avec l'oxygène alors qu'il a trois électrons de valence. Un électron est non apparié).
- 4 Réponse b.** Pour un édifice neutre, le nombre total de doublets, liants et non liants, est égal à $\frac{N}{2}$ si N est pair et $\frac{(N-1)}{2}$ si N est impair. On détermine le nombre de doublets non liants après avoir placé les liaisons entre atomes.
- 5 Réponse b.** Ces deux notions ne sont pas liées : un atome respectant la règle de l'octet peut posséder une charge formelle (azote dans NH_4^+ ou bore dans BH_4^-) ou pas. Un atome possédant une charge formelle peut respecter la règle de l'octet (aluminium dans AlCl_4^-) ou pas (carbone dans $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$).
- 6 Réponse a.** La somme des charges formelles des atomes constituant une espèce chimique considérée est toujours égale à la charge électrique globale de celle-ci, charge identique pour toutes les structures de Lewis envisageables pour cette espèce chimique.
- 7 Réponse b.** Un édifice neutre est tel que la somme des charges formelles de tous ses atomes est nulle. Certains atomes peuvent porter des charges formelles, dans la mesure où la somme est nulle (*exemple* : forme zwitterionique de la glycine $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$).
- 8 Réponse b.** Les atomes respectant la règle de l'octet sont entourés de quatre doublets, liants ou non liants et peuvent être liés par une liaison multiple à leurs voisins. Ils ne sont donc pas nécessairement liés à quatre atomes. Cependant, s'ils respectent la règle de l'octet et qu'ils sont liés à quatre atomes, la méthode VSEPR prédit une géométrie tétraédrique autour de ces atomes.
- 9 Réponse c.** Dans la méthode VSEPR, la géométrie est déterminée par le nombre total de doublets liants et non liants autour d'un atome.
- 10 La liaison covalente simple résulte du partage de deux électrons entre deux atomes. Les électrons sont donc situés entre les deux atomes (plus proches de l'atome le plus électronégatif). Les électrons d'un doublet non liant sont localisés autour d'un seul atome et donc proches du noyau de cet atome. Ils exercent alors une répulsion électronique plus forte que les électrons des liaisons covalentes.**
- 11 Réponse a.** L'atome central d'un édifice octaédrique est lié à six groupes différents donc il possède six doublets liants, ce qui est supérieur aux quatre doublets liants ou non liants prévus par la règle de l'octet (*exemple* : SF_6 ou UF_6).
- 12 Réponse b.** L'angle α entre les liaisons simples C—C du méthylpropène représenté ci-dessous est inférieur à 120° .
- 
- En effet, la liaison double C=C engage quatre électrons qui exercent une répulsion électronique plus forte que les deux électrons des liaisons simples, ce qui provoque une fermeture de l'angle par rapport à la structure AX_3 prévue par la méthode VSEPR, dans laquelle tous les angles sont égaux à 120° .

Savoir appliquer le cours

1. La molécule de HClO possède :

$N_V = 1 + 7 + 6 = 14$ électrons de valence donc 7 doublets liants et non liants. L'ion ClO^- possède $N_V = 7 + 6 + 1 = 14$ électrons de valence soit 7 doublets liants et non liants. La formule de Lewis est alors obtenue :



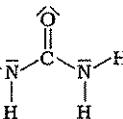
2. L'atome d'oxygène est lié à 2 atomes et possède 2 doublets non liants donc HClO s'écrit en méthode VSEPR : AX_2E_2 . La géométrie autour de l'oxygène est donc coudée, comme dans le cas de la molécule d'eau H_2O .

3. Le dichlore possède $N_V = 2 \times 7 = 14$ électrons de valence soit 7 doublets liants et non liants. Sa structure de Lewis est donc :

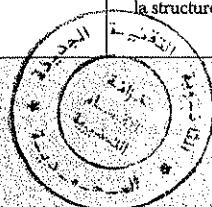
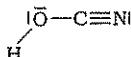


2. L'urée possède $N_V = 4 + 6 + 2(5 + 2) = 24$ électrons de valence soit 12 doublets liants et non liants. L'acide cyanique possède $N_V = 1 + 6 + 4 + 5 = 16$ électrons de valence soit 8 doublets.

2. Les formules de Lewis de ces deux composés sont :

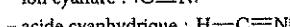


Remarque : la représentation de Lewis ne donne aucune information sur la géométrie de la structure représentée. Dans le cas de l'acide cyanique par exemple, la géométrie autour de l'atome d'oxygène est coudée et pas linéaire :



3. Le carbone de l'urée est lié à 3 voisins (la multiplicité n'a pas d'importance) tandis que le carbone de l'acide cyanique est lié à 2 voisins. Ni l'un ni l'autre ne possèdent de doublet non liant. Ils s'écrivent donc en méthode VSEPR : AX_2E_0 pour le carbone de l'urée et AX_2E_0 pour le carbone de l'acide cyanique. La géométrie autour du carbone de l'urée est triangulaire plane et celle autour du carbone de l'acide cyanique est linéaire.

3. 1. L'ion cyanure CN^- et l'acide cyanhydrique HCN possèdent $N_V = 4 + 5 + 1$ et $N_V = 1 + 4 + 5 = 10$ électrons de valence chacun, soit 5 doublets liants et non liants. On en déduit la structure de Lewis de ces espèces :



2. L'acide cyanhydrique s'écrit en méthode VSEPR : AX_2E_0 donc la géométrie est linéaire. L'azote est plus électronégatif que le carbone donc il porte une charge partielle négative : le moment dipolaire est orienté de l'azote vers le carbone.

3. La molécule CNH possède également 5 doublets et on peut proposer les deux structures de Lewis suivantes :

- règle de l'octet respectée :



- règle de l'octet non respectée :



La 1^e structure est de type AX_2E_1 donc de géométrie linéaire tandis que la 2^e structure est de type AX_2E_0 donc de géométrie coudée. Cette dernière structure a donc pour géométrie :



4. La géométrie observée permet d'affirmer que la 1^e structure de Lewis écrite est la plus représentative de la structure électronique réelle de la molécule CNH .

S'entraîner

1 Les molécules H_2O , CH_4 et CH_2F_2 s'écrivent en méthode VSEPR respectivement AX_2E_2 , AX_4E_0 et AX_4E_6 . Elles dérivent donc toutes les quatre d'une structure où l'atome central est au centre d'un tétraèdre pour lesquels les angles entre le centre et les sommets valent $109,5^\circ$.

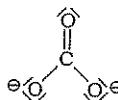
La valeur $109,5^\circ$ doit donc être attribuée à la molécule de CH_4 , molécule où toutes les liaisons sont identiques donc de géométrie parfaitement tétraédrique.

Dans la molécule d'eau, l'oxygène est entouré de deux doublets non liants et forme deux liaisons simples avec les hydrogènes. Les doublets non liants sont plus proches de l'oxygène donc exercent une répulsion plus forte que les liaisons simples, ce qui a pour effet de fermer l'angle $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. On peut alors attribuer la valeur de $105,6^\circ$ à cet angle.

La dernière valeur correspond donc à l'angle $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ de la molécule CH_2F_2 . Cet angle, égal à $114,4^\circ$, est supérieur à celui observé pour un tétraèdre parfait. Les atomes de fluor étant très électronégatifs, ils attirent fortement à eux les électrons des liaisons $\text{C}-\text{F}$ qui sont donc loin de l'atome de carbone. Ils exercent donc une répulsion moins importante que ceux des liaisons $\text{C}-\text{H}$, ce qui a pour effet d'ouvrir l'angle $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ par rapport au tétraèdre parfait.

2. a. Le calcium a pour configuration électronique fondamentale $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ ou $[\text{Ar}] 4s^2$. L'atome de strontium a donc la même structure électronique de valence en $5s^2$. Sa configuration électronique complète est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$ ou $[\text{Kr}] 5s^2$. Le numéro atomique est égal au nombre d'électrons de l'atome, soit $Z = 38$.

b. Le carbonate CO_3^{2-} a $N_V = 4 + 3 \times 6 + 2 = 24$ électrons soit 12 doublets à répartir. Une des structures de Lewis de l'ion carbonate est donc :



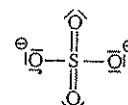
2. La structure de Lewis du dioxyde de carbone CO_2 ($4 + 2 \times 6 = 16$ électrons de valence soit 8 doublets) est :



En méthode VSEPR, le dioxyde de carbone s'écrit AX_2E_0 donc la géométrie est linéaire.

3. Le soufre S est situé sous l'oxygène dans la classification donc il possède 6 électrons de valence. L'anion sulfate possède donc $N_V = 6 + 4 \times 6 + 2 = 32$ électrons de valence, soit 16 doublets.

Une structure de Lewis est donc :

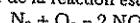


Remarque : le soufre appartient à la 3^e période de la classification périodique donc il peut dépasser la règle de l'octet.

4. a. La configuration électronique fondamentale de l'atome de silicium est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ donc le silicium possède 4 électrons de valence. Le carbone, situé dans la même colonne et une période avant le silicium, possède également 4 électrons de valence.

b. Le silicium possède $N_V = 4$ électrons de valence donc il peut se lier par $8 - N_V = 4$ liaisons afin de respecter la règle de l'octet. Il est donc lié par liaison simple aux 4 oxygènes qui l'entourent. Chaque atome de silicium forme $n = 4$ liaisons et possède $m = 0$ doublets non liants. La silice s'écrit donc en méthode VSEPR : AX_4E_0 . La géométrie autour de chaque silicium est (parfaitement) tétraédrique.

3. 1. a. L'équation de la réaction est :



b. Le nombre d'électrons de valence N_V dans chaque molécule est :

- pour N_2 : $N_V = 2 \times 5 = 10$ (5 doublets) ;
- pour O_2 : $N_V = 2 \times 6 = 12$ (6 doublets) ;
- pour NO : $N_V = 5 + 6 = 11$ (5 doublets et un électron célibataire).

Les formules de Lewis sont donc :



Le monoxyde d'azote possède une autre formule de Lewis dans laquelle N et O sont doublement liés et O porte l'électron célibataire :



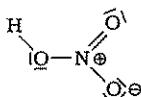
Cette 2^e forme est bichargée et l'oxygène, plus électronegatif que l'azote, porte une charge positive et n'est entouré que de 7 électrons au lieu de 8. Cette formule est donc beaucoup moins représentative de la structure électronique réelle que la 1^e.

c. Les formules de Lewis du diazote et du dioxygène ne font apparaître aucun électron célibataire donc ces molécules devraient être diamagnétiques. De plus, elles sont symétriques donc apolaires. En revanche, le monoxyde d'azote possède un électron célibataire donc la molécule est paramagnétique. De plus, l'azote est moins électronegatif que l'oxygène donc la liaison azote-oxygène est polarisée : le monoxyde d'azote est polaire.

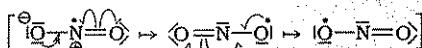
Remarque : on constate expérimentalement que, contrairement à ces prévisions, la molécule de dioxygène est paramagnétique donc comporte des électrons non apparus. La formule de Lewis ne permet pas de rendre compte de cette propriété. C'est une des limites de ce modèle.

2. a. L'acide nitrique HNO_3 possède :

$N_V = 1 + 5 + 3 \times 6 = 24$ électrons de valence soit 12 doublots. Une structure de Lewis est :



b. Le dioxyde d'azote NO_2 possède 17 électrons de valence soit 8 doublots et un électron célibataire. Les structures de Lewis envisageables sont les trois formules suivantes :

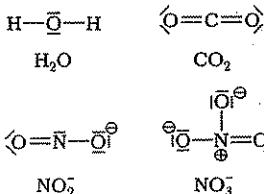


Remarque : le passage d'une formule de Lewis à l'autre fait intervenir des déplacements d'électrons par doublots (on utilise une flèche à double pointe) ou un par un (on utilise une flèche à simple pointe).

3. 1. Les numéros atomiques des quatre éléments permettent d'obtenir la configuration électronique fondamentale des atomes :

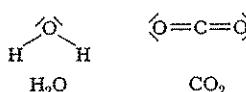
- pour H : $1s^1$
- pour C : $1s^2 2s^2 2p^2$
- pour N : $1s^2 2s^2 2p^3$
- pour O : $1s^2 2s^2 2p^4$

2. Les formules de Lewis des molécules demandées sont :



3. La molécule d'eau s'écrit AX_2E_2 et la molécule de dioxyde de carbone s'écrit AX_2E_0 .

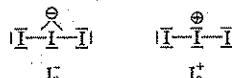
4. a. La molécule d'eau est de type coudée avec un angle entre liaisons proche de $109,5^\circ$ tandis que la molécule de dioxyde de carbone est linéaire avec un angle entre liaisons égal à 180° :



b. L'angle $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ de la molécule d'eau est inférieur à celui de $109,5^\circ$ prévu par la méthode VSEPR. En effet, les doublests non liants portés par l'oxygène en sont proches donc exercent une répulsion plus forte que les liaisons $\text{O}-\text{H}$, ce qui a pour effet de fermer l'angle entre les liaisons (égal à $105,6^\circ$).

5. Les ions nitrite NO_2^- s'écrivent AX_2E_1 tandis que les ions nitrate NO_3^- s'écrivent AX_3E_0 . L'ion nitrite est donc coudé (angle proche de 120°) et l'ion nitrate est trigonal plan (angles égaux à 120°).

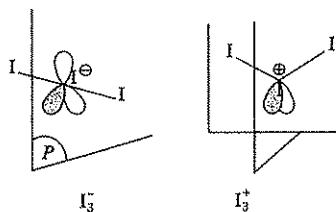
6. 1. a. L'ion triiodure I_3^- possède $N_V = 3 \times 7 + 1 = 22$ électrons de valence soit 11 doublots, tandis que l'ion triiodonium possède 20 électrons de valence (10 doublots). Les structures de Lewis de ces ions sont :



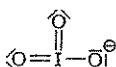
b. L'ion I_3^- s'écrit AX_2E_3 et l'atome central possède un environnement bipyramidal à base triangulaire. L'ion I_3^+ s'écrit AX_2E_0 et l'atome central possède un environnement tétraédrique. La molécule est alors coudée.

Remarque : dans le cas de I_3^- , les doublests non liants, plus répulsifs, se placent en effet en position équatoriale ce qui explique que la molécule soit linéaire.

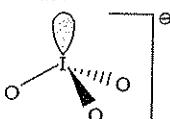
Les doublests de l'atome central de l'ion I_3^- sont dans un plan perpendiculaire à l'axe de l'ion et à 120° l'un de l'autre, tandis que les doublests de l'atome central de I_3^+ sont dans un plan perpendiculaire au plan de l'ion et à un peu plus de $109,5^\circ$ l'un de l'autre.



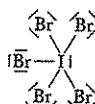
2. a. L'ion iodate IO_3^- possède $7 + 3 \times 6 + 1 = 26$ électrons de valence soit 13 doublets. Une des structures de Lewis est :



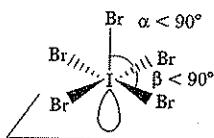
b. L'ion iodate est du type AX_3E_1 . Sa géométrie est donc pyramidale à base triangulaire, comme NH_3 et les positions des atomes et du doublet dans l'espace peuvent se représenter ainsi :



3. a. L'iode est lié à cinq atomes de brome et possède un doublet non liant donc il est en hypervalence (entouré de 6 doublets au lieu de 4). La structure IBr_5 possède $7 + 5 \times 7 = 42$ électrons de valence soit 21 doublets. La structure de Lewis de IBr_5 s'en déduit :



Cette molécule est de type AX_5E_1 donc en géométrie pyramidale à base carrée. Le doublet non liant exerce une répulsion plus importante que les liaisons ce qui a pour effet de fermer les angles $\text{Br}-\text{I}-\text{Br}$ par rapport à la structure octaédrique. Les angles $\text{Br}-\text{I}-\text{Br}$ sont donc inférieurs à 90° .



b. Les éléments des deux 1^{ères} périodes de la classification périodique doivent respecter la règle de l'octet qui

n'autorise au maximum que la présence de 4 doublets autour d'un atome. La molécule de FBr_5 ne peut donc pas exister : le fluor y serait en hypervalence. La molécule BrF_5 peut *a priori* exister : le brome appartient à la 4^e période et peut être en hypervalence.

6. 1. L'énergie en J est donnée par la relation

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \text{ où } \lambda \text{ doit être exprimée en m. On multiplie cette valeur par } N_A \cdot 10^{-3} \text{ pour avoir l'énergie en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ On obtient } E = 569 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. Cette énergie est supérieure à l'énergie de la liaison $\text{O}=\text{O}$ du dioxygène, donc elle est suffisante pour rompre cette liaison.

3. Le dioxygène possède $2 \times 6 = 12$ électrons de valence, soit 6 doublets. Sa structure de Lewis est :



Cette structure ne fait apparaître aucun électron non apparié donc on peut supposer que le dioxygène est diamagnétique.

4. On peut proposer la structure de Lewis suivante :



Remarque : cette formule met en échec le modèle de Lewis. Dans le cadre de ce modèle, deux électrons célibataires sur deux atomes voisins devraient en effet s'apparier. La longueur de liaison $\text{O}-\text{O}$ indique en outre une liaison double entre les oxygènes.

5. L'énergie d'une mole de photons de longueur d'onde $\lambda = 400 \text{ nm} = 400 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ vaut :

$$E = \frac{hc}{\lambda} N_A \cdot 10^{-3} \approx 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'énergie de la liaison $\text{N}-\text{O}$ dans le dioxyde d'azote est donc proche de cette valeur. Cette dernière est plus élevée que l'énergie d'une liaison simple $\text{N}-\text{O}$, ce qui permet de supposer que la liaison $\text{N}-\text{O}$ du dioxyde d'azote a un caractère au moins partiel de liaison double.

Le modèle du cristal parfait : empilements de sphères rigides

Le programme officiel des filières MPSI et PTSI stipule que : « aucune structure cristalline n'est exigible : les énoncés doivent expliciter la géométrie de la structure cristalline associée à chaque matériau. » Cette précision n'apparaît pas dans le programme de PSI qui est d'ailleurs un peu plus conséquent que celui des filières MPSI et PTSI. Certains concours de la filière MP en particulier ne semblent pas tenir compte de cette spécificité.

À l'état solide, on distingue les cristaux des verres. Les verres présentent à l'échelle microscopique une structure totalement désordonnée dite amorphe ; les cristaux, eux, présentent une structure totalement ordonnée dite cristalline.

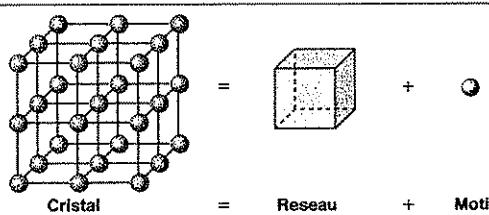
1 Le système cristallin

Dans ce modèle, le cristal est décrit par un arrangement périodique tridimensionnel. Les atomes ou les ions sont assimilés à des sphères dures indéformables.

1.1. Quelques définitions

Décrire une structure cristalline, c'est décrire le réseau et le motif.

Fig. 1



Le réseau est un ensemble infini de points, appelés noeuds, répartis de manière périodique.

Le réseau est une entité géométrique. Les nœuds du réseau se déduisent les uns des autres par des opérations de translation, combinaisons linéaires de trois vecteurs non coplanaires.

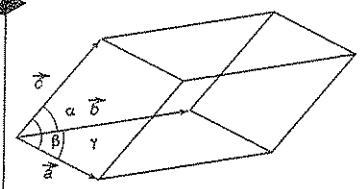
Ces trois vecteurs définissent une structure parallélépipédique appelée maille. Une infinité de mailles sont

possibles pour décrire un même réseau. Par convention, on choisit d'utiliser une maille dans laquelle les nœuds du réseau correspondent aux extrémités des vecteurs et qui rende compte des éléments de symétrie du réseau.

Cette maille est généralement appelée maille conventionnelle.

Le motif est un atome, un ion ou une molécule, voire une macromolécule, qui sera placée sur les nœuds du réseau pour permettre de retrouver le cristal que l'on veut décrire.

Fig. 2



Pour décrire un cristal parfait, il suffit de donner les caractéristiques géométriques de la maille et d'indiquer les motifs à placer aux différents nœuds.

1.2. De la description de la maille au cristal

La description de la maille doit permettre de retrouver certaines caractéristiques du cristal comme sa formule brute et sa masse volumique.

La population d'une maille est le nombre de motif contenu en propre dans la maille. Prenons l'exemple d'une maille cubique faces centrées représentée figure 3.

Remarque
Quand la population est de 1, la maille est qualifiée d'élémentaire.

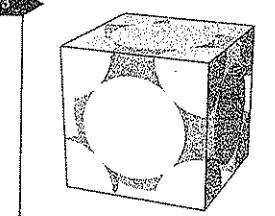
Un motif au sommet d'un cube compte pour $\frac{1}{8}$.

Un motif au centre d'une face compte pour $\frac{1}{2}$.

Un motif au milieu d'une arête compte pour $\frac{1}{4}$.

Pour la maille proposée, le nombre de motif vaut : $\underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{faces}} = 4$.

Fig. 3



Ces résultats se généralisent à toute maille parallélépipédique.

La coordonnée d'un motif au sein d'un réseau cristallin est le nombre de plus proches voisins que possède ce motif.

La compacité C d'une structure cristalline est la fraction de volume réellement occupé par la matière.

$$C = \frac{\text{Volume occupé par les motifs dans une maille}}{\text{Volume de la maille}}$$

La masse volumique ρ du composé étudié peut se calculer à partir de la maille :

$$\rho = \frac{\text{Masse de la maille}}{\text{Volume de la maille}}$$

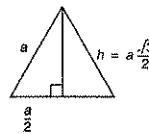
1.3. Quelques rappels indispensables de géométrie

- Soit un triangle équilatéral de côté a , la longueur h de la hauteur du triangle est donnée par $h^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = a^2 \Leftrightarrow h = \frac{\sqrt{3}}{2}a$; le

$S_{\text{triangle}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2$

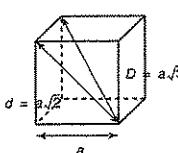
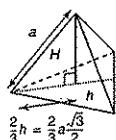
$S_{\text{triangle}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2$

centre de gravité du triangle équilatéral se situe aux deux tiers de la hauteur en partant d'un sommet ; la surface S du triangle est donnée par $S = \frac{ah}{2} \Leftrightarrow S = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2$.



- Soit un losange de côté a , si L et L' sont les longueurs respectives de la petite et de la grande diagonale, la surface du losange est donnée par $S = \frac{LL'}{2}$. Dans le cas particulier où $L = a$, L' correspond à deux fois la hauteur d'un triangle équilatéral de côté a , on a

$$\text{alors } S = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2$$



- Soit un tétraèdre régulier d'arête a , la longueur H de la hauteur du tétraèdre est donnée par : $\left(\frac{2h}{3}\right)^2 + H^2 = a^2 \Leftrightarrow \left(\frac{2\sqrt{3}}{3 \times 2}a\right)^2 + H^2 = a^2$
 $\Leftrightarrow H^2 = a^2 - \frac{1}{3}a^2 \Leftrightarrow H = a\sqrt{\frac{2}{3}}$

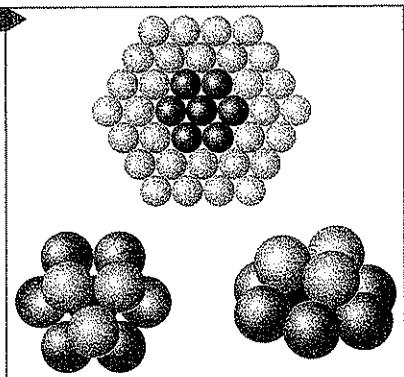
$$\Leftrightarrow H^2 = a^2 - \frac{1}{3}a^2 \Leftrightarrow H = a\sqrt{\frac{2}{3}}$$

- Soit un cube d'arête a , la longueur d de la diagonale d'une face est donnée par $a^2 + a^2 = d^2 \Leftrightarrow d = a\sqrt{2}$; la longueur D de la diagonale du cube est donnée par : $a^2 + (a\sqrt{2})^2 = D^2 \Leftrightarrow D = a\sqrt{3}$.



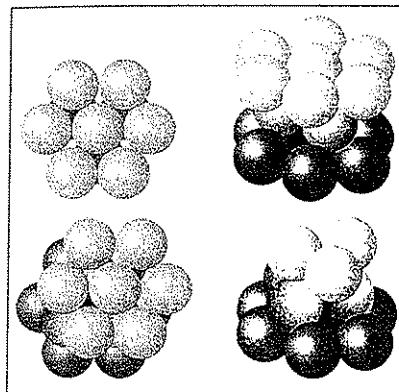
2 Empilements compacts de sphères identiques

Fig. 4



- Considérons des sphères dures indéformables de rayon R . Dans un plan, l'occupation la plus compacte de la surface est d'avoir une sphère entourée par 6 autres sphères tangentes : les centres des sphères tangentes (sphères en bleu foncé) à la sphère centrale (sphère noire) décrivent un hexagone régulier de côté a . On a alors $a = 2R$. Ce plan sert de base à la structure.

- Le deuxième plan, le plan B, identique au premier, plan A, va venir se superposer de façon à laisser le moins d'espace inoccupé. Les centres des sphères du plan B se projettent dans les creux du plan A.



• Pour le troisième plan, deux possibilités sont offertes :
 - Soit on dispose les sphères du troisième plan (sphères en bleu clair) à la verticale de celles du premier plan. On reproduit ainsi le plan de départ, le 4^e plan vient à l'aplomb du second... on a ainsi un empilement de type AB qui correspond à la **structure hexagonale compacte hc.**

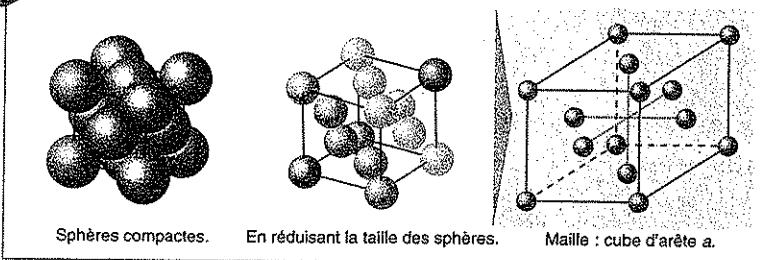
- Soit on dispose les sphères du troisième plan C au-dessus des cavités inoccupées de A, ce qui conduit à 3 plans différents A, B, C et un empilement de type ABC qui correspond à la **structure cubique faces centrées cfc.**

2.1. Arrangements ABC : structure cubique faces centrées (cfc)

2.1.1. Description de la maille

Dans la structure cubique faces centrées, la maille est un cube d'arête a . On retrouve l'empilement des plans suivant la diagonale du cube (fig. 5).

Fig. 5



La maille est un cube d'arête a . Les sphères sont situées sur tous les sommets du cube et tous les centres des faces. Les sphères sont tangentes suivant la diagonale d'une face. Il en découle la relation géométrique fondamentale de la structure cfc : $4R = a\sqrt{2}$.

2.1.2. Caractéristiques de la maille

Population n (nombre de motifs par maille) $n = 4$.

Conseil

Connaitre la maille, l'occupation des noeuds et la tangence entre sphères permet de retrouver l'ensemble des résultats.

$$n = \underbrace{8}_{\text{sommets}} \times \frac{1}{8} + \underbrace{6}_{\text{centres de face}} \times \frac{1}{2} \quad \text{soit } n = 4.$$

chaque sommet est commun à 8 mailles
 chaque centre de face est commun à 2 mailles

Coordinence : la coordinence est de 12.

Dans chacune de ces structures, chaque sphère est au contact de 12 autres :

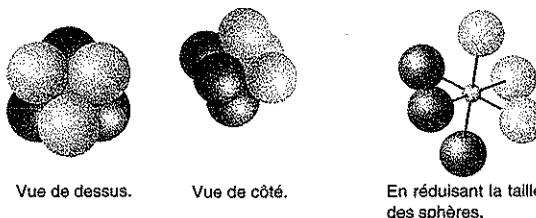
- 6 dans le plan d'empilement ;
- 3 dans le plan au-dessus ;
- 3 dans le plan en dessous.

$$\text{Compacité } C: C = \frac{4V_{\text{sphère}}}{V_{\text{maille}}} ; C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74.$$

2.1.3. Sites cristallographiques

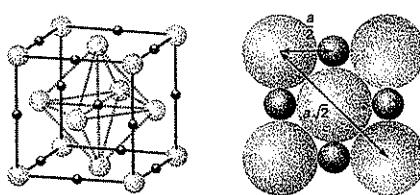
- Sites octaédriques ou sites O : Les sites octaédriques correspondent au volume disponible entre six sphères formant un octaèdre (figure 6).

Fig. 6



Les sites octaédriques sont situés au centre du cube et au milieu des arêtes.

Fig. 7



$$\text{Il y en a: } \underbrace{1}_{\text{centre du cube}} + \underbrace{12}_{\text{milieu des arêtes}} \times \frac{1}{4} = 4.$$

Sans déformer la structure, on peut y placer une sphère de rayon maximal

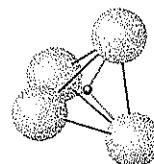
$$r_O = \frac{a - 2R}{2} \Leftrightarrow r_O = (\sqrt{2} - 1)R \\ \approx 0,414R.$$

- Sites tétraédriques ou sites T : Les sites tétraédriques correspondent au volume disponible entre quatre sphères formant un tétraèdre.

Fig. 8



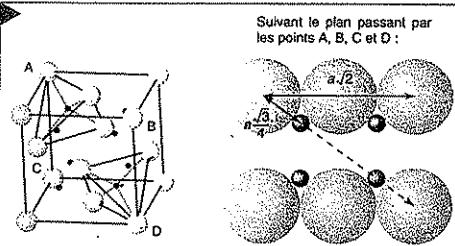
Site tétraédrique dans lequel est placée une sphère de rayon r_T .



En réduisant la taille des sphères.

- Les sites tétraédriques sont situés au centre des cubes d'arête $\frac{a}{2}$.

Fig. 9

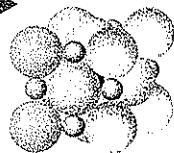


Il y en a : 8.
centre des cubes

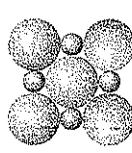
Sans déformer la structure, on peut y placer une sphère de rayon maximal $r_T = \frac{\sqrt{3}}{4} R$
 $\Leftrightarrow r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right) R \approx 0,225 R$.

- En conclusion :

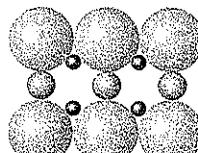
Fig. 10



Localisation des sites cristallographiques dans la maille cubique faces centrées.



Contact des sphères suivant une face du cube. Seuls les sites octaédriques sont visibles.



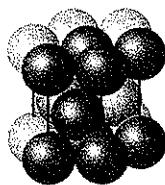
Contact des sphères suivant le plan passant par deux arêtes opposées.

2.2. Arrangements {AB} : structure hexagonale compacte (hc)

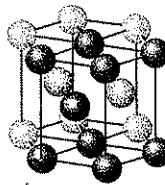
2.2.1. Description de la maille

L'empilement de plans d'hexagone est, cette fois, plus facile à voir. Mais, cette structure de base hexagonale ne peut pas constituer une maille. La maille d'étude est un prisme droit à base losange (fig. 11 et 12).

Fig. 11



Empilement des sphères dures.



En réduisant la taille des sphères.

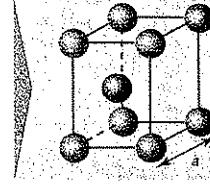
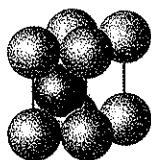
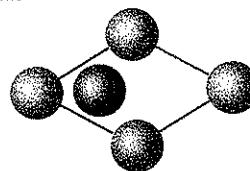
Maille : prisme droit de hauteur c à base losange de côté a .

Fig. 12

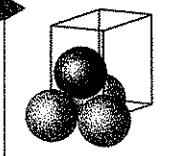


Maille d'étude.



Maille d'étude vue de dessus en réduisant la taille des sphères.

Fig. 13



Les sphères sont tangentes suivant le côté du losange, on en déduit que $2R = a$. Trois sphères du plan de cote 0 et celle du plan de cote $\frac{c}{2}$ sont tangentes formant ainsi un tétraèdre régulier de hauteur $\frac{c}{2}$ et de côté a . Soit H la hauteur du tétraèdre régulier, il vient

$$\frac{c}{2} = H \text{ d'où } c = 2H. \text{ Dans le § 1.3., il a été établi que } H = a\sqrt{\frac{2}{3}}. \text{ On en déduit } c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}.$$

La maille est un prisme droit de hauteur c et à base losange de côté a . Les sphères sont situées sur tous les sommets du parallélépipède et au centre d'un des deux triangles équilatéraux situés à $\frac{c}{2}$. Dans chaque plan de base, les quatre sphères sont tangentes et trois d'entre elles sont tangentes à la sphère du plan de cote $\frac{c}{2}$.

Il en découle les relations géométriques fondamentales de la structure hc : $2R = a$

$$\text{et } \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = \sqrt{\frac{8}{3}}.$$

2.2.2. Caractéristiques de la maille

Population n (nombre de motifs par maille) : $n = 2$.

Remarque
La coordinence et la compacité sont identiques dans les structures hexagonales compactes et cubiques faces centrées.

$$n = \underbrace{8}_{\text{nombre de sommet}} \times \frac{1}{8} + \underbrace{1}_{\text{chaque sommet est commun à 8 mailles}} \times \underbrace{\frac{1}{2}}_{\text{atome dans le plan de cote } \frac{c}{2}} \quad \text{soit } n = 2.$$

Coordinence : la coordinence est de 12.

Dans chacune de ces structures, chaque sphère est au contact de 12 autres :
6 dans le plan d'empilement ;
3 dans le plan au-dessus ;
3 dans le plan en dessous.

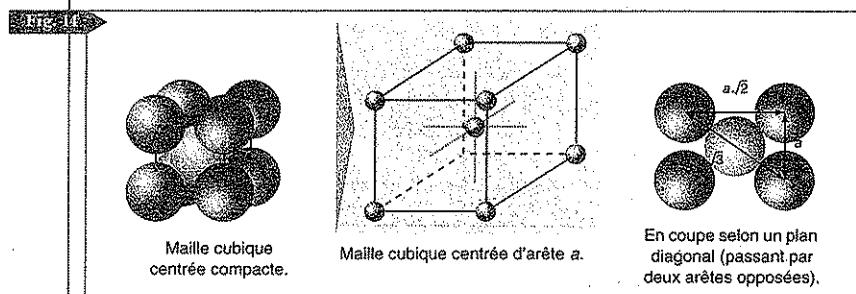
$$\text{Compacité } C: C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74.$$

Remarque : Il existe dans la structure hexagonale compacte des sites octaédriques et tétraédriques. Ils ont les mêmes dimensions que ceux de la structure cubique faces centrées.

3 Empilement non compact de sphères identiques : structure cubique centrée (cc)

3.1. Description de la maille

La maille est une maille cubique centrée (cc).



La maille est un cube d'arête a . Les sphères sont situées sur tous les sommets du cube et au centre du cube. Les sphères sont tangentes suivant la diagonale du cube. Il en découle la relation géométrique fondamentale de la structure cc : $4R = a\sqrt{3}$.

3.2. Caractéristiques de la maille

Population n (nombre de motifs par maille) : $n = 2$.

Attention

Dans certains énoncés, il y a parfois confusion entre maille élémentaire, maille d'étude, maille conventionnelle. Pour les structures étudiées par la suite, les mailles seront celles que nous venons de présenter.

$$n = \underbrace{8}_{\text{sommets}} \times \underbrace{\frac{1}{8}}_{\substack{\text{chaque sommet} \\ \text{est commun} \\ \text{à 8 mailles}}} + \underbrace{1}_{\text{centre du cube}}$$

soit $n = 2$

Coordinence : La coordinence est de 8.

Dans chacune de ces structures, chaque sphère est au contact de 8 autres : la sphère du centre appartient à un plan d'empilement, elle est tangente à quatre sphères dans le plan du dessus et quatre dans le plan du dessous.

$$\text{Compacité } C : C = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} \approx 0,68.$$

Cette compacité est, bien sûr, plus faible que celle d'une structure cfc ou hc.

Avant la colle

Tester ses connaissances

➤ Corrigés p. 253

On prendra pour le nombre d'Avogadro N_A , la valeur $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹.

La description des structures entre parenthèses doit être connue pour la filière PCSI-PSI.

- 1 Dans une structure cfc (**MPSI** **PTSI**) : maille cubique avec occupation des sommets et du centre des faces), les sphères dures sont tangentes suivant l'arête du cube.

a. Vrai. b. Faux.

- 2 Dans une structure cfc (**MPSI** **PTSI**) : maille cubique avec occupation des sommets et du centre des faces), le centre du cube est un site octaédrique.

a. Vrai. b. Faux.

- 3 Dans une structure hc (**MPSI** **PTSI**) : la maille est un prisme droit de hauteur c et à base losange de côté a . Tous les sommets du parallélépipède et le centre d'un des deux

triangles équilatéraux situés à $\frac{c}{2}$ sont occupés),

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}.$$

- 4 Les structures cfc (**MPSI** **PTSI**) : maille cubique avec occupation des sommets et du centre des faces) et hc (**MPSI** **PTSI**) : la maille est un prisme droit de hauteur c et à base losange de côté a . Tous les sommets du parallélépipède et le centre d'un des deux triangles équilatéraux situés à $\frac{c}{2}$ sont occupés) ont des compacités différentes.

a. Vrai. b. Faux.

- 5 Dans une structure cc (**MPSI** **PTSI**) : maille cubique avec occupation des sommets et du centre du cube), la coordinence est 8.

a. Vrai. b. Faux.

- 6 Dans une structure cc (**MPSI** **PTSI**) : maille cubique avec occupation des som-

mets et du centre du cube), les sphères rigides sont tangentes suivant l'arête du cube.

- a. Vrai. b. Faux.

7 Dans une structure compacte, un site tétraédrique est plus gros qu'un site octaédrique.

- a. Vrai. b. Faux.

8 Calculer la valeur du rapport $\frac{c}{a}$ dans une structure hc.

Calculer la compacité :

1. d'une structure cfc (**(MPSI)** **(PTSI)** : maille cubique avec occupation des sommets et du centre des faces).

2. d'une structure hc (**(MPSI)** **(PTSI)** : la maille est un prisme droit de hauteur c et à base losange de côté a . Tous les sommets du parallélépipède et le centre d'un des deux triangles équilatéraux situés à $\frac{c}{2}$ sont occupés).

3. d'une structure cc (**(MPSI)** **(PTSI)** : maille cubique avec occupation des sommets et du centre du cube).

9 Calculer la compacité :

1. d'une structure cfc (**(MPSI)** **(PTSI)** : maille cubique avec occupation des sommets et du centre des faces).

2. d'une structure hc (**(MPSI)** **(PTSI)** : la maille est un prisme droit de hauteur c et à base losange de côté a . Tous les sommets du parallélépipède et le centre d'un des deux triangles équilatéraux situés à $\frac{c}{2}$ sont occupés).

3. d'une structure cc (**(MPSI)** **(PTSI)** : maille cubique avec occupation des sommets et du centre du cube).

10 Dans une structure cfc (**(MPSI)** **(PTSI)** : maille cubique avec occupation des sommets et du centre des faces), localiser, dénombrer et établir la dimension :

1. des sites octaédriques.
2. des sites tétraédriques.

Savoir appliquer le cours

> Corrigés p. 254

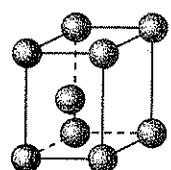
1 La maille de la perovskite de formule $\text{Ca}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ est cubique.

Tous les sommets du cube sont occupés par des ions calcium (Ca^{2+}), le centre du cube par un cation titane et tous les milieux des arêtes par des anions O^{2-} .

1. Quelle est la formule de la perovskite ?
2. Quel est le degré d'oxydation du titane ?
3. Aurait-on la même formule avec O^{2-} au centre des faces ?

2 La maille du zinc est représentée ci-contre. Il s'agit d'un prisme droit à base losange

$(a = b = 266 \text{ pm}$
 $\text{et } c = 495 \text{ pm ;}$
 $\alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ)$.



1. S'agit-il d'une structure compacte ?
2. Calculer la masse volumique du zinc ($M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

3 L'iridium a une structure cubique faces centrées

(MPSI) **(PTSI)** : maille cubique avec occupation des sommets et du centre des faces). Sa

masse volumique est de $22,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, sa masse molaire est de $192,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calculer le rayon de l'atome d'iridium assimilé à une sphère dure indéformable.
2. Calculer la dimension des sites octaédriques et tétraédriques.

4 Le fer (α) cristallise dans une structure cubique centrée (MPSI PTSI) :

maille cubique avec occupation des sommets et du centre du cube). La masse molaire du fer vaut $55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la densité du fer $7,93$. Quelle est la valeur du rayon de l'atome de fer assimilé à une sphère dure indéformable ?

1 – L'alliage Au–Cu

L'alliage Cu_xAu_y est décrit par la maille suivante : les atomes de cuivre se situent aux sommets d'un parallélépipède rectangle et au centre de deux faces opposées et les atomes d'or sont au centre des autres faces ?

- 1 Quelle est la formule de cet alliage.
- 2 Exprimer la fraction massique de l'or en carat (1 carat = $\left(\frac{1}{24}\right)^e$ de la masse totale ; $M_{\text{Cu}} = 63,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Au}} = 197,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- 3 Quelle est la masse volumique de cet alliage sachant que les arêtes de la maille valent : $a = b = 360 \text{ pm}$ et $c = 390 \text{ pm}$?

résolution méthodique

➤ 1

Les motifs qui ne sont pas totalement inclus dans la maille sont partagés avec les mailles voisines. Un motif au sommet d'un parallélépipède est commun à 8 mailles, celui situé sur une face est commun à 2 mailles.

$$\text{Nombre d'atomes de cuivre par maille : } \underbrace{\frac{8}{\text{sommets}}} + \underbrace{\frac{2}{\text{faces}}} = 2.$$

commun à 8 mailles commun à 2 mailles

$$\text{Nombre d'atomes d'or par maille : } \underbrace{\frac{4}{\text{faces}}} + \underbrace{\frac{1}{\text{faces}}} = 2.$$

commun à 2 mailles

L'alliage a pour formule $\boxed{\text{CuAu}}$. Il y a deux entités AuCu par maille.

➤ 2

La fraction massique de l'or est le rapport de la masse d'or contenue dans la maille sur la masse totale de la maille.

En général, on désigne les fractions massiques avec la lettre grecque ω .

$$\omega_{\text{Au}} = \frac{2\left(\frac{M_{\text{Au}}}{N_A}\right)}{2\left(\frac{M_{\text{Au}}}{N_A}\right) + 2\left(\frac{M_{\text{Cu}}}{N_A}\right)}$$

où N_A représente le nombre d'Avogadro.

Il vient :

$$\omega_{\text{Au}} = \frac{2M_{\text{Au}}}{2M_{\text{Au}} + 2M_{\text{Cu}}} = \frac{M_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}} + M_{\text{Cu}}}.$$

A.N. : $\omega_{\text{Au}} = \frac{197,0}{197,0 + 63,6} \approx 0,756$ soit, puisque $\omega_{\text{Au}} = 1$ correspond à 24 carats,
 $\frac{0,756}{(\frac{1}{24})} \approx 18$ carats.

L'alliage étudié fait 18 carats.

3

La masse volumique ρ peut se calculer en faisant le rapport de la masse de la maille par le volume de la maille.

$$\rho = \frac{2\left(\frac{M_{\text{Au}}}{N_A}\right) + 2\left(\frac{M_{\text{Cu}}}{N_A}\right)}{abc} \Leftrightarrow \rho = \frac{2M_{\text{Au}} + 2M_{\text{Cu}}}{a^2 c N_A}.$$

Attention aux unités : la masse devra être exprimée en kg et les longueurs en m pour obtenir une masse volumique en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

A.N. : $\rho_{\text{Au}} = \frac{2 \times 197,0 \cdot 10^{-3} + 2 \times 63,6 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (360 \cdot 10^{-12})^2 \times 390 \cdot 10^{-12}} ; \quad \rho_{\text{Au}} = 17,1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Vérifier la cohérence du résultat, la masse volumique de l'eau est de $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, la densité de l'or serait de 17,1 : l'alliage est plus dense que l'eau.

en conclusion

- La population d'une maille correspond au nombre de motifs appartenant en propre à la maille, un facteur multiplicatif permet de traduire le partage d'un motif entre plusieurs mailles.
- Faire très attention aux unités dans les calculs de masse volumique.
- Toujours s'interroger sur la cohérence du résultat numérique trouvé.

2 – Le borure de zirconium

Dans le borure de zirconium, les atomes sont organisés suivant une alternance de plans compacts d'atomes de zirconium où la figure de base est un triangle équilatéral (figure 1) et de plans d'atomes de bore où les atomes en contact avec trois autres atomes forment des hexagones réguliers (figure 2). Les atomes sont assimilées à des sphères dures indéformables. Les rayons des atomes de zirconium et de bore que l'on notera R_{Zr} et R_{B} , permettent l'empilement représenté figure 3 où chaque atome de bore se trouve au contact de trois atomes de zirconium du plan inférieur et trois atomes de zirconium du plan supérieur, et tangent à trois atomes de bore dans son plan.

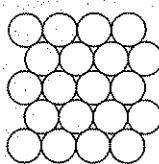


Figure 1 : plans formés par les atomes de zirconium

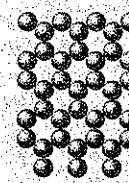


Figure 2 : plans formés par les atomes de bore

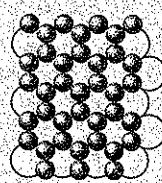


Figure 3 : positions relatives des plans d'atomes de zirconium et des plans d'atomes de bore

On donne : $M(\text{Zr}) = 91,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{B}) = 10,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 Représenter la maille de borure de zirconium (on prendra comme maille un prisme droit à base losange ; on appellera a le côté du losange et c la hauteur du prisme).
- 2 Déterminer la formule du borure de zirconium.
- 3 Quelle relation existe-t-il entre R_{Zr} et R_{B} ? En déduire une relation entre a et c .
- 4 La masse volumique de ce solide vaut $\rho = 5,60 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer l'arête a de la maille.
- 5 Déterminer la compacité de cette structure.

résolution méthodique

» 1

Pour dessiner la maille, il faut localiser les centres des sphères modélisant les atomes.

La figure de base est ici donnée par l'énoncé, il s'agit du prisme droit à base losange comme pour la structure hexagonale compacte.

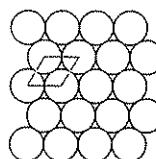


Figure 1 : plans formés par les atomes de zirconium

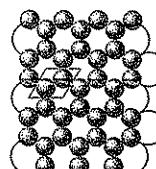
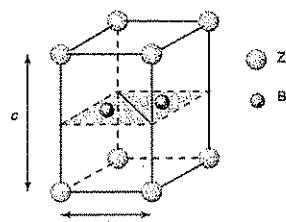


Figure 3 : Positions relatives des plans d'atomes de zirconium et des plans d'atomes de bore

Désignons par A le plan des atomes de zirconium et par B celui des atomes de bore. Sur la figure 1, on peut matérialiser un losange qui est la base de la maille. Ce losange est construit à partir du centre de quatre atomes de zirconium de ce plan d'empilement et formant deux triangles équilatéraux.

On reporte ce losange sur la figure 3. On constate que deux atomes de bore du plan *B* et deux seulement sont inclus dans la maille. Le centre de chaque atome de bore se situe à la verticale du centre de gravité d'un triangle équilatéral d'atomes de zirconium.

On peut alors établir la maille ci-contre :



➤ 2 Nombre d'atomes de zirconium par maille : $\underbrace{8}_{\text{sommets}} \times \underbrace{\frac{1}{8}}_{\substack{\text{commun} \\ \text{à 8 mailles}}} = 1.$

Nombre d'atomes de bore par maille : $\underbrace{2}_{\substack{\text{inclus dans} \\ \text{la maille}}}.$

La formule du borure de zirconium est $\boxed{\text{ZrB}_2}$

➤ 3

On commence par traduire la tangence entre les atomes dans un même plan. Cette tangence fournit une relation entre la distance entre deux noeuds de la maille et le rayon des sphères modélisant les atomes.

Dans le plan *A*, les atomes sont tangents entre eux : $a = 2R_{\text{Zr}}$ relation (1)

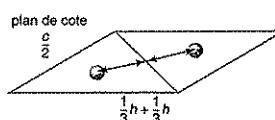
La hauteur *h* d'un triangle équilatéral de côté *a* se retrouve à l'aide de la formule de Pythagore :

$$h^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = a^2 \Leftrightarrow h = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Le centre de gravité d'un triangle équilatéral est situé au $\frac{2}{3}$ de la hauteur.

Dans le plan *B*, les atomes de bore sont tangents entre eux :

$$R_B = \frac{1}{3}h \Leftrightarrow R_B = \frac{1}{3}a \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{a}{2\sqrt{3}} \quad \text{relation (2).}$$

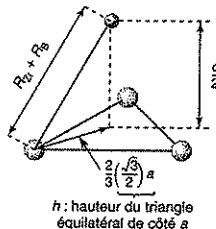


En combinant (1) et (2) $\begin{cases} R_B = \frac{a}{2\sqrt{3}} \\ a = 2R_{\text{Zr}} \end{cases} \Rightarrow R_B = \frac{R_{\text{Zr}}}{\sqrt{3}} \Leftrightarrow R_{\text{Zr}} = R_B\sqrt{3}$

Pour obtenir une relation avec la hauteur *c* du prisme, il faut traduire la tangence entre les atomes du plan *A* et ceux du plan *B*.

Avant de commencer les exercices

Les atomes de bore du plan B sont au contact des atomes de zirconium du plan A . Plaçons-nous dans le triangle formé par le centre d'un atome de bore du plan B , le projeté de cet atome de bore sur le plan A qui se situe donc au centre d'un triangle équilatéral, de côté a , formé par trois atomes de zirconium du plan A et un des sommets de ce triangle.



Les atomes de bore et de zirconium sont tangents suivant l'hypoténuse de ce triangle :

$$\left(\frac{2}{3}a\sqrt{3}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2 = (R_{Zr} + R_B)^2 \Leftrightarrow \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2 = (R_{Zr} + R_B)^2 \quad \text{relation (3)}$$

$$\text{Or, } \begin{cases} R_B = \frac{a}{2\sqrt{3}} \\ R_{Zr} = \frac{a}{2} \end{cases}$$

En remplaçant dans la relation (3), il vient :

$$\begin{aligned} \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2 &= \left(\frac{a}{2} + \frac{a}{2\sqrt{3}}\right)^2 \Leftrightarrow \left(\frac{c}{2}\right)^2 = \left(\frac{a}{2} + \frac{a}{2\sqrt{3}}\right)^2 - \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 \\ &\Leftrightarrow \left(\frac{c}{2}\right)^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2 \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^2 \\ &\Leftrightarrow c^2 = a^2 \left(1 + \frac{2}{\sqrt{3}} + \frac{1}{3} - \frac{4}{3}\right) \Leftrightarrow c^2 = a^2 \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right). \end{aligned}$$

Finalement, $c = a \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}}$

4

La masse volumique permet d'accéder au volume de la maille et le volume de la maille permet d'accéder à l'arête a demandée.

Le volume du prisme est donné par la surface de sa base multipliée par sa hauteur c .

La surface d'un losange de côté a vaut $\frac{\sqrt{3}}{2}a^2$. Cela correspond à deux fois la surface d'un triangle équilatéral de côté a .

$$\text{Le volume du prisme est } V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2\sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}}a = \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2}}a^3.$$

$$\text{Or, } \rho = \frac{\left(\frac{M_{Zr}}{N_A}\right) + 2\left(\frac{M_B}{N_A}\right)}{V} \Leftrightarrow \rho = \frac{M_{Zr} + 2M_B}{N_A\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2}}a^3}. \text{ Il vient donc } a = \sqrt[3]{\frac{M_{Zr} + 2M_B}{N_A\rho\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2}}}}.$$

$$\text{A.N. : } a = \sqrt[3]{\frac{91,2 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10,8 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2}} 5,6 \cdot 10^{-3}}} \approx 330 \cdot 10^{-12} \text{ m ; } a = 330 \text{ pm.}$$

Si on oublie de mettre la masse molaire en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, l'application numérique conduit à une valeur de l'arête a de 33 pm. Afin de vérifier la cohérence des résultats, on peut se souvenir qu'un rayon atomique est de l'ordre de la centaine de pm tandis que a est de l'ordre de quelques centaines de pm.

» 5

La compacité C d'une structure est le rapport du volume occupé par les atomes contenus dans une maille au volume total de la maille.

Les atomes sont assimilés à des sphères dures indéformables.

Le volume d'une sphère de rayon R vaut $\frac{4}{3}\pi R^3$.

$$C = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi R_{\text{Zr}}^3\right) + 2\left(\frac{4}{3}\pi R_{\text{B}}^3\right)}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c} = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi R_{\text{Zr}}^3\right) + 2\left(\frac{4}{3}\pi R_{\text{B}}^3\right)}{\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2}a^3}}. \text{ Or, } \begin{cases} R_{\text{B}} = \frac{a}{2\sqrt{3}} \\ R_{\text{Zr}} = \frac{a}{2} \end{cases}$$

$$\text{Il vient, } C = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\left(\frac{a}{2}\right)^3 + 2\left(\frac{a}{2\sqrt{3}}\right)^3\right)}{\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2}a^3}} = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{1}{8} + \frac{2}{8 \times 3\sqrt{3}}\right)}{\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2}}} \Leftrightarrow C = \frac{\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3\sqrt{3}}\right)\pi}{3\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2}}};$$

A.N. : $C = 77,9\%$.

La structure est très compacte. La compacité est supérieure à celle d'une structure compacte de sphères identiques qui, elle, vaut environ 74 %.

en conclusion

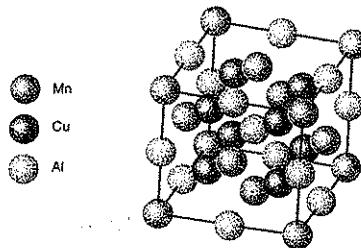
- Les relations géométriques fondamentales sont données par la tangence des motifs au sein d'un même plan d'empilement mais aussi entre deux plans d'empilements adjacents.
- Les exercices peuvent être parfois un peu calculatoires, il faut aborder les calculs avec soin et rigueur.

1

5 min

Étude d'un alliage

> Corrigé p. 255



Quelle est la formule de l'alliage $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Mn}_z$ ci-dessus sachant que l'on trouve :

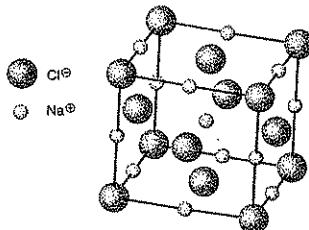
Mn aux sommets du cube et au centre des faces ;
Al au milieu des arêtes et au centre du cube ;
Cu au centre des 8 petits cubes inscrits dans le grand cube de Mn.

2

5 min

> Corrigé p. 255

Chlorure de sodium



La maille du chlorure de sodium est représentée ci-avant. La densité de NaCl vaut 2,16. Que vaut l'arête du cube ?

On donne : $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
et $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3

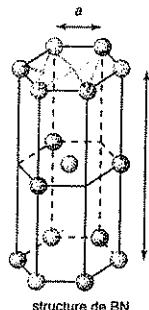
10 min

> Corrigé p. 256

Le borure d'azote BN

Dans le borure d'azote de formule BN, les atomes de bore et d'azote sont en alternance stricte. La struc-

ture est donnée ci-dessous. La longueur de la liaison BN est égale à $a = 145 \text{ pm}$ et la distance entre deux plans successifs est égale à $\frac{c}{2} = 334 \text{ pm}$.



1. Quelle est la population en atome de bore et en atome d'azote de la structure représentée ?
2. Exprimer le volume de ce prisme en fonction de a et de c .
3. Déterminer la masse volumique de cette variété allotropique du borure d'azote.
On donne : $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
et $M(\text{B}) = 10,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4

20 min

> Corrigé p. 256

Alliage de titane (d'après banque PT)

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule brute $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$. Dans cet alliage, le titane présente une structure cubique faces centrées dont les sites cristallographiques sont occupés par les atomes d'aluminium et de nickel. Les atomes de titane occupent les sommets et le centre des faces d'un cube d'arête a . Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques de la maille et ceux de nickel la totalité des sites tétraédriques.

1. Représenter en perspective la maille de cet alliage.
2. Déterminer la formule de l'alliage.
3. Calculer la taille des sites octaédriques et celles des sites tétraédriques ; conclusion. Une inversion de l'occupation des sites est-elle possible ?
En fait, le paramètre de la maille de cet alliage vaut $a = 0,589 \text{ nm}$.

4. Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.

5. Comparer les valeurs trouvées précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant (ρ (acier) = $7\ 800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $C = 0,70$). À qualités mécaniques équivalentes, quel est l'intérêt de cet alliage ?

On donne :

Atome	Tl	Al	Ni
Rayon atomique (nm)	0,147	0,143	0,124
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	47,9	27,0	58,7

5  30 min

Corrigé p. 257

Modélisation de l'oxydation d'une plaque de nickel (d'après E3A)

Le nickel possède une structure compacte cubique faces centrées, de paramètre a . On donne : le rayon métallique du nickel $R(\text{Ni}) = 124 \text{ pm}$ et $a(\text{Ni}) = 352 \text{ pm}$.

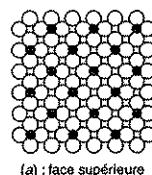
1. Dessiner (en perspective ou en projection dans un plan de base) la maille de nickel et préciser le nombre de motifs par maille.

2. Déterminer la coordinnance ainsi que la compacité de cette structure (dans le cadre d'un modèle simplifié de sphères rigides indéformables).

3. Les valeurs du paramètre de maille et du rayon métallique de l'atome de nickel sont-elles compatibles avec la structure proposée ?

Les atomes d'oxygène adsorbés à la surface du métal réalisent, dans les tous premiers instants du phénomène, des arrangements plus ou moins ordonnés, formés de mailles bidimensionnelles dites de coïncidence.

Ni ○ O_{ad} ●



La figure représentée à partir de clichés de diffraction des électrons lents (L.E.E.D.), décrit la toute première phase d'adsorption du dioxygène sur un plan appelé (001) du nickel, qui correspond simplement à la face supérieure ou plan (XY) de la maille cubique.

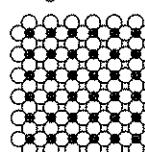
4. Dessiner une maille élémentaire du réseau bidimensionnel formé par les seuls atomes d'oxygène adsorbés (notés O_{ad}).

5. Préciser la forme de cette maille de coïncidence : déterminer son paramètre de maille a_1 en fonction de a , puis calculer sa valeur.

6. Donner les coordonnées du site occupé par O_{ad} vis-à-vis de Ni et de O_{ad}.

7. Évaluer le taux de recouvrement τ_1 dans les premiers instants. Le taux de recouvrement τ du métal par les atomes d'oxygène adsorbés est défini par $\tau = \frac{[\text{O}_{\text{ad}}]}{[s_{\text{O}}]}$ où [O_{ad}] représente le nombre d'atome d'oxygène adsorbé par unité de surface et [s_O] le nombre total de site actif par unité de surface.

Ni ○ O_{ad} ●



Dans un stade ultérieur de l'adsorption, une nouvelle structure bidimensionnelle se forme. La figure ci-contre reproduit les résultats obtenus par la même technique de diffraction et pour le même plan (001).

8. Dessiner la nouvelle maille de coïncidence : cette maille est-elle élémentaire ?

9. Évaluer le taux de recouvrement τ_2 correspondant : comparer avec l'étape précédente.

(b) : vue de profil

La figure ci-contre montre une coupe de la maille cubique par un plan vertical (YZ) passant par O_{ad} et deux atomes Ni.

10. Évaluer la distance séparant les centres de deux atomes de nickel en contact avec O_{ad}, puis la longueur de la liaison Ni—O_{ad} sachant que les plans horizontaux passant par Ni ou par O_{ad} sont séparés d'une distance $d = 135 \text{ pm}$.

Après adsorption chimique du dioxygène sur le substrat et germination de l'oxyde, puis croissance latérale des germes, la surface du métal se recouvre uniformément d'une couche d'oxyde. Le comportement de ce film d'oxyde par rapport au substrat métallique se caractérise à l'aide d'un coefficient Δ appelé rapport de Pilling-Bedworth, défini comme le rapport du volume molaire de l'oxyde formé à celui du métal consommé.

11. Exprimer ce rapport Δ en fonction de $M(\text{Ox})$ et $M(\text{M})$, les masses molaires respectives

de l'oxyde et du métal, et de leurs masses volumiques notées $\rho(\text{Ox})$ et $\rho(\text{M})$.

Pilling et Bedworth ont montré que ce rapport Δ doit se situer entre 1 et 2,4 pour assurer une croissance régulière de l'oxyde sur le métal ainsi qu'une parfaite adhésion sur le substrat.

12. Calculer, à l'aide des données fournies à la fin de l'énoncé, le rapport Δ pour les métaux suivants : magnésium (Mg), nickel (Ni) et niobium (Nb).

13. Pour lequel de ces trois métaux, l'oxyde correspondant recouvre-t-il le plus efficacement la surface métallique ?

Données :

$$M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Nb}) = 92,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

	MgO	Nb ₂ O ₅	NiO
ρ en kg · m ⁻³	3 580	4 470	6 670
	Mg	Nb	Ni
ρ en kg · m ⁻³	1 740	8 570	8 900

Tester ses connaissances

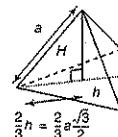
- 1** Réponse b. La tangence se fait suivant la diagonale d'une face du cube.
- 2** Réponse a. Les autres sites octaédriques de la maille sont situés au milieu des arêtes du cube.
- 3** Réponse a. Cette relation résulte de l'empilement des plans successifs. C'est la garantie que la structure hexagonale étudiée est bien une structure compacte.
- 4** Réponse b. Les structures cfc et hc ne diffèrent que par l'empilement du troisième plan qui est identique au premier dans le cas d'une structure hexagonale compacte et décalé par rapport au premier dans une structure cubique faces centrées. La compacité est la même et vaut environ 74 %.
- 5** Réponse b. La coordonnée de 12 est obtenue pour les empilements compacts de sphères identiques. La construction de ces empilements est gouvernée par une occupation maximale de l'espace en imposant d'empilement et entre deux plans consécutifs. La valeur 12 est maximale.
- 6** Réponse b. Les sphères rigides sont tangentées suivant la diagonale du cube.
- 7** Réponse b. Prenons par exemple une maille cubique faces centrées. Le centre du cube d'arête a est un site octaédrique et le centre d'un cube d'arête $\frac{a}{2}$ est un site tétraédrique. Il y a plus de place au centre du cube d'arête a qu'au centre du cube d'arête $\frac{a}{2}$.
- 8** Pour calculer ce rapport, il faut traduire la tangence des sphères entre les plans de cote 0 et $\frac{c}{2}$. Trois sphères du plan de cote 0 et celle du plan de cote $\frac{c}{2}$ sont tangentées formant ainsi un tétraèdre régulier de hauteur $\frac{c}{2}$ et de côté a .

La hauteur H d'un tétraèdre régulier est accessible à l'aide de la relation de Pythagore :

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

hauteur triangle équilatéral $\frac{1}{4}$

$$\Leftrightarrow H^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}} \right)^2 = a^2.$$



On en déduit $c = 2a \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$

- 9** 1. Dans une structure cubique faces centrées, il y a 4 motifs par maille soit 4 sphères de rayon R

$$4 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)$$

Si a désigne l'arête du cube, on a $C = \frac{4 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{a^3}$. La relation géométrique fondamentale de cette structure est donnée par la tangence des sphères suivant la diagonale d'une face du cube d'arête a : $4R = a\sqrt{2}$. Il vient :

$$C = \frac{4 \left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3 \right)}{a^3} = \frac{\frac{\sqrt{2}}{6} \pi a^3}{a^3} \Leftrightarrow C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

2. Pour la structure hexagonale compacte, on considère un prisme droit à base losange, il y a 2 motifs par maille soit 2 sphères de rayon R .

Si a désigne l'arête du losange et c la hauteur du prisme, le volume de la maille est $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$. On a

$$alors C = \frac{2 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c}. Les relations géométriques fon-$$

damentales de cette maille sont la tangence des sphères dans un même plan, ce qui conduit à $2R = a$, et la tangence des sphères entre les plans de cote 0 et $\frac{c}{2}$, ce qui conduit à $c = 2a \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$.

En utilisant ces deux relations dans l'expression de C ,

$$il vient C = \frac{2 \left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2} \right)^3 \right)}{\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 2a \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}} \Leftrightarrow C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$. On ne retrouve le même résultat que pour la structure cfc.

3. Dans une structure cubique centrée, il y a 2 motifs par maille soit 2 sphères de rayon R

$$\text{Si } a \text{ désigne l'arête du cube, on a } C = \frac{2\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)}{a^3}.$$

La relation géométrique fondamentale de cette structure est donnée par la tangence des sphères suivant la diagonale du cube d'arête a : $4R = a\sqrt{3}$. Il vient :

$$C = \frac{2\left(\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3\right)}{a^3} = \frac{\frac{\sqrt{3}}{8}\pi a^3}{a^3} \Leftrightarrow C = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 0,68$$

La structure cubique centrée est moins compacte que les précédentes.

10. 1. Dans la structure cubique faces centrées, les sites octaédriques sont situés au centre du cube et au milieu des arêtes. Il y en a : $\underbrace{1}_{\substack{\text{centre} \\ \text{du cube}}} + \underbrace{12 \times \frac{1}{4}}_{\substack{\text{milieux} \\ \text{des arêtes}}} = 4$.

Sans déformer la structure, on peut y placer une sphère de rayon maximal r_O . Ce rayon est tel que $2R + 2r_O = a$ (tangence suivant une arête). Or, dans

la structure cfc, il y a tangence des sphères suivant la diagonale d'une face du cube, $4R = a\sqrt{2}$. En combinant ces deux relations, il vient :

$$2R + 2r_O = 2\sqrt{2}R \Leftrightarrow r_O = \sqrt{2}R - R$$

$$\Leftrightarrow r_O = (\sqrt{2}-1)R \approx 0,414R.$$

2. Dans la structure cubique faces centrées, les sites tétraédriques sont situés au centre des cubes d'arête $\frac{a}{2}$. Il y en a : $\underbrace{8}_{\substack{\text{centre} \\ \text{des cubes}}}$. Sans déformer la structure, on peut

y placer une sphère de rayon maximal r_T . Ce rayon est tel que $R + r_T = \frac{1}{2}\sqrt{3}\frac{a}{2}$ (tangence suivant la demi-diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$).

Or, dans la structure cfc, il y a tangence des sphères suivant la diagonale d'une face du cube, $4R = a\sqrt{2}$. En combinant ces deux relations, il vient

$$R + r_T = \frac{1}{2}\sqrt{3}\frac{2\sqrt{2}R}{2} \Leftrightarrow r_T = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}R - R$$

$$\Leftrightarrow r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right)R \approx 0,225R.$$

Savoir appliquer le cours

1. Les ions calcium occupent tous les sommets du cube et chaque sommet du cube est commun à huit mailles, il y a donc $\underbrace{8}_{\substack{\text{sommets} \\ \text{du cube}}} \times \frac{1}{8} = 1$ ion calcium par maille.

Le cation titane est au centre du cube, il appartient en propre à la maille et compte pour 1.

Les anions O^{2-} occupent tous les milieux des arêtes et chaque arête est commune à quatre mailles, il y a donc $\underbrace{12 \times \frac{1}{4}}_{\substack{\text{milieux} \\ \text{des arêtes}}} = 3$ ions O^{2-} par maille.

La structure de la perovskite est $CaTiO_3$.

2. Le cristal est électriquement neutre. Les trois ions O^{2-} apportent six charges négatives, l'ion calcium Ca^{2+} deux charges positives, le titane doit donc apporter quatre charges positives.

Dans la perovskite, le titane est au degré d'oxydation +IV.

3. Si les ions O^{2-} occupent le centre des faces, leur population est inchangée. En effet, le centre des faces est commun à deux mailles, il y a donc $\underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\substack{\text{centre} \\ \text{des faces}}} = 3$ ions O^{2-} par maille. La formule est inchangée.

2. 1. La maille présentée est un prisme droit à base losange. Pour savoir s'il s'agit d'une structure compacte, il faut calculer la valeur du rapport $\frac{c}{a}$. Pour cette structure, $\frac{c}{a} = \frac{495}{266} \approx 1,86$. Pour une structure compacte, le rapport $\frac{c}{a} = \sqrt[3]{\frac{8}{3}} \approx 1,63$.

La structure étudiée n'est pas une structure compacte.

2. Dans le prisme droit à base losange, il y a deux motifs ($n = \underbrace{8}_{\substack{\text{nombre} \\ \text{de sommets}}} \times \underbrace{\frac{1}{8}}_{\substack{\text{atome dans le} \\ \text{plan de côte } \frac{c}{2}}} + 1 = 2$).

Le volume du prisme droit à base losange est le produit de la surface de sa base par la hauteur c du prisme. La surface d'un losange d'arête a est $\frac{\sqrt{3}}{2}a^2$. La masse volumique du zinc est donnée par :

$$\rho = \frac{2\left(\frac{M_{Zn}}{N_A}\right)}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c} = \frac{4M_{Zn}}{N_A \cdot \sqrt{3}a^2c}$$

A.N. :

$$\rho = \frac{4 \times 65,4 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot \sqrt{3} \times (266 \cdot 10^{-12})^2 \cdot 495 \cdot 10^{-12}}$$

$$\rho \approx 7,16 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

3 1. La masse volumique du composé permet d'accéder à l'arête du cube. En effet, dans une maille cubique faces centrées, la population est de quatre

$$(n = \underbrace{8}_{\text{sommets}} \times \frac{1}{8} + \underbrace{6}_{\text{centres de face}} \times \frac{1}{2} = 4).$$

La masse volumique de l'iridium est donnée par :

$$\rho = \frac{4 \left(\frac{M_{Ir}}{N_A} \right)}{a^3} \Leftrightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4 M_{Ir}}{\rho N_A}}$$

$$\text{A.N. : } a = \sqrt[3]{\frac{4 \times 192,2 \cdot 10^{-3}}{22,4 \cdot 10^{23} \times 6,02 \cdot 10^{23}}} = 385 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

en kg · m⁻³

$$a = 385 \text{ pm.}$$

Or, dans la maille cfc, il y a tangence des sphères suivant la diagonale d'une face du cube,

$$4R = a\sqrt{2} \Leftrightarrow R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$\text{A.N. : } R = 136 \text{ pm.}$$

2. Sans déformer la structure, on peut placer dans un site octaédrique, une sphère de rayon maximal r_O tel que $2R + 2r_O = a$ (tangence suivant une arête). Or, dans la maille cfc, il y a tangence des sphères suivant la diagonale d'une face du cube,

$$4R = a\sqrt{2} \Leftrightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 2R\sqrt{2}.$$

$$\text{Il vient : } 2R + 2r_O = 2R\sqrt{2} \Leftrightarrow r_O = R\sqrt{2} - R$$

$$\Leftrightarrow r_O = (\sqrt{2} - 1)R \approx 0,414R$$

$$\text{A.N. : } r_O \approx 56 \text{ pm.}$$

Sans déformer la structure, on peut placer dans un site tétraédrique, une sphère de rayon maximal r_T tel que

$$R + r_T = \frac{1}{2}\sqrt{3}\frac{a}{2} \text{ (tangence suivant la demi-diagonale du cube d'arête } \frac{a}{2}). \text{ On a toujours } a = 2R\sqrt{2}. \text{ Donc,}$$

$$R + r_T = \frac{1}{2}\sqrt{3}\frac{2R\sqrt{2}}{2} \Leftrightarrow r_T = R\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - R$$

$$\Leftrightarrow r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) R \approx 0,225R.$$

$$\text{A.N. : } r_T \approx 31 \text{ pm.}$$

4 Soit R , le rayon de l'atome de fer. Dans une structure cubique centrée, la maille est un cube d'arête a et la tangence des sphères se fait suivant la diagonale du cube.

$$\text{On a donc } 4R = a\sqrt{3} \Leftrightarrow R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

La détermination de l'arête de la maille se fait grâce à la densité. En effet, $d = \frac{\rho_{Fe}}{\rho_{H_2O}}$.

$$\text{On a donc } \rho_{Fe} = 7,93 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

$$\text{Or, } \rho_{Fe} = \frac{2 M_{Fe}}{N_A a^3} \Leftrightarrow a = \sqrt[3]{\frac{2 M_{Fe}}{N_A \rho_{Fe}}}.$$

$$\text{A.N. : } a = \sqrt[3]{\frac{2 \times 55,8 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 7,93 \cdot 10^3}} \approx 2,86 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$a = 286 \text{ pm ; } R = 124 \text{ pm.}$

S'entraîner

1 Nombre d'atomes de manganèse par maille :

$$\underbrace{8}_{\text{sommets}} \times \frac{1}{8} + \underbrace{6}_{\text{centres de face}} \times \frac{1}{2} = 4.$$

Nombre d'atomes d'aluminium par maille :

$$\underbrace{12}_{\text{arêtes}} \times \frac{1}{4} + \underbrace{1}_{\text{centre du cube}} = 4.$$

Nombre d'atomes de cuivre par maille : 8.

La formule de l'alliage est donc $\text{Cu}_2\text{Al'Mn}$. Il y a 4 entités de ce type par maille.

2 Nombre d'ions chlorure par maille :

$$\underbrace{8}_{\text{sommets}} \times \frac{1}{8} + \underbrace{6}_{\text{centres de face}} \times \frac{1}{2} = 4.$$

Nombre d'ions sodium par maille :

$$\underbrace{1}_{\text{centre}} + \underbrace{12}_{\text{milieux du cube}} \times \frac{1}{4} = 4.$$

La densité du composé permet d'accéder à l'arête du cube.

$$d = \frac{\rho}{\rho_{eau}} \Leftrightarrow d\rho_{eau} = \frac{4 \left(\frac{M_{NaCl}}{N_A} \right)}{a^3} \Leftrightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4 M_{NaCl}}{d\rho_{eau} N_A}}$$

$$\text{A.N. : } a = \sqrt[3]{\frac{4 \times (23,0 + 35,5) \cdot 10^{-3}}{2,16 \cdot 10^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}}} \approx 565 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

$$a = 565 \text{ pm.}$$

3. 1. Les atomes de bore et ceux d'azote étant en alternance stricte, la population sera la même pour l'azote et pour le bore. Les atomes aux sommets des hexagones des bases sont communs à 6 structures (trois au-dessus et trois en dessous). Pour les sphères grises, on aura :

$\frac{6}{6} \times \frac{1}{6} + 1 = 2$. Il y a donc deux atomes de bore et deux atomes d'azote par structure soit :

deux entités BN par structure.

2. Le volume du prisme est la hauteur c du prisme multiplié par la surface de l'hexagone régulier de côté a . Dans cet hexagone, il y a six triangles équilatéraux de côté a . La surface d'un triangle équilatéral de côté a est égale à $\frac{\sqrt{3}}{4}a^2$.

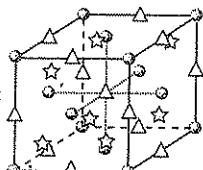
$$\text{Le volume du prisme est } V = 6 \frac{\sqrt{3}}{4}a^2c \Leftrightarrow V = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2c$$

$$3. \rho = \frac{2\left(\frac{M_{BN}}{N_A}\right)}{3\sqrt{3}a^2c} = \frac{4(M_B + M_N)}{N_A 3\sqrt{3}a^2c}$$

$$\begin{aligned} \text{A.N. :} \\ \rho &= \frac{4(10,8 \cdot 10^{-3} + 14,0 \cdot 10^{-3})}{6,02 \cdot 10^{23} \times 3\sqrt{3}(145 \cdot 10^{-12})^2 \times 2 \times 334 \cdot 10^{-12}} \\ &= 2,26 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}. \end{aligned}$$

4. 1.

atomes de titane :



2. Nombre d'atomes de titane par maille :

$$\underbrace{8}_{\text{sommets}} \times \frac{1}{8} + \underbrace{6}_{\text{centres de face}} \times \frac{1}{2} = 4.$$

Nombre d'atomes d'aluminium par maille :

$$\underbrace{12}_{\text{arêtes}} \times \frac{1}{4} + \underbrace{1}_{\text{centre du cube}} = 4.$$

Nombre d'atomes de nickel par maille : 8.

La formule de l'alliage est donc AlNi_2Ti . Il y a 4 entités de ce type par maille.

3. Dans la structure cubique faces centrées, les sites octaédriques sont situés au centre du cube et au milieu des arêtes.

Sans déformer la structure, on peut placer dans un site octaédrique une sphère de rayon maximal r_O . Ce rayon est tel que $2R_{Ti} + 2r_O = a$ (tangence suivant une arête). Or, dans la structure cfc, il y a tangence des sphères suivant la diagonale d'une face du cube, $4R_{Ti} = \sqrt{2}a$. En combinant ces deux relations, il vient

$$2R_{Ti} + 2r_O = 2\sqrt{2}R_{Ti} \Leftrightarrow r_O = \sqrt{2}R_{Ti} - R_{Ti}$$

$$\Leftrightarrow r_O = (\sqrt{2} - 1)R_{Ti} = 0,414R_{Ti}.$$

$$\text{A.N. : } r_O = 0,061 \text{ nm.}$$

Dans la structure cubique faces centrées, les sites tétraédriques sont situés au centre des cubes d'arêtes $\frac{a}{2}$.

Sans déformer la structure, on peut placer dans un site tétraédrique une sphère de rayon maximal r_T . Ce rayon est tel que $R_{Ti} + r_T = \frac{1}{2}\sqrt{3}\frac{a}{2}$ (tangence suivant la demi-diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$). Or, dans la structure cfc, il y a tangence des sphères suivant la diagonale d'une face du cube, $4R_{Ti} = \sqrt{2}a$. En combinant ces deux relations, il vient :

$$R_{Ti} + r_T = \frac{1}{2}\sqrt{3}\frac{2\sqrt{2}R_{Ti}}{2} \Leftrightarrow r_T = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}R_{Ti} - R_{Ti}$$

$$\Leftrightarrow r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right)R_{Ti} = 0,225R_{Ti}.$$

$$\text{A.N. : } r_T = 0,033 \text{ nm.}$$

$r_O < R_{Al}$ et $r_T < R_{Ni}$, l'occupation des sites cristallographiques entraîne une déformation du réseau d'accueil des atomes de titane.

L'inversion aurait conduit à une distortion plus grande.

4. $C = \frac{\text{Volume occupé par les motifs dans une maille}}{\text{Volume de la maille}}$

$$\Leftrightarrow C = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi R_{Ti}^3 + 4 \cdot \frac{4}{3}\pi R_{Al}^3 + 8 \cdot \frac{4}{3}\pi R_{Ni}^3}{a^3}$$

$$\Leftrightarrow C = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi(R_{Ti}^3 + R_{Al}^3 + 2R_{Ni}^3)}{a^3}$$

$$\text{A.N. :}$$

$$C = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi((0,147)^3 + (0,143)^3 + 2(0,124)^3)}{(0,589)^3} \approx 0,81;$$

$$C = 0,81.$$

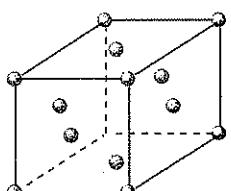
$$\rho = \frac{4(M_{Ti} + M_{Al} + 2M_{Ni})}{N_A a^3}$$

$$\text{A.N. : } \rho = \frac{4 \cdot (47,9 \cdot 10^{-3} + 27,0 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 58,7 \cdot 10^{-3})}{6,02 \cdot 10^{23} (589 \cdot 10^{-12})^3}$$

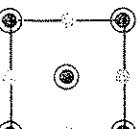
$$\Leftrightarrow \rho \approx 6,25 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

5. L'alliage est plus léger tout en étant plus compact.

5.1.



En perspective



En projection sur le plan de base

- atome du plan de base
- atome du plan de côte $\frac{a}{2}$
- atome du plan de côte a

Nombre d'atomes de nickel par maille :

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

2. Un atome de nickel est tangent à 6 atomes dans le plan d'empilement, à trois atomes dans le plan du dessus et trois atomes dans le plan du dessous.

La coordinence est de 12

Dans une structure cubique faces centrées, il y a 4 motifs par maille soit 4 sphères de rayon R .

$C = \frac{4\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)}{a^3}$
Si a désigne l'arête du cube, on a $C = \frac{4\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)}{a^3}$. La relation géométrique fondamentale de cette structure est donnée par la tangence des sphères suivant la diagonale d'une face du cube d'arête a : $4R = a\sqrt{2}$. Il vient :

$$C = \frac{4\left(\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3\right)}{a^3} = \frac{\left(\frac{\sqrt{2}}{6}\pi a^3\right)}{a^3} \Leftrightarrow C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74.$$

3. Dans une structure cubique faces centrées, la tangence des atomes se fait suivant la diagonale d'une face du cube.

On a donc $4R = a\sqrt{2}$. A.N. : $a = \frac{4 \times 124}{\sqrt{2}} \approx 351$ pm au lieu de 352 pm.

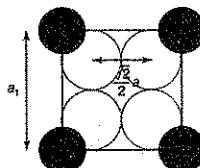
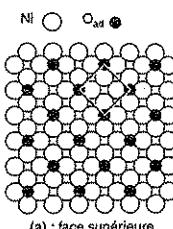
Les valeurs des paramètres de l'énoncé sont en accord avec une structure cfc.

4. Il s'agit d'une maille carrée.

Chaque atome d'oxygène adsorbé est commun à quatre mailles. Il y a donc un motif par maille.

Il s'agit bien d'une maille élémentaire.

5. C'est une maille carrée d'arête a_1 . Le côté de ce carré est le double du côté du Carré construit sur les atomes de nickel.



On a donc $a_1 = \sqrt{2}a$. A.N. : $a_1 = 498$ pm.

6. O_{ad} est tangent à 4 atomes de nickel dans le plan du dessous.

La coordinence de O_{ad} vis-à-vis du nickel est de 4. Vis-à-vis de O_{ad} , elle est de quatre : les quatre atomes ne sont pas tangents mais sont les plus proches voisins dans le même plan.

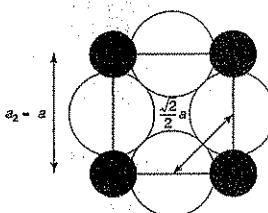
7. Il y a un atome O_{ad} par maille de coïncidence, on a donc $[O_{ad}] = \frac{1}{a_1^3}$.

Dans une maille de coïncidence, les sites d'absorption se situent au centre du Carré, aux sommets du Carré et au milieu des arêtes.

Il y a $\underbrace{4 \times \frac{1}{4}}_{\text{sommets}} + \underbrace{4 \times \frac{1}{2}}_{\text{milieu des arêtes}} + \underbrace{1}_{\text{centre du Carré}} = 4$ sites actifs par maille de coïncidence, on a donc $[s_O] = \frac{4}{a_1^3}$.

Il vient $\tau_1 = \frac{1}{4}$.

8. C'est une maille carrée d'arête a_2 .



Remarque : En appliquant le théorème de Pythagore,

$$\left(\frac{a_2}{2}\right)^2 + \left(\frac{a_2}{2}\right)^2 = \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 \text{ d'où } a_2 = a.$$

Il y a $\frac{4}{\text{ sommets}} \times \frac{1}{4}$ soit un atome O_{ad} par maille.

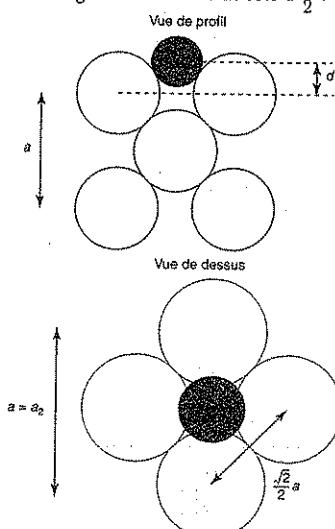
La maille est élémentaire

9. Il y a un atome O_{ad} par maille de coïncidence et 2 sites actifs ($\frac{4}{\text{ sommets}} \times \frac{1}{4} + \frac{1}{\text{ centre du carré}} = 2$) par maille. On a donc

$$\tau_2 = \frac{[O_{ad}]}{[j_O]} = \frac{n_{O_{ad}}}{n_{\text{site actif}}} \Leftrightarrow \tau_2 = \frac{1}{2}. \text{ Le taux de recouvrement est deux fois plus grand ce qui n'est pas surprenant puisque deux fois plus de sites actifs sont occupés.}$$

10. On se place dans une pyramide dont la base est constituée par quatre atomes de nickel tangents et dont le sommet est occupé par un atome d'oxygène.

Dans cette pyramide, on considère le triangle constitué par deux atomes de nickel non tangents et l'atome d'oxygène. La hauteur de ce triangle est d . La longueur de la base de ce triangle est a_2 . Elle correspond à la longueur de la diagonale d'un carré de côté $a\frac{\sqrt{2}}{2}$.



On a donc $a_2 = a$ longueur de l'arête de la maille constituée des atomes de nickel. Les extrémités de la base correspondent aux centres de deux atomes de nickel distants de a .

$$A.N. : d(Ni, Ni) = 352 \text{ pm.}$$

L'application du théorème de Pythagore conduit à :

$$(d(Ni, O_{ad}))^2 = d^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 \Leftrightarrow d(Ni, O_{ad}) = \sqrt{d^2 + \frac{a^2}{4}}$$

$$d(Ni, O_{ad}) = 222 \text{ pm.}$$

$$11. \Delta = \frac{\text{volume molaire de l'oxyde formé}}{\text{volume molaire du métal consommé}}$$

Le volume molaire de l'oxyde formé se détermine simplement à partir de la masse volumique de l'oxyde et de sa masse molaire.

L'équation de réaction de formation de l'oxyde s'écrit :



M_xO_y , la formation d'une mole d'oxyde correspond à la consommation de x mole de métal.

Remarque : attention à la stoechiométrie de la réaction de formation de l'oxyde.

On a donc pour un oxyde de type M_xO_y :

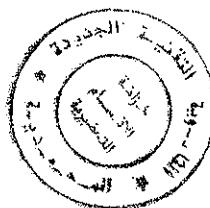
$$\Delta = \frac{\frac{M(M_xO_y)}{p(M_xO_y)}}{x \left(\frac{M(M)}{p(M)} \right)} \Leftrightarrow \Delta = \frac{1}{x} \frac{M(M_xO_y)p(M)}{p(M_xO_y)M(M)}$$

12.

	MgO	Nb ₂ O ₅	NiO
p en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	3 580	4 470	6 670
M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	40,3	265,8	74,7
x	1	2	1
Δ	0,8	2,7	1,7

13. C'est pour le nickel que l'oxyde a le meilleur pouvoir courrant.

Étude de structures cristallines



1 Étude des cristaux métalliques

1.1. Caractéristiques

Rappel

L'enthalpie standard de sublimation est l'enthalpie standard de réaction de métal(s) = métal(g).

Les métaux sont caractérisés par une forte conductivité électrique et thermique. Une estimation de l'énergie de cohésion d'un cristal métallique peut être faite à partir de l'enthalpie standard de sublimation du métal. Cette énergie est extrêmement variable et va d'environ $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les alcalins à plus de $800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour certains métaux de transition. Les températures de fusion peuvent être très différentes : -39°C pour le mercure et 3410°C pour le tungstène.

1.2. Le modèle

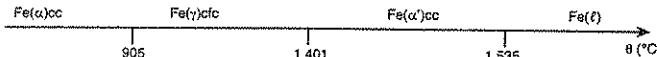
Dans le modèle du cristal parfait, le motif est un atome occupant chaque nœud du réseau. Chaque atome est assimilé à une sphère rigide de rayon R . R représente le rayon métallique dont la valeur est voisine de celle du rayon atomique de l'élément considéré.

Les interactions sont de « type métallique » et fort complexes à expliquer. Dans le modèle le plus simple (dit de la « mer d'électrons libres ») les atomes métalliques mettent en commun les électrons de la couche externe (en moyenne, souvent un par atome), tous les électrons ainsi « libérés » vont assurer, par délocalisation, la cohésion du réseau de cations et contribuer aux principales caractéristiques d'un cristal métallique.

Pour la plupart des métaux, la maille est cubique ou hexagonale. Les différentes structures rencontrées seront hexagonale compacte (hc) ou cubique faces centrées (cfc) ou cubique centrée (cc). Ces structures ont été étudiées au chapitre 10.

Il n'y a pas de relation immédiate entre la position d'un métal dans la classification périodique et sa structure cristalline. D'ailleurs, pour certains les trois structures existent. Chacune de ces structures correspond à une variété allotropique du métal étudié. À pression fixée, il existe une température de changement d'état traduisant l'équilibre du métal entre deux variétés allotropiques.

Quelques exemples
cfc : Cu, Ag, Fe(γ),
Al, Ca(α)
hc : Be, Mg, Zn, Cd,
Ca(γ)
cc : Fe(α), Cr, Ba,
Ca(β)



1.3. Les alliages

Les alliages sont des systèmes formés de deux ou plusieurs métaux ou d'un métal et de composé(s) non métallique(s). On forme alors un système monophase : une solution solide.

On distingue deux principaux types d'alliage :

- **Les alliages de substitution** : lorsque les rayons des entités présentes sont voisins, un atome se substitue à l'autre dans le réseau. C'est le cas en particulier des laitons (alliages Cu/Zn).
- **Les alliages d'insertion** : un atome s'insère dans certains sites de la structure de base. L'atome inséré a un rayon plus petit que celui de la structure d'accueil. Un exemple est l'acier pour lequel on peut insérer jusqu'à 10 % de carbone dans les interstices du fer sous sa forme allotropique γ (cfc).

Les alliages sont en général plus durs et moins ductiles que les métaux purs, la présence d'atomes de tailles différentes ou d'atomes insérés gênant le glissement des plans d'empilement les uns par rapport aux autres.

Définition
Un matériau est ductile s'il peut être étiré sans se rompre.

2 Étude des cristaux ioniques

2.1. Caractéristiques

Ce sont des corps composés dont les éléments mis en jeu ont des électronégativités très différentes. À l'état solide, ils sont de très mauvais conducteurs électriques alors qu'ils constituent de bons conducteurs électriques à l'état fondu ou en solution. Ils ont des températures de fusion très élevées : 800 °C pour NaCl.

2.2. Le modèle

Dans le modèle du cristal parfait, les noeuds du réseau sont occupés par des anions et des cations. Chaque ion est assimilé à une sphère rigide. On note r^+ le rayon de la sphère modélisant le cation. r^+ représente le rayon ionique du cation. On note r^- le rayon de la sphère modélisant l'anion. r^- représente le rayon ionique de l'anion. La cohésion du cristal est assurée par des interactions électrostatiques entre ions de charges opposées ; chaque ion cherchant à satisfaire une coordinence maximale avec son contre-ion.

La stabilité de la structure est expliquée par une tangence anion-cation sans inter-pénétration des ions. Si d désigne la distance entre les centres des sphères rigides voisines, le modèle impose $d = r^+ + r^-$.

Les anions étant plus gros que les cations, la structure sera en général décrite à partir d'un réseau d'accueil dont les noeuds sont occupés par les anions, les cations venant occuper les sites cristallographiques du réseau d'accueil.

2.3. Cristaux ioniques de type AB

2.3.1. Structure de type chlorure de césium (CsCl)

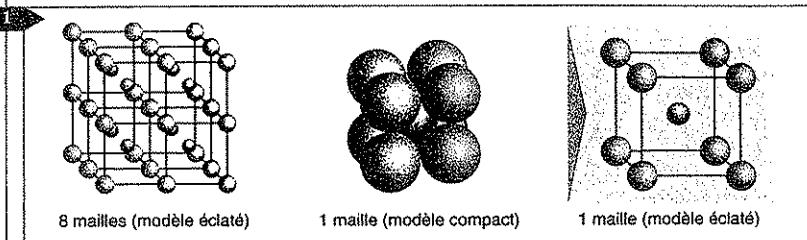
La structure peut être décrite comme :

une structure cubique simple dont les nœuds sont occupés par les ions chlorure, les cations césium venant se placer au centre du cube,

ou une structure cubique simple dont les nœuds sont occupés par les cations césium, les ions chlorure venant se placer au centre du cube,
ou deux réseaux cubiques simples, l'un d'ions chlorure et l'autre de cations césium, translatés d'une demi-diagonale du cube.

Sur les figures 1 et 2 :  : Cl⁻  : Cs⁺.

Fig. 1



Population : Il y a un ion chlorure et un ion césium par maille.

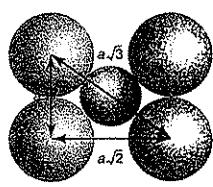
Les ions chlorure occupent le sommet du cube, il y a $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ ion chlorure par maille.
commun à 8 mailles

Le cation césium occupe le centre du cube, il y a 1 cation césium par maille

Coordinence : La coordinence anion-cation est une coordinence 8-8.

Chaque ion est entouré de 8 contre-ions.

* Relation géométrique fondamentale



Si a désigne l'arête de la maille, la tangence anion-cation suivant la diagonale du cube conduit à la relation géométrique fondamentale de la structure :
$$a\sqrt{3} = 2r^+ + 2r^-$$

Le modèle des sphères rigides impose que les anions ne s'interpénètrent pas ; on doit avoir $a \geq 2r^-$.

La combinaison de ces deux contraintes impose :
$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1.$$

La structure de type CsCl n'existe en général que si $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1$.

Remarque

Le chlorure de sodium est aussi appelé sel gemme.

2.3.2. Structure de type chlorure de sodium (NaCl)

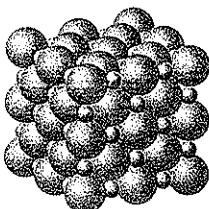
La structure peut être décrite comme :

un réseau cubique faces centrées dont les nœuds sont occupés par les ions chlorure, le cation sodium se trouvant au centre de tous les sites octaédriques du réseau,

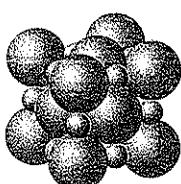
ou un réseau cubique faces centrées dont les nœuds sont occupés par les cations sodium, les ions chlorure se trouvant au centre de tous les sites octaédriques du réseau, ou deux réseaux cubiques faces centrées, l'un d'ions chlorure et l'autre de cations sodium, translatés d'une demi-arête.

Sur les figures 3 et 4 : : Cl⁻ : Na⁺.

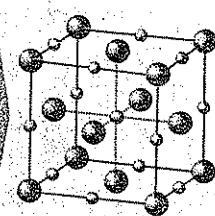
Fig. 3



8 mailles (modèle compact)



1 maille (modèle compact)



1 maille (modèle éclaté)

Population : Il y a quatre ions chlorure et quatre ions sodium par maille.

sommets centres des faces

$$\text{pour } \text{Cl}^- : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ et pour } \text{Na}^+ : 12 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 4.$$

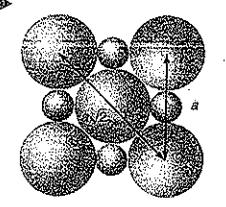
sommet
milieu
des arêtes centre
du cube

Coordinence : La coordinence anion-cation est une coordinence 6-6.

Chaque ion est entouré de 6 contre-ions (puisque il est au centre d'un octaèdre).

• Relation géométrique fondamentale

Fig. 4



Si a désigne l'arête de la maille, la tangence anion-cation suivant une arête du cube conduit à la relation géométrique fondamentale de la structure :

$$a = 2r^+ + 2r^-.$$

Le modèle des sphères rigides impose que les anions ne s'interpénètrent pas ; on doit avoir $a\sqrt{2} \geq 4r^-$.

La combinaison de ces deux contraintes impose :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1.$$

Pour assurer la stabilité de l'édifice, la coordinence anion-cation doit être maximale, la valeur du rapport $\frac{r^+}{r^-}$ est majorée par $\sqrt{3} - 1$. Pour $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1$, une structure de type CsCl sera préférée.

La structure de type NaCl n'existe en général que si $\sqrt{3} - 1 \geq \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1$.

2.3.3. Structure de type blende (ZnS)

La structure peut être décrite comme :

Remarque

La blende est une des variétés allotropiques du sulfure de zinc ZnS.

Remarque

Les ions sulfure sont les ions S^{2-} , les cations zinc les ions Zn^{2+} .

un réseau cubique faces centrées dont les nœuds sont occupés par les ions sulfure, le cation zinc se trouvant au centre d'un site tétraédrique sur deux du réseau de manière alternée,

ou un réseau cubique faces centrées dont les nœuds sont occupés par les cations zinc, les ions sulfure se trouvant au centre d'un site tétraédrique sur deux du réseau, ou deux réseaux cubiques faces centrées, l'un d'ions sulfure et l'autre de cation zinc, translatés d'un quart de diagonale du cube.

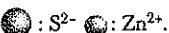
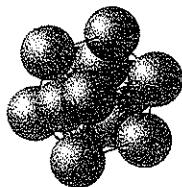
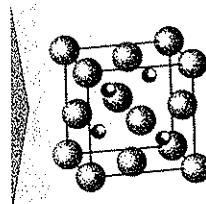
Sur les figures 5 et 6 :  : S^{2-}  : Zn^{2+} .

Fig. 5



1 maille (modèle compact)



1 maille (modèle éclaté)

Population : Il y a quatre anions sulfure et quatre cations zinc par maille.

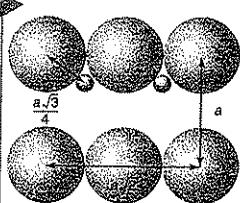
$$\text{pour } S^{2-} : \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{centres des faces}} = 4 \text{ et pour } Zn^{2+} : \underbrace{4 \times 1}_{\substack{\text{centres} \\ \text{de la moitié} \\ \text{des petits cubes}}} = 4.$$

Coordinence : La coordinence anion-cation est une coordinence 4-4.

Chaque ion est entouré de 4 contre-ions (puisque il est au centre d'un tétraèdre).

• Relation géométrique fondamentale

Fig. 6



Vue suivant un plan passant par les diagonales de deux faces en vis-à-vis.

Si a désigne l'arête de la maille, la tangence anion-cation suivant le quart de la diagonale du cube conduit à la relation géométrique fondamentale de la structure :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r^+ + r^-.$$

La tangence se fait suivant la demi-diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$.

Le modèle des sphères rigides impose que les anions ne s'interpénètrent pas ; on doit avoir $a\sqrt{2} \geq 4r^-$.

La combinaison de ces deux contraintes impose :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1.$$

Pour assurer la stabilité de l'édifice, la coordinence anion-cation doit être maximale, la valeur du rapport $\frac{r^+}{r^-}$ est majorée par $\sqrt{2} - 1$. Pour $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1$, une structure de type NaCl sera préférée.

La structure de type ZnS n'existe en général que si $\sqrt{2} - 1 \geq \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$.

PSI

Conseil
Ces résultats doivent être, certes appris, mais surtout retrouvés rapidement.

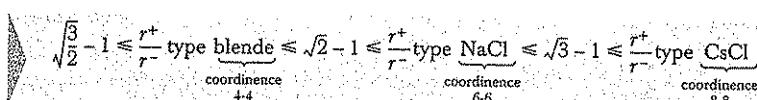
Remarque
Il existe des exceptions aux règles précédentes. Par exemple LiCl pour lequel $\frac{r^+}{r^-} = 0,33$ est de type NaCl.

PSI

Attention
Les ions fluorure et les ions calcium ne sont pas interchangeables dans la description de la structure car leur coordinence est différente.

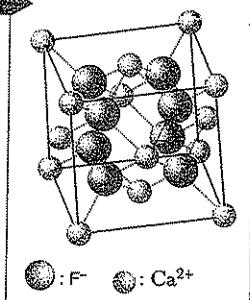
2.3.4. Stabilité des structures ioniques de type AB en fonction de la valeur du rapport $\frac{r^+}{r^-}$

Dans les structures que nous venons d'étudier, nous avons trouvé dans chaque cas une limite inférieure du rapport $\frac{r^+}{r^-}$ pour avoir tel ou tel type de structure. Cette limite est fixée par le modèle qui impose la tangence anion-cation et la non interpénétration des anions. La valeur du rapport $\frac{r^+}{r^-}$ est donc étroitement liée au type de structure et à la coordinence anion-cation :



2.4. Un exemple de cristal ionique de type AB₂ : la fluorine

Fig. 7



La fluorine a pour formule CaF₂. Dans une telle structure il n'y a pas autant de cations que d'anions donc ils ne peuvent pas jouer le même rôle. On peut décrire la structure par :

un réseau cubique faces centrées dont les noeuds sont occupés par les cations calcium (Ca²⁺) ; les ions fluorure se plaçant au centre de tous les sites tétraédriques du réseau d'accueil.

On a bien ainsi, par maille 4 Ca²⁺ (maille fcc) et 8 F⁻ (8 sites tétraédriques par maille) soit deux fois plus d'ions fluorure que d'ions calcium d'où la stoechiométrie CaF₂. On a une coordinence anion-cation de 4 pour F⁻ et une coordinence cation-anion de 8 pour Ca²⁺.

3 Les cristaux covalents

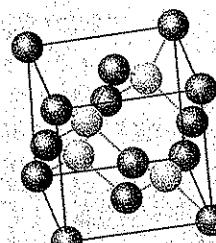
3.1. Le modèle

Il s'agit d'un assemblage d'atomes mettant en commun des électrons pour former des liaisons covalentes. L'édifice ainsi obtenu correspond à une macromolécule tridimensionnelle qui se développe sur tout le cristal. En général, ce sont des isolants (sauf le carbone graphite) et ont des températures de fusion très élevées : $> 3\ 550\ ^\circ\text{C}$ pour le diamant. Les atomes sont assimilés à des sphères rigides de rayon R . R représente le rayon covalent de l'atome dans la structure étudiée.

L'illustration de ce type de cristaux se fait sur deux variétés allotropiques du carbone : le diamant et le graphite.

3.2. Le carbone diamant

La structure du diamant est décrite par un réseau cubique faces centrées dont les nœuds ainsi que la moitié des sites tétraédriques sont occupés par les atomes de carbone.



Les sphères  correspondent aux atomes de C occupant les nœuds du réseau cfc, les  les atomes de C occupant 4 sites tétraédriques.

Population : Il y a huit atomes de carbone par maille.

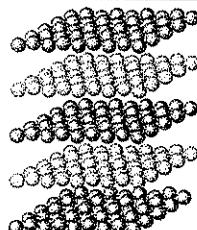
$$\underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{centre des faces}} + \underbrace{4 \times 1}_{\substack{\text{centre} \\ \text{de la moitié} \\ \text{des petits cubes}}} = 8.$$

• Relation géométrique fondamentale

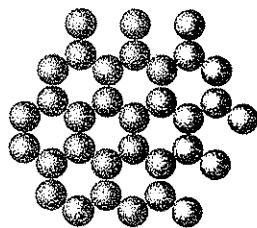
La tangence se fait suivant la demi-diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2} : \frac{a\sqrt{3}}{4} = 2R$.

3.3. Le carbone graphite

Fig. 8



a) les feuillets

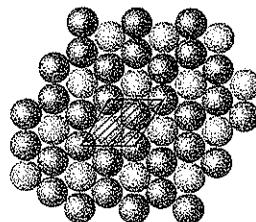


b) un feillet

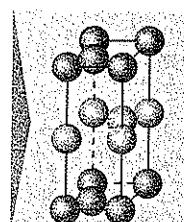
Le graphite a une structure en feuillets AB. La distance inter feuillet est de 335 pm. La cohésion inter plan est assurée par des interactions de Van der Waals qui sont des interactions faibles.

Dans un plan, on a des hexagones réguliers d'arête a dont les sommets sont occupés par les atomes de carbone. Tous les angles valent 120° et les distances entre les carbones correspondent à la distance carbone-carbone que l'on trouve dans le benzène. Dans un même plan, les atomes de carbone sont liés par des liaisons covalentes.

Les hexagones de carbone ne s'empilent pas à la verticale l'un de l'autre. Les hexagones sont décalés : une fois sur deux, un atome de carbone se projette sur un autre atome de carbone.



Une base losange dans un plan

La maille du graphite :
prisme droit à base losangeatome du plan A
(en bleu sur la maille
en perspective)atome du plan B
(en gris sur la maille
en perspective)

Attention : la distance entre deux atomes de carbone ne correspond pas à la longueur du côté du losange.

3.4. Relation structure-propriétés

Dans le graphite, un électron par atome de carbone est délocalisé dans chaque feuillet. Le graphite est conducteur (conductibilité anisotrope). Par contre le diamant est un isolant. Dans le graphite la structure en feuillets a pour conséquence une friabilité du matériau. Le graphite sert de lubrifiant solide. Le diamant au contraire est un des matériaux les plus durs.

4 Les cristaux moléculaires

Le motif est constitué d'une molécule (qui garde toute son identité : distances, angles). La cohésion est assurée par des liaisons intermoléculaires : forces de Van der Waals et éventuellement liaisons hydrogène comme dans le cas de la glace.

La cohésion est faible et les températures de changement d'état sont peu élevées : la température de sublimation du dioxyde de carbone est de -78 °C.

Les atomes constitutifs des molécules sont assimilés à des sphères rigides. On distingue deux distances inter atomiques. Au sein du motif, la distance inter atomique correspond à la longueur de la liaison covalente et fait intervenir les rayons covalents des atomes.

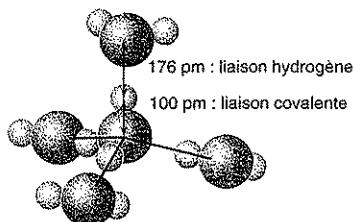
Si la cohésion du cristal est assurée par des interactions de type Van der Waals, entre deux motifs voisins, la distance inter atomique correspond à la distance minimale d'approche de deux atomes et fait intervenir le **rayon de Van der Waals** des atomes voisins.

Si la cohésion du cristal est assurée par des **liaisons hydrogène**, entre deux motifs voisins, la distance inter atomique correspond à la longueur de la liaison hydrogène.

À titre d'exemple, on peut donner la structure d'une variété allotropique de la glace.

Dans la structure de la glace en question, les atomes d'oxygène ont une structure type diamant. Chaque atome d'oxygène se trouve donc au centre d'un tétraèdre d'oxygène. Entre chaque oxygène se trouve un atome d'hydrogène qui est lié à un atome d'oxygène par une liaison covalente, à l'autre par une liaison hydrogène.

Cette forme de glace est instable dans les conditions ordinaires. La forme allotropique de glace, stable sous la pression atmosphérique, a une maille hexagonale.



Avant la colle

Tester ses connaissances

> Corrigés p. 283

On prendra pour le nombre d'Avogadro N_A , la valeur $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- 1 **PSI** Dans chacun des cas suivants, décrire les mailles correspondant aux structures et indiquer la tangence entre les sphères rigides :
1. Structure hexagonale compacte
 2. Structure cubique faces centrées
 3. Structure cubique centrée.

2 **PSI** Dans chacun des cas suivants, décrire les mailles correspondant aux structures et indiquer la tangence entre les sphères rigides :

1. Structure de type chlorure de césum
2. Structure de type chlorure de sodium
3. Structure de type blende
4. Structure de type fluorine.

- 1 (MPSI) (PTSI) Dans chacun des cas suivants, indiquer la tangence entre les sphères rigides :

1. Structure hexagonale compacte (la maille est un prisme droit de hauteur c et à base losange de côté a . Tous les sommets du parallélépipède et le centre d'un des deux triangles équilatéraux situés à $\frac{c}{2}$ sont occupés).

2. Structure cubique faces centrées (maille cubique avec occupation des sommets et du centre des faces).

3. Structure cubique centrée (maille cubique avec occupation des sommets et du centre du cube).

- 2 (MPSI) (PTSI) Dans chacun des cas suivants, indiquer la tangence entre les sphères rigides :

1. Structure de type chlorure de césum (réseau cubique dont les sommets sont occupés par les ions chlorure, le cation césum se trouvant au centre du cube).

2. Structure de type chlorure de sodium (réseau cubique dont les sommets et le

centre des faces sont occupés par les ions chlorure, le cation sodium se trouvant au centre de tous les sites octaédriques).

3. Structure de type blende (réseau cubique dont les sommets et le centre des faces sont occupés par les ions sulfures, le cation zinc se trouvant au centre d'un site tétraédrique sur deux par alternance).

- 3 (PSI) Dans chacun des cas suivants, représenter les mailles correspondant aux structures et indiquer la plus courte distance entre deux atomes de carbone :

1. Structure de type diamant

2. Structure de type graphite.

- 4 Dans le modèle du cristal ionique, il y a toujours tangence anion-cation.

a. Vrai.

b. Faux.

- 5 Dans le modèle du cristal ionique, les anions sont tangents entre eux.

a. Vrai.

b. Faux.

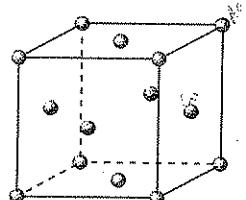
Savoir appliquer le cours

► Corrigé p. 284

- 1 L'argent pur et le cuivre pur cristallisent dans une structure de type cfc. L'argent et le cuivre forment des alliages. On donne $R_{\text{Cu}} = 128 \text{ pm}$ et $R_{\text{Ag}} = 144 \text{ pm}$.

1. Les alliages Cu-Ag sont-ils des alliages d'insertion ou de substitution ?

Un alliage Cu-Ag peut présenter la structure ordonnée suivante : les atomes d'argent (\bullet) occupent les sommets et les centres des bases, les atomes de cuivre (\circ) occupent les centres des faces latérales.



Maille parallélépipède rectangle de l'alliage Au-Cu

2. Calculer les paramètres de la maille sachant que les atomes sont tangents suivant chaque face.

- 2 (PSI) On donne les rayons ioniques suivants en pm :

Mg^{2+}	Ba^{2+}	Ag^+	O^{2-}	Cl^-	S^{2-}
66	134	126	140	181	184

Dans le modèle du cristal ionique parfait, prévoir la structure des composés suivants : MgO , MgS , BaO , BaS et AgCl .

- 3 La masse volumique de la blende est

$\rho = 4\ 080 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. (MPSI) (PTSI) : réseau cubique dont les sommets et le centre des faces sont occupés par les ions sulfures, le cation zinc se trouvant au centre d'un site tétraédrique sur deux par alternance).

1. Calculer la valeur du paramètre a de la maille.

2. En déduire la valeur du rayon ionique de Zn^{2+} dans le modèle du cristal parfait.

3. Expérimentalement, on a pu mesurer pour Zn , $r_{Zn^{2+}} = 74$ pm. Conclure.

On donne : $M(Zn) = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$M(S) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et le rayon ionique de l'ion sulfure $r^- = 184$ pm.

- 4 L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques. À des pressions élevées la glace a une structure de type diamant, le paramètre de la maille est $a = 637$ pm. (MPSI PTSI) : réseau cubique dont les sommet, le centre des faces et le centre d'un site tétraédrique sur deux par alternance sont occupés par une molécule d'eau).

La plus courte distance entre un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène voisin est $d_1 = 100$ pm. On note d_2 l'autre distance entre un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène voisin.

1. À quelle famille de cristaux la glace appartient-elle ?

2. Quel type d'interactions assure la cohésion de la glace ?

3. Déterminer la valeur de la distance d_2 . À quoi correspond cette distance ?

4. Déterminer la valeur de la masse volumique de cette variété allotropique de la glace.

5. L'enthalpie standard de sublimation de la glace étant de l'ordre de $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, estimer la valeur de l'énergie d'une mole de liaison hydrogène.

On donne $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
et $M_H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 – Stockage du dihydrogène (d'après École de l'Air)

L'alliage Fe-Ti a une structure cubique simple : la maille est cubique d'arête $a = 0,298 \text{ nm}$ et comporte un atome de titane à chaque sommet du cube et un atome de fer au centre.

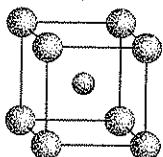
On donne $M(\text{Ti}) = 47,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- » 1 Représenter la maille et calculer le nombre d'atomes de titane et de fer par maille. Citer un composé ionique ayant une structure analogue.
- Le dihydrogène gazeux peut s'absorber sous forme d'hydrogène monoatomique. Les atomes d'hydrogène viennent occuper les sites octaédriques déformés constitués de deux atomes de fer et de quatre atomes de titane.
- » 2 Localiser ces sites octaédriques sur la maille.
- » 3 Déterminer le nombre de sites par maille.
- » 4 En déduire la formule stoechiométrique de l'hydrure TiFeH_x formé par absorption d'hydrogène monoatomique par l'alliage Ti-Fe en supposant l'occupation de tous les sites octaédriques déformés.
- » 5 On donne les valeurs des rayons atomiques : $R_{\text{H}} = 37 \text{ pm}$, $R_{\text{Ti}} = 146 \text{ pm}$ et $R_{\text{Fe}} = 125 \text{ pm}$. L'insertion de l'hydrogène se fait-elle sans distorsion du réseau ?
- » 6 En supposant la tangence entre l'atome de fer et celui d'hydrogène, calculer, en kg d'hydrogène par m^3 d'alliage, la capacité volumique C d'absorption de l'hydrogène gazeux par TiFe.
- » 7 Le dihydrogène gazeux peut aussi être stocké à 298 K sous une pression de 200 bars. Calculer la masse de dihydrogène qui peut être stockée dans ces conditions dans une enceinte de 1 m^3 . Commenter la capacité volumique d'absorption de l'alliage fer-titanium.
- Le dihydrogène est assimilé à un gaz parfait et on prendra pour la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

réolution méthodique

» 1

Pour la représentation de la maille, une représentation en perspective est attendue. Pour calculer le nombre d'atomes par maille, il ne faut pas oublier que certains atomes sont communs à plusieurs mailles.



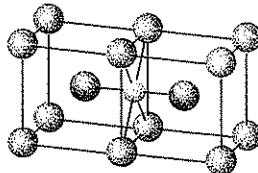
Pour ce qui est de la population de la maille : les atomes de titane occupent le sommet du cube, il y a $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome de titane par maille.

commun
à 8 mailles

L'atome de fer occupe le centre du cube, il y a 1 atome de fer par maille. La structure est analogue à celle du chlorure de césum.

» 2

Pour visualiser les sites octaédriques, il faut imaginer les mailles adjacentes à la maille étudiée.



Le centre d'une face (représenté par \odot) est au centre d'un octaèdre déformé. Quatre sommets (représentés par \bullet) sur une face du cube (à la distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$) et les centres (représentés par \odot) de deux cubes adjacents (à la distance $\frac{a}{2}$) sont aux sommets de l'octaèdre.

Les sites octaédriques sont situés au centre des faces du cube.

» 3 Chaque site est commun à deux mailles, il y a donc $6 \times \frac{1}{2} = 3$ sites octaédriques déformés par maille.
commun
à 2 mailles

» 4 On place donc 3 atomes d'hydrogène par maille, l'hydrure a pour formule $\boxed{\text{FeTiH}_3}$

» 5

Il faut dans un premier temps estimer la dimension du site octaédrique déformé. Pour cela, on va calculer les distances entre le centre de l'atome de Ti et O le centre de la sphère de rayon R_O que l'on peut placer dans le site octaédrique, et entre le centre de l'atome de Fe et O le centre du site.

La distance entre le milieu d'une face et un sommet correspond à la longueur de la demi-diagonale de la face, on a donc $d(\text{Ti}, \text{O}) = \frac{a\sqrt{2}}{2}$.

$$\text{A.N. : } d(\text{Ti}, \text{O}) = 0,211 \text{ nm} = 211 \text{ pm.}$$

Par ailleurs, la tangence des atomes d'hydrogène et de titane conduit à $R_H + R_{\text{Ti}} = 183 \text{ pm}$. On constate que $R_H + R_{\text{Ti}} < d(\text{Ti}, \text{O})$, il n'y a donc pas distorsion du réseau au regard du titane.

On refait les mêmes calculs pour $d(\text{Fe}, \text{O})$:

La distance entre le milieu d'une face et le centre du cube est la longueur de la demi-arête, on a donc $d(\text{Fe}, \text{O}) = \frac{a}{2}$.

$$\text{A.N. : } d(\text{Fe}, \text{O}) = 0,149 \text{ nm} = 149 \text{ pm.}$$

Par ailleurs, la tangence des atomes d'hydrogène et de fer conduit à $R_H + R_{\text{Fe}} = 172 \text{ pm}$. On constate que $R_H + R_{\text{Fe}} > d(\text{Fe}, \text{O})$, il y a donc distorsion du réseau au regard de Fe. L'adsorption de l'hydrogène dans l'alliage se fait avec distorsion du réseau d'accueil.

» 6

La tangence des atomes de fer et d'hydrogène impose le paramètre de la maille cubique qui va permettre de calculer le volume de la maille.

On suppose la tangence des atomes d'hydrogène et de fer, on a alors

$$d(\text{Fe}, \text{H}) = R_{\text{H}} + R_{\text{Fe}} \text{ et } d(\text{Fe}, \text{H}) = \frac{a'}{2}. \text{ A.N. : } a' = 344 \text{ pm.}$$

Il y a trois atomes d'hydrogène par maille, on a donc $C = \frac{3M_{\text{H}}}{N_A a'^3}$.

$$\text{A.N. : } C = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} (344 \cdot 10^{-12})^3} = 122 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}; C = 122 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

7

La loi des gaz parfaits permet d'accéder à la quantité de matière en dihydrogène stockée à la température T , sous une pression P , dans un volume V donné. Dans l'application numérique, la pression devra être exprimée en Pa, le volume en m^3 et la température en K.

Soit n la quantité de dihydrogène stockée, on a, d'après la loi des gaz parfaits, $n = \frac{PV}{RT}$.

L'application numérique conduit à $n = \frac{200 \cdot 10^5 \times 1}{8,31 \times 298} \approx 8\,076 \text{ mol}$. La masse molaire du dihydrogène étant de $2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, on peut ainsi stocker une masse d'environ 16 kg de dihydrogène.

La capacité de stockage de l'alliage est 8 fois plus grande.

en conclusion

- La tangence des sphères rigides impose le paramètre de la maille.
- Attention aux unités dans les applications numériques.

2 – Les oxydes de fer

Le monoxyde de fer, de formule FeO , est un solide ionique qui cristallise dans une structure de type NaCl . (MPSI) (PTSI) : réseau cubique dont les sommets et le centre des faces sont occupés par les ions chlorure, le cation sodium se trouvant au centre de tous les sites octaédriques.

On donne $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 Décrire la maille cristalline. Les ions oxyde constituent le réseau hôte, dans quel type de site se situent les cations ? Quelle est leur coordinence ?

On considère une structure dans laquelle les ions oxyde constituent un réseau cubique faces centrées hôte. Un quart des sites octaédriques est occupé par les ions Fe^{3+} et un autre quart par des ions Fe^{2+} ; 1/8 des sites tétraédriques est occupé par des ions Fe^{3+} .

2 Quelle est la formule stoechiométrique de cet oxyde ?

Les rayons ioniques sont $r(\text{Fe}^{3+}) = 67 \text{ pm}$; $r(\text{Fe}^{2+}) = 82 \text{ pm}$ et $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$.

3 La masse volumique de cet oxyde est $5,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, calculer la valeur du paramètre a de la maille cubique.

4 Calculer la valeur du rayon d'un site octaédrique. Commenter.

résolution méthodique

➤ 1 La maille est une maille cubique faces centrées d'ions oxyde, les ions ferreux viennent occuper le centre du cube et le milieu des arêtes, c'est-à-dire les sites octaédriques de la maille.

Les cations se plaçant dans les sites octaédriques, la coordinence cation-anion est 6.

Il en serait de même pour la coordinence anion-cation. On peut en effet décrire la maille comme étant une maille cubique faces centrées d'ions ferreux, les ions oxyde venant occuper les sites octaédriques de la maille.

➤ 2

Pour déterminer la stoechiométrie de cet oxyde, il faut évaluer la population de la maille cubique d'arête a .

Les sites tétraédriques sont situés au centre des cubes d'arête $\frac{1}{2}$. Les sites octaédriques sont situés au centre du cube et au milieu des arêtes.

$$\text{Pour les ions oxyde, } \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{milieu des arêtes}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{centres des faces}} = 4. \text{ Il y a 4 ions oxyde par maille.}$$

$$\text{Pour les sites octaédriques, } \underbrace{12 \times \frac{1}{4}}_{\text{milieu des arêtes}} + \underbrace{1 \times 1}_{\text{centre du cube}} = 4.$$

Or, le quart seulement de ces sites est occupé par les ions ferreux. Il y a un ion ferreux par maille.

Les ions ferrique occupent un quart des sites octaédriques et $\frac{1}{8}$ des sites tétraédriques.

Or, il y a 8 sites tétraédriques par maille. Il y a donc deux ions ferrique par maille (un dans les sites octaédriques et un dans les sites tétraédriques).

On vérifie que le solide est globalement neutre : $4 \times (-2) + 2 \times (+3) + (+2) = 0$.

La stoechiométrie de l'oxyde est $\boxed{\text{Fe}_3\text{O}_4}$

Il s'agit d'un oxyde mixte, c'est-à-dire d'un mélange de FeO avec du fer au degré d'oxydation +II et de Fe_2O_3 , avec du fer au degré d'oxydation +III.

➤ 3

Il y a une entité Fe_3O_4 par maille et le volume de la maille est a^3 .

Pour obtenir une arête en mètre, il faudra exprimer la masse molaire en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la masse volumique en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

$$\text{On a } p = \frac{M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{N_A a^3} \Leftrightarrow a = \sqrt[3]{\frac{M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{N_A p}}$$

$$\text{A.N. : } a = \sqrt[3]{\frac{3 \times 55,8 \cdot 10^{-3} + 4 \times 16,0 \cdot 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times 5,18 \cdot 10^3}} \approx 420 \cdot 10^{-12} \text{ m.}$$

► 4 Soit r_O le rayon maximal de la sphère rigide pouvant être placée dans un site octaédrique.

$$\text{La tangence entre les sphères rigides impose } 2R(\text{O}^{2-}) + 2r_O = a \Leftrightarrow r_O = \frac{a}{2} - R(\text{O}^{2-}).$$

$$\text{A.N. : } r_O = \frac{420}{2} - 140 = 70 \text{ pm.}$$

La valeur trouvée est proche de la valeur moyenne des rayons ioniques des ions du fer ($\frac{67+82}{2} = 75 \text{ pm}$) tout en étant inférieure. Le modèle du cristal ionique parfait n'est pas tout à fait adapté ici, en particulier l'interdiction de l'interpénétration des ions.

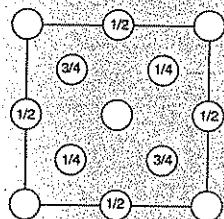
en conclusion

- Dans un cristal ionique, les ions sont assimilés à des sphères rigides.
- Le modèle du cristal ionique impose la tangence anion-cation et interdit l'interpénétration des ions.

3 – Variété allotropique du carbone (d'après CCP)

Le diamant cristallise dans un système cubique à faces centrées, on notera a son paramètre de maille ; dans cette structure particulière, quatre des huit cubes d'arêtes $\frac{a}{2}$ comportent un atome au centre, comme le montre la projection cotée ci-contre.

La cote perpendiculaire au plan de la figure, indiquée dans chaque atome de carbone, est exprimée en fraction du paramètre de la maille. L'absence de valeur signifie cotes 0 et +1 (les huit sommets de la maille et les centres des deux faces).



► 1 Déterminer :

- Le nombre d'atomes de carbone par maille,
- Le nombre de plus proches voisins de chaque atome (coordinence),
- La forme géométrique dessinée par ces plus proches voisins.

Dans le diamant, la distance entre deux atomes de carbone vaut $d_{CC} = 154 \text{ pm}$.

► 2 Calculer la valeur du paramètre de la maille.

► 3 Calculer la compacité de cette structure. Existe-t-il des structures plus compactes ? Préciser.

➤ 4 Calculer la densité du diamant.

➤ 5 Citer deux propriétés physiques du diamant directement générées par sa structure parfaitement covalente.

On peut tronçonner et polir le diamant suivant des tranches de deux types :

- Tranche [100] : surface des tranches contenant les atomes d'une des faces de la maille cristalline du diamant,

- Tranche [111] : surfaces des tranches contenant les atomes de coordonnées

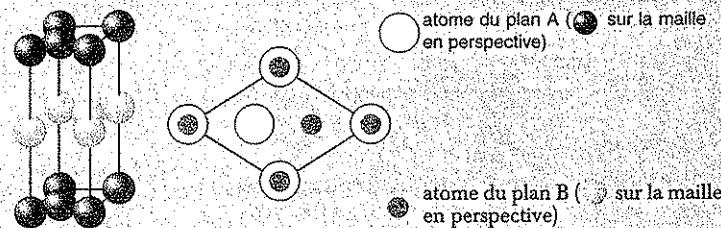
$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline a & 0 & 0 \\ \hline 0 & a & 0 \\ \hline 0 & 0 & a \\ \hline \end{array}$$

et de la maille.

➤ 6 a. En utilisant des cercles pour représenter les atomes de carbone, schématiser l'arrangement atomique à deux dimensions du plan atomique de chacune des tranches.

- b. Calculer la densité atomique (atomes de $C \cdot cm^{-3}$) de chacun de ces plans.

Le graphite est la variété allotropique du carbone stable à température et pression ordinaires. La maille du graphite est la suivante :



Dans le graphite, la distance entre deux atomes de carbone voisins appartenant à un même plan vaut $d_{CC} = 142 \text{ pm}$; La distance entre deux feuillets est $d_{\text{feuilles}} = 335 \text{ pm}$.

➤ 7 Calculer sa masse volumique.

On donne la masse molaire du carbone, $M(C) = 12,0 \text{ g} \cdot mol^{-1}$

réolution méthodique

➤ 1 Déterminons la population de la maille. Il y a $\underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{centres des faces}} + \underbrace{4 \times 1}_{\substack{\text{centre de la moitié} \\ \text{des petits cubes}}} = 8$, soit 8 atomes de carbone par maille.

Chaque atome de carbone a quatre plus proches voisins.

Chaque atome de carbone est au centre d'un site tétraédrique.

» 2

La maille du diamant est décrite par une maille cubique faces centrées dont les nœuds ainsi que la moitié des sites tétraédriques sont occupés par les atomes de carbone. Si a désigne l'arête de la maille, la tangence se fait suivant la demi-diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$.

Les atomes de carbone sont assimilés à des sphères rigides de rayon R . Établissons la relation entre R et a .

La tangence des atomes se fait suivant la demi-diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$:

$$d_{C-C} = \frac{1}{2} \frac{a\sqrt{3}}{2} \Leftrightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}} d_{C-C}. \text{ A.N. : } a = 356 \text{ pm.}$$

» 3

Le volume d'une sphère est $V = \frac{4}{3}\pi R^3$.

La compacité C est égale au rapport du volume effectivement occupé par les atomes au volume de la maille.

Les atomes de carbone sont assimilés à des sphères rigides de rayon R . On a $d_{C-C} = 2R$.

$$C = \frac{\text{Volume occupé par les atomes}}{\text{Volume de la maille}} \Leftrightarrow C = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}.$$

$$\text{Or, } 2R = \frac{1}{2} \frac{a\sqrt{3}}{2} \Leftrightarrow R = \frac{\sqrt{3}}{8}a.$$

En remplaçant R par son expression dans C , il vient :

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} \Leftrightarrow C = \frac{\frac{8}{3}\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{8}\right)^3}{a^3} \Leftrightarrow C = \boxed{\frac{\pi\sqrt{3}}{16}}$$

A.N. : $C \approx 0,34$.

La structure du diamant n'est pas du tout compacte. Une structure de type cubique faces centrées ou hexagonal compacte ou cubique centrée est bien plus compacte.

Pour une structure compacte, la compacité est de l'ordre de 0,74.

» 4 Calculons sa densité.

La densité est définie par $d = \frac{\rho_{\text{diamant}}}{\rho_{\text{eau}}}$, il faut calculer la masse volumique du diamant.

$$\rho_{\text{diamant}} = \frac{8M(C)}{N_A a^3}, \text{ A.N. : } \rho_{\text{diamant}} = \frac{8 \cdot 12 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} (356 \cdot 10^{-12})^3} \approx 3,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

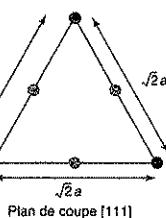
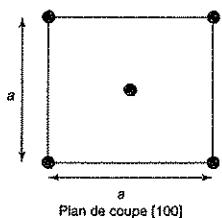
La densité du diamant vaut 3,5.

Le diamant ne flotte pas sur l'eau !

- 5 La cohésion du cristal étant assurée par des liaisons covalentes très énergétiques, la température de fusion du diamant sera très élevée.
Les électrons du carbone étant engagés dans une liaison covalente et donc localisés entre deux atomes, le diamant est un isolant.

6 a.

Le plan de coupe [100] correspond à une face du cube, le plan de coupe [111] correspond au plan perpendiculaire à la diagonale du cube et passant par la diagonale d'une face. Ce plan correspond à un plan d'empilement de la structure cubique faces centrées.



- Atomes occupant les nœuds aux centres des faces
- Atomes occupant les nœuds aux sommets du cube

b. Pour déterminer la densité surfacique, il ne faut considérer que les sphères qui appartiennent en propre à une surface donnée.

Le calcul de la densité surfacique passe par le calcul de la population de la surface représentée. Un atome au sommet d'un carré est commun à quatre carrés ; un atome au sommet d'un triangle équilatéral est commun à six triangles et un atome sur un côté est commun à deux figures géométriques.

Pour le plan de coupe [100], la figure est un carré. Il y a $\overbrace{4 \times \frac{1}{4}}^{\text{sommets}} + \overbrace{1}^{\text{centre}} = 2$ atomes par carré de surface a^2 . Notons D_A la densité atomique. $D_A = \frac{2}{N_A a^2}$.

$$\text{A.N. : } D_A = \frac{2}{6,02 \cdot 10^{23} (356 \cdot 10^{-12})^2} \approx 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ atome} \cdot \text{m}^{-2}. \boxed{D_A = 2,6 \cdot 10^{-9} \text{ atome} \cdot \text{cm}^{-2}}$$

Pour le plan de coupe [111], la figure est un triangle équilatéral.

Il y a $\overbrace{3 \times \frac{1}{6}}^{\text{sommets}} + \overbrace{3 \times \frac{1}{2}}^{\text{milieu des arêtes}} = 2$ atomes par triangle. La surface du triangle de côté $\sqrt{2}a$ et de hauteur h telle que $h^2 + \left(\frac{\sqrt{2}a}{2}\right)^2 = (\sqrt{2}a)^2 \Leftrightarrow h = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ est égale à $\frac{\sqrt{3}}{2}a^2$.

Notons D_A la densité atomique. $D_A = \frac{4}{N_A \sqrt{3} a^2}$.

$$\text{A.N. : } D_A = \frac{4}{6,02 \cdot 10^{23} \sqrt{3} (356 \cdot 10^{-12})^2} \approx 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ atome} \cdot \text{m}^{-3}. \quad D_A = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ atome} \cdot \text{cm}^{-3}$$

► 7 Dans un premier temps, déterminons la population de la maille :

$$\begin{array}{rcl} \text{sommets} & \text{sur les bases} \\ 8 \times \frac{1}{8} & + 2 \times \frac{1}{2} & + 4 \times \frac{1}{4} \\ & & \text{milieu des arêtes} \\ & & + 1 = 4. \end{array}$$

Il y a 4 atomes de carbone par maille.

Calculons le volume de la maille, $V_{\text{maille}} = S_{\text{losange}} h$. h représente la hauteur du prisme et correspond à deux fois la distance inter feuillets.
A.N. : $h = 670 \text{ pm}$.

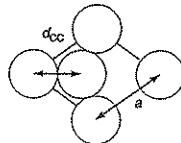
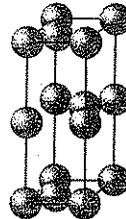
Or, la surface du losange de côté a est le double de la surface d'un triangle équilatéral de côté a . On a $S_{\text{losange}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2$. Il vient $V_{\text{maille}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 h$.

La détermination de a se fait en traduisant la tangence des atomes de carbone suivant les deux tiers de la hauteur d'un triangle équilatéral de côté a . $d_{CC} = \frac{2\sqrt{3}}{3} a \Leftrightarrow a = d_{CC} \sqrt{3}$.

La masse volumique du graphite est :

$$\rho_{\text{graphite}} = \frac{4M(\text{C})}{N_A \frac{\sqrt{3}}{2} ha^2} \Leftrightarrow \rho_{\text{graphite}} = \frac{8M(\text{C})}{N_A h \times 3\sqrt{3} (d_{CC})^2}$$

$$\text{A.N. : } \rho_{\text{graphite}} = \frac{8 \times 12 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 670 \cdot 10^{-12} \times 3\sqrt{3} (142 \cdot 10^{-12})^2} \approx 2,3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$



en conclusion

La majorité des calculs passent par la détermination de la population de la maille ou d'un plan.

La connaissance de la tangence des sphères rigides ayant servi à la construction du modèle est indispensable.

1

10 min

> Corrigé p. 286

Alliage lithium-aluminium

Le lithium de masse molaire $M_{Li} = 6,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a, à température ambiante, une structure cubique centrée. Le paramètre de la maille est $a = 350 \text{ pm}$.

1. Calculer la masse volumique du lithium. En déduire une utilisation possible de ce métal.

2. Déterminer la masse d'aluminium qu'il conviendrait de remplacer par du lithium dans un alliage constituant la coque d'un avion pour permettre, à volume constant, le transport d'un voyageur supplémentaire et de ses bagages, soit 100 kg au total.

Donnée : $\rho_{Al} = 2\,700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

2

20 min

> Corrigé p. 286

Étude de la chromite (d'après CCP)

La chromite $Fe_xCr_yO_z$ est le principal minerai du chrome. Elle cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la façon suivante : les ions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), les ions Fe^{2+} occupent certains sites tétraédriques et les ions Cr^{4+} occupent certains sites octaédriques.

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées formé par les anions O^{2-} . Indiquer la position des sites tétraédriques et des sites octaédriques dans un réseau cubique à faces centrées. Préciser sur le schéma la position d'un site tétraédrique et d'un site octaédrique.

2. Déterminer le nombre d'ions O^{2-} par maille.

3. Sachant que les ions Fe^{2+} occupent $\frac{1}{8}$ des sites tétraédriques et les ions Cr^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques, déterminer le nombre d'ions Fe^{2+} par maille et le nombre d'ions Cr^{4+} par maille.

4. En déduire la formule de la chromite $Fe_xCr_yO_z$. Quel est le degré d'oxydation (t) du chrome dans le cristal ?

5. Le paramètre de la maille vaut $a = 419 \text{ pm}$ et le rayon ionique de l'ion O^{2-} vaut $r(O^{2-}) = 140 \text{ pm}$. Dans l'hypothèse où les cations sont tangents aux anions, calculer le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site octaédrique. Calculer de même le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique. (On précise que dans la structure les ions O^{2-} ne sont pas tangents).

6. En réalité, les rayons ioniques sont les suivants : $r(Fe^{2+}) = 76 \text{ pm}$, $r(Cr^{4+}) = 62 \text{ pm}$. Comparer ces valeurs aux valeurs calculées à la question précédente. Commenter.

7. Calculer la masse volumique de la chromite en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Données : $M_O = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $M_{Fe} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{Cr} = 52,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3

30 min

> Corrigé p. 287

L'iode d'argent (d'après E4A)

L'iode d'argent présente à température ambiante deux variétés allotropiques : une forme hexagonale et une forme cubique ayant la structure de la blende que l'on va étudier.

Pour la structure de type blende, le paramètre de la maille, noté a , est égal à 649 pm.

Données :

$M_{Ag} = 107,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_I = 126,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $R_{Ag^+} = 126 \text{ pm}$; $R_I^- = 216 \text{ pm}$; et pour les rayons covalents $R_{Ag} = 134 \text{ pm}$ et $R_I = 133 \text{ pm}$.

1. Sachant que la masse volumique ρ de la structure de AgI cubique vaut $5\,710 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, déterminer le nombre d'unité AgI par maille.

2. Représenter la maille conventionnelle en perspective et en projection cotée en plaçant les ions iodure au sommet du cube. Quel est le mode d'empilement de ces ions (sous-réseau I) ?

3. Préciser la position des ions argent : type de site et taux d'occupation. Sachant que, en prenant l'origine du repère orthonormé sur un ion iodure, l'un

d'eux a pour coordonnées $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$, écrire les coordonnées des autres ions argent dans ce repère.

4. Évaluer la distance séparant deux ions argent plus proches voisins. En déduire la nature du réseau constitué par les ions argent (sous-réseau II). Préciser le décalage existant entre les deux sous-réseaux.

5. Quelles sont les coordinances anion-cation de ces ions ?

6. Calculer la distance d entre un anion et un cation plus proches voisins. Comparer à la somme de leurs rayons ioniques.

7. Que vaudrait le paramètre a' de la maille cubique sur la base des rayons covalents de l'argent et de l'iode ?

8. Analyser la nature de la liaison entre l'iode et l'argent dans cette variété allotropique de AgI .

4

20 min

Corrigé p. 287

Analyse structurale de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

(d'après E3A)

Le germanium et le silicium purs possèdent tous deux une structure cristalline de type diamant. Les centres de deux atomes au contact sont distants de $d_{\text{Ge}} = 241 \text{ pm}$ (respectivement $d_{\text{Si}} = 235 \text{ pm}$).

Atome	Z	masse molaire (g · mol ⁻¹)	Rayon ionique (pm)	Rayon covalent (pm)
C	6			
Si	14	28,1	40	118
Ge	32	72,6	53	122

1. Structure cristalline du germanium

- Donner la configuration électronique des atomes de carbone, de silicium et de germanium dans leur état fondamental. Quelle est leur configuration électronique externe ? À quelle colonne de la classification périodique ces éléments appartiennent-ils ?
- Représenter la maille du germanium en perspective et matérialiser la liaison Ge—Ge. Le cristal est-il ionique ou covalent ? (réponse à justifier)
- Exprimer le paramètre a_{Ge} de cette maille en fonction de d_{Ge} et calculer sa valeur.

Déterminer le nombre d'atomes de germanium par maille ; en déduire le nombre d'atomes N_{Ge} par unité de volume et la masse volumique ρ_{Ge} du germanium.

Le germanium et le silicium, de structures identiques, constituent un alliage non ordonné où les atomes prennent des positions aléatoires dans une structure de type diamant, de formule $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ où x représente la fraction molaire de l'alliage en germanium, telle que : $0 \leq x \leq 1$.

2. Structure cristalline de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

- Expliquer pourquoi $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ possède la même structure que le silicium et le germanium.

La loi de Vegard, applicable pour une association d'atomes qui cristallisent dans le même système, indique que le paramètre de maille $a(x)$ de l'alliage est égal à la combinaison linéaire des paramètres de maille des différents constituants pondérés par leurs fractions molaires respectives.

- Exprimer $a(x)$ en fonction de x et des paramètres de maille a_{Ge} et a_{Si} . Calculer sa valeur pour $x = 0,25$.

c. Calculer le nombre d'atomes de germanium N'_{Ge} et le nombre d'atomes de silicium N'_{Si} dans un mètre cube de $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$. En déduire la masse volumique ρ_{SiGe} de cet alliage.

5

30 min

Corrigé p. 288

Structure du trioxyde de tungstène

(d'après Centrale-Supélec)

Le trioxyde de tungstène solide est, en première approximation, un oxyde ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions tungstène occupent les sommets de la maille et les ions oxyde le milieu des arêtes.

On note a le paramètre de maille.

- Dessiner une maille et vérifier la stœchiométrie du cristal.

- Quelle est la coordinence de l'ion tungstène (par rapport à l'ion oxyde) et le nom du polyèdre de coordination de cet ion ? Quelle est la coordinence de l'ion oxyde (par rapport à l'ion tungstène) ? En déduire le nombre de polyèdres auxquels appartient chaque ion oxyde. Représenter une nouvelle maille déduite de celle du 1. par une translation

$\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$ et proposer une autre description simple de la structure.

- On admet une tangence anion-cation. Calculer la compacité du cristal WO_3 . Conclure.

Le centre du cube et le milieu des faces de la maille dessinée au 1. sont vides.

- Calculer le rayon maximal des cations M^+ qui pourraient s'insérer dans ces deux sites sans déformation de la structure.

On observe expérimentalement que les cations M^+ avec $M = \text{H, Li, Na, K}$ peuvent s'insérer dans le cristal et qu'ils s'insèrent tous dans le même type de site.

- En déduire le type de site occupé. Comment est alors assurée l'électroneutralité du cristal ?

Données : $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$M_{\text{W}} = 184 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	O ²⁻	W ⁶⁺
Rayons ioniques (pm)	10 ⁻⁵	78	98	133	132	62

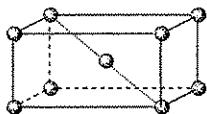
6

30 min

> Corrigé p. 289

Étude d'un réseau métallique

1. Le protactinium (Pa) est l'un des rares métaux présentant un réseau quadratique centré : la maille est un prisme droit à base carrée dont le centre et les sommets sont occupés par un atome.



a. Sachant que le réseau a pour paramètres :
 $a = b = 392,5 \text{ pm}$; $c = 323,8 \text{ pm}$;

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, montrer que chaque atome est entouré d'un certain nombre d'atomes voisins situés à deux distances très proches d' et d'' que l'on calculera.

b. Dans le cas d'un réseau idéal, $d' = d''$. Pour quelle valeur théorique du rapport $z = \frac{c}{a}$ ces distances seraient-elles identiques ? Comparer la valeur trouvée à la valeur expérimentale.

c. Quelles seraient alors – toujours dans le cas du réseau idéal et en assimilant les atomes à des sphères rigides – l'expression et la valeur numérique de la compacité C ?

2. Soit maintenant un réseau quadratique centré présentant un rapport $z = \frac{c}{a}$ quelconque, et résultant de l'arrangement dans l'espace de sphères rigides identiques tangentes à leurs plus proches voisines. On y trouve chaque sphère entourée de quatorze sphères voisines parmi lesquelles :

N_1 sphères à la distance d_1

N_2 sphères à la distance d_2

N_3 sphères à la distance d_3

avec $N_1 > N_2 > N_3$.

a. Quelles sont les valeurs de N_1 , N_2 et N_3 ? Donner l'expression en fonction de a et de z des distances correspondantes d_1 , d_2 et d_3 .

b. Représenter dans un même repère les graphes des variations de ces trois distances en fonction de z ; on se limitera à l'intervalle $[0, 2]$.

c. Pour quelle valeur particulière z_0 observe-t-on l'égalité de d_2 et de d_3 ? En déduire :

- la nature du réseau cristallin alors formé,
- la valeur de la coordinence,
- l'expression et la valeur de la compacité C_0 .

d. Pour quelle valeur particulière z_1 du rapport $\frac{c}{a}$ chaque sphère du réseau est-elle simultanément en contact avec 10 voisines ? Donner l'expression et la valeur de la compacité C_1 .

e. Pour quelle valeur particulière z_2 du rapport $\frac{c}{a}$ chaque sphère du réseau est-elle simultanément en contact avec 12 voisines ? Donner l'expression et la valeur de la compacité C_2 .

f. Indiquer la nature du réseau formé lorsque la coordinence est maximale et le lien géométrique qui le rattache au réseau initial.

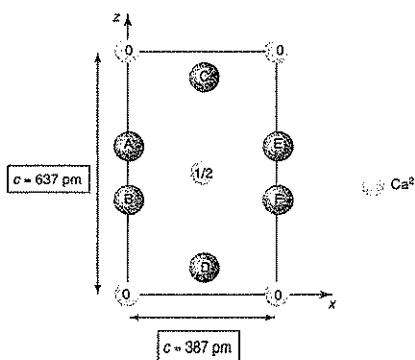
7

15 min

> Corrigé p. 291

Le carbure de calcium (d'après CCP)

La maille cristalline du carbure de calcium est un prisme droit à base carrée. La représentation de la maille suivant une projection orthogonale suivant l'axe Oy est la suivante :



La cote des ions calcium Ca^{2+} selon l'axe Oy perpendiculaire à la figure, exprimée en fraction du paramètre de la maille a , est inscrite dans le cercle correspondant (par souci de clarté, la cote 1 dans les cercles des atomes se trouvant à cette cote n'a pas été indiquée).

Les atomes de carbone constituant les ions carbures C_2^{2-} (notés A à F) ont des positions particulières

res dont les coordonnées sont fournies dans le tableau suivant :

	C1	C2	C3	C4
x	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
y	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
z	0,406	0,906	0,594	0,094

On donne : $M(\text{Ca}) = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
et $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calculer la masse volumique du carbure de calcium.

2. Déterminer à quel(s) atome(s) de carbone (A à F) correspond chacune des positions atomiques (C1 à C4). Quels sont les atomes de carbone les plus proches ? En déduire la plus courte distance C—C.

3. Les ouvrages de cristallographie présentent souvent une « pseudo-maille presque cubique » pour CaC_2 . Cette pseudo-maille, quadratique en fait, est construite suivant la diagonale de la face xOy de la maille. En utilisant une projection cotée sur le plan xOy , représenter l'arrangement des cations Ca^{2+} de cette pseudo-maille. Quel type d'arrangement est mis en lumière ?

Tester ses connaissances

1

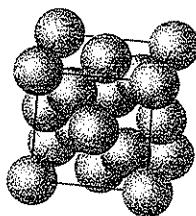
Structure	Description de la maille	Tangence entre sphères rigides
1. Structure hexagonale compacte	Prisme droit de hauteur c à base losange de côté a . Occupation de tous les sommets du prisme et du centre de gravité d'un des deux triangles équilatéraux à la cote $\frac{c}{2}$.	Dans les plans de base, la tangence se fait suivant les côtés du losange. Il y a aussi tangence entre les trois sphères du plan de cote 0 et celle de cote $\frac{c}{2}$.
2. Structure cubique faces centrées	Cube d'arête a . Occupation des sommets du cube et du centre des faces.	Tangence des sphères suivant la diagonale d'une face.
3. Structure cubique centrée	Cube d'arête a . Occupation des sommets du cube et du centre du cube.	Tangence des sphères suivant la diagonale du cube.

2

Structure	Description de la maille	Tangence entre sphères rigides
1. Structure de type CsCl	Cube d'arête a . Occupation des sommets du cube par les ions chlorure et du centre du cube par les ions césum.	Tangence anion-cation suivant la diagonale du cube.
2. Structure de type NaCl	Cube d'arête a . Occupation des sommets du cube et du centre des faces par les ions chlorure et de tous les sites octaédriques de la maille par les ions sodium.	Tangence anion-cation suivant l'arête du cube.
3. Structure de type ZnS	Cube d'arête a . Occupation des sommets du cube et du centre des faces par les ions sulfure et d'un site tétraédrique sur deux de manière alternée par les ions zinc.	Tangence anion-cation suivant la demi-diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$.
4. Structure de type fluorine	Cube d'arête a . Occupation des sommets du cube et du centre des faces par les ions calcium et de tous les sites tétraédriques de la maille par les ions fluorure.	Tangence anion-cation suivant la demi-diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$.

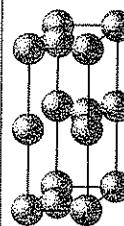
3

1. Diamant



La demi-diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$ représente la longueur de la liaison C—C.

2. Graphite



La longueur de la liaison C—C correspond aux deux tiers de la hauteur du triangle équilatéral contenu dans le losange de la base. La distance entre les plans est plus grande.

- 4 Réponse a. Dans le modèle du cristal parfait la cohésion de la structure est assurée par une tangence anion-cation.
- 5 Réponse b. Le paramètre de la maille est imposé par la tangence anion-cation, les anions ne devant pas s'inter-pénétrer mais n'étant pas nécessairement tangents.

Savoir appliquer le cours

1. Les rayons atomiques du cuivre et de l'or étant de dimension voisine, il s'agit d'un alliage de substitution.

2. La maille est un parallélépipède rectangle, elle présente deux faces carrées de côté a . Ces faces contiennent uniquement les atomes d'argent. Les quatre autres faces sont rectangulaires de côtés a et b . Il y a tangence des atomes d'argent suivant la diagonale du carré de côté a . On a donc :

$$4R_{\text{Ag}} = a\sqrt{2} \Leftrightarrow a = 2\sqrt{2}R_{\text{Ag}}$$

A.N. : $a = 407 \text{ pm}$.

Il y a tangence des atomes d'argent et de cuivre suivant la diagonale du rectangle de côtés a et b . La diagonale du rectangle a pour longueur $\sqrt{a^2 + b^2}$. On a donc :

$$2R_{\text{Ag}} + 2R_{\text{Cu}} = \sqrt{a^2 + b^2}$$

$$\Leftrightarrow b = \sqrt{(2R_{\text{Ag}} + 2R_{\text{Cu}})^2 - (2\sqrt{2}R_{\text{Ag}})^2}$$

A.N. :

$$b = \sqrt{(2 \times 144 + 2 \times 128)^2 - (2\sqrt{2} \times 144)^2} \approx 360 \text{ pm}$$

$b = 360 \text{ pm}$.

2. Il faut établir les conditions sur les rapports des rayons ioniques nécessaires pour avoir stabilité de la structure.

Pour une coordinence 8-8 et donc une structure de type CsCl, si a désigne l'arête de la maille, la tangence anion-cation conduit à la relation géométrique fondamentale de la structure : $a\sqrt{3} = 2r^+ + 2r^-$. Le modèle des sphères rigides impose que les anions ne s'inter-pénètrent pas ; on doit avoir $a \geq 2r^-$. La combinaison de ces deux contraintes impose :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1.$$

Pour une coordinence 6-6 et donc une structure de type NaCl, si a désigne l'arête de la maille, la tangence anion-cation conduit à la relation géométrique fondamentale de la structure : $a = 2r^+ + 2r^-$. Le modèle des sphères rigides impose que les anions ne s'inter-pénètrent pas ; on doit avoir $a/\sqrt{2} \geq 4r^-$.

La combinaison de ces deux contraintes impose :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1.$$

Pour une coordinence 4-4 et donc une structure de type blende, si a désigne l'arête de la maille, la tangence anion-cation conduit à la relation géométrique fondamentale de la structure : $a\frac{\sqrt{3}}{4} = r^+ + r^-$.

Le modèle des sphères rigides impose que les anions ne s'inter-pénètrent pas ; on doit avoir $a\sqrt{2} \geq 4r^-$.

La combinaison de ces deux contraintes impose :

$$\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1.$$

$0,225 \leq \frac{r^+}{r^-}$ type blendé	$\leq 0,41 + \frac{r^+}{r^-}$ type NaCl	$\leq 0,732 \leq \frac{r^+}{r^-}$ type CsCl
coordonnée Li	coordonnée Ba	coordonnée Cs

Composés	MgO	MgS	BaO	BaS	AgCl
$\frac{r^+}{r^-}$	0,47	0,35	0,96	0,73	0,70
Type de structure	NaCl	Blende	CsCl	NaCl	NaCl

3. La maille est une maille cubique d'arête a ; les ions sulfure occupent les sommets du cube et le centre des faces et les ions zinc occupent un site tétraédrique sur deux.

La population de la maille est de 4 ions sulfure et 4 ions zinc :

$$\text{pour } S^{2-} : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

et pour Zn^{2+} : $4 \times \frac{1}{8} = 4$.

La masse volumique permet de déterminer le paramètre a de la maille :

$$\rho = \frac{4M_{Zn} + 4M_S}{N_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4M_{Zn} + 4M_S}{N_A \rho}}$$

$$\text{A.N. : } a = \sqrt[3]{\frac{4 \times 65 \cdot 10^{-3} + 4 \times 32 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 4080}} \approx 5,41 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$a = 541 \text{ pm.}$$

2. Si a désigne l'arête de la maille, la tangence anion-cation conduit à la relation géométrique fondamentale

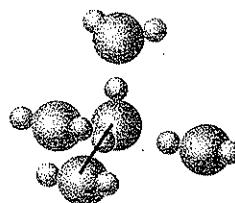
de la structure : $\frac{a\sqrt{3}}{4} = r^+ + r^-$ car la tangence se fait suivant la demi-diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$.

$$\text{On a donc } r^+ = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r^-.$$

$$\text{A.N. : } r^+ = 50 \text{ pm.}$$

3. La valeur trouvée à partir du modèle du cristal ionique parfait conduit à une valeur du rayon de Zn plus faible que celle mesurée en réalité. La liaison Zn—S a un caractère covalent marqué.

4



1. La glace appartient à la famille des cristaux moléculaires.

2. La cohésion de la glace est assurée par des liaisons hydrogène.

3. Considérons une molécule d'eau placée dans un site tétraédrique de la maille. L'enchaînement O—H...|O se fait suivant la demi-diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$.

On a donc suivant cette demi-diagonale :

$$a \frac{\sqrt{3}}{4} = d_1 + d_2 \Leftrightarrow d_2 = a \frac{\sqrt{3}}{4} - d_1.$$

$$\text{A.N. : } d_2 = 176 \text{ pm.}$$

d_2 correspond à la longueur de la liaison hydrogène.

4. La maille est une maille cubique d'arête a ; les molécules d'eau occupent les sommets du cube, le centre des faces et un site tétraédrique sur deux.

La population de la maille est :

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{8} = 8 \text{ molécules d'eau par centre de la moitié des petits cubes}$$

maille.

$$p = \frac{8M_{H_2O}}{N_A a^3}.$$

$$\text{A.N. : } p = \frac{8 \times 18 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} (637 \cdot 10^{-10})^3} \approx 925 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3};$$

$p = 925 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, ce qui est plus faible que la masse volumique de l'eau.

5. On considère que le processus de sublimation met en jeu l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion du cristal. Chaque molécule d'eau engage quatre liaisons hydrogène (elle « donne » ses deux hydrogènes et elle « accepte » deux hydrogènes de ses voisines par ses deux doublets non liants). Ces liaisons hydrogène étant engagée entre deux molécules, cela revient à dire que chaque molécule d'eau engage en propre deux liaisons hydrogène. L'énergie d'une mole de liaison hydrogène est donc d'environ $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

S'entraîner

1. La maille est une maille cubique d'arête a ; les atomes de lithium occupent les sommets et le centre du cube. La population de la maille est :

$$\underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommet}} + \underbrace{1}_{\text{centre}} = 2 \text{ atomes de lithium par maille.}$$

$$\text{La masse volumique est : } \rho = \frac{2M_{\text{Li}}}{N_A a^3}.$$

$$\text{A.N. : } \rho = \frac{2 \times 6,94 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} (350 \cdot 10^{-12})^3} = 538 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

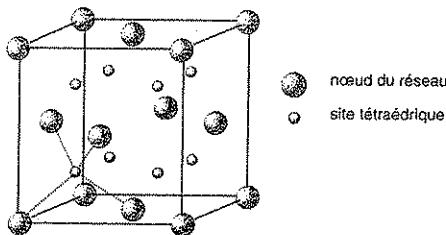
La masse volumique est donc de $538 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Ce métal léger pourrait être utilisé dans l'industrie aéronautique et spatiale mais ce serait très dangereux. Ce métal est très réducteur.

2. Soit m la masse remplacée et V le volume d'aluminium correspondant et soit Δm la variation de masse correspondante. Quand on remplace un volume V d'aluminium par un même volume de lithium, on a une variation de masse $\Delta m = m_{\text{Al}} - m_{\text{Li}}$. Il vient :

$$\Delta m = \rho_{\text{Al}} V - \rho_{\text{Li}} V \Leftrightarrow \Delta m = \rho_{\text{Al}} V \left(1 - \frac{\rho_{\text{Li}}}{\rho_{\text{Al}}} \right)$$

$$\Leftrightarrow \Delta m = m \left(1 - \frac{\rho_{\text{Li}}}{\rho_{\text{Al}}} \right) \Leftrightarrow m = \frac{\Delta m}{1 - \frac{\rho_{\text{Li}}}{\rho_{\text{Al}}}}.$$

$$\text{A.N. : } m = \frac{100}{1 - \frac{538}{2700}} = 125 \text{ kg.}$$



2. Nombre de O^{2-} par maille :

$$\underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommet du cube}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{centre des faces}} = 4 \text{ soit } 4\text{O}^{2-} \text{ par maille.}$$

3. Nombre de sites octaédriques par maille :

$$\underbrace{12 \times \frac{1}{4}}_{\text{milieu des arêtes}} + \underbrace{1}_{\text{centre du cube}} = 4; \text{ puisque } \text{Cr}^{3+} \text{ occupe la moitié des sites octaédriques sur a 2Cr}^{3+} \text{ par maille.}$$

Nombre de sites tétraédriques par maille : 8 (ils sont tous dans la maille); puisque Fe^{2+} occupe un huitième des sites tétraédriques on a 1 Fe^{2+} par maille.

4. La chromite a donc pour formule FeCr_2O_4 . Pour respecter la neutralité électrique du cristal, on doit avoir $2 + 2t - 8 = 0$, soit $t = 3$. Le chrome est au degré d'oxydation III, on a Cr^{3+} .

5. Le contact cation-anion impose :

* une tangence anion-cation sur une demi-arête pour le site octaédrique. On a alors :

$$r(\text{O}^{2-}) + r(\text{Octa}) = \frac{a}{2} \Leftrightarrow r(\text{Octa}) = \frac{a}{2} - r(\text{O}^{2-})$$

* une tangence anion-cation sur le quart de la diagonale du cube d'arête a pour le site tétraédrique. On a alors

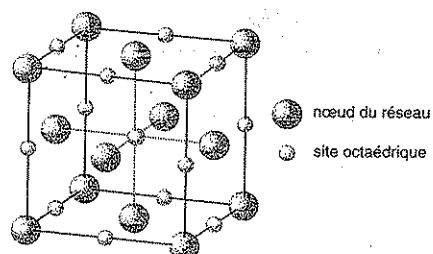
$$r(\text{O}^{2-}) + r(\text{Tetra}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Leftrightarrow r(\text{Tetra}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r(\text{O}^{2-})$$

$$\text{A.N. : } \begin{cases} r(\text{Octa}) = \frac{419}{2} - 140 = 70 \text{ pm} \\ r(\text{Tetra}) = \frac{419\sqrt{3}}{4} - 140 = 41 \text{ pm} \end{cases}$$

6. Le rayon du cation Cr^{3+} vaut 62 pm, ce qui convient bien pour placer Cr^{3+} dans un site octaédrique. Par contre, d'importantes distorsions seront nécessaires pour placer Fe^{2+} , de rayon 76 pm, dans un site ne pouvant contenir qu'une sphère de 41 pm de rayon au maximum !

2. Dans une maille cubique faces centrées, les anions O^{2-} se placent aux sommets du cube et au centre des faces.

Les sites octaédriques sont situés au centre du cube et au milieu des arêtes.



Les sites tétraédriques sont situés au centre de chacun des 8 petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$.

Ce qui est, *a priori*, curieux, dans cette structure, c'est que le plus gros cation (Fe^{2+}) se place dans le site le plus petit, le site tétraédrique. Ceci étant, un seul des 8 sites tétraédriques est occupé, ceci compense donc certainement cela.

$$7. \rho = \frac{M(\text{FeCr}_2\text{O}_4)}{N_A a^3}$$

$$= \frac{(55,8 + 2 \times 52 + 4 \times 16) \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} (419 \cdot 10^{-12})^3} = 5,054 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\rho \approx 5,05 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

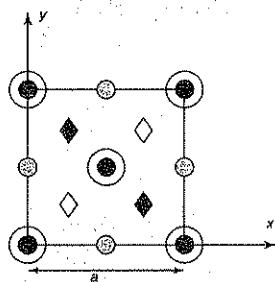
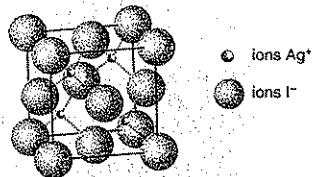
➤ 3. 1. Soit n le nombre d'entité AgI par maille,

$$\rho = \frac{n M_{\text{AgI}}}{N_A a^3} \Leftrightarrow n = \frac{\rho N_A a^3}{M_{\text{AgI}}}$$

$$\text{A.N. : } n = \frac{5,710 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times (649 \cdot 10^{-12})^3}{(107,8 \cdot 10^{-3} + 126,9 \cdot 10^{-3})} \approx 4.$$

Il y a 4 entités AgI par maille.

2.



- Ion iodure plan de cote 0
- Ion iodure plan de cote a
- Ion iodure plan de cote $\frac{a}{2}$
- ◇ Ion argent plan de cote $\frac{a}{4}$
- ◆ Ion argent plan de cote $\frac{3a}{4}$

Le mode d'empilement des ions iodures est un empilement de type (A, B, C).

3. Les ions argent occupent un site tétraédrique sur deux. On prend l'origine du repère orthonormé sur un ion iodure, l'un des ions argent a pour coordonnées $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$, il s'agit d'un ion du plan de cote $\frac{a}{4}$, l'autre ion appartenant au même plan a pour coordonnées $(\frac{3}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$. Pour les ions appartenant au plan de cote $\frac{3}{4}a$, l'un a pour coordonnées $(\frac{3}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{3}{4}a)$ et l'autre a pour coordonnées $(\frac{1}{4}a, \frac{3}{4}a, \frac{3}{4}a)$.

4. La distance entre deux ions argent dans un même plan (celui de cote $\frac{a}{4}$ par exemple) est donnée par :

$$\sqrt{\left(\frac{3}{4}a - \frac{1}{4}a\right)^2 + \left(\frac{3}{4}a - \frac{1}{4}a\right)^2 + \left(\frac{1}{4}a - \frac{1}{4}a\right)^2} \text{ soit encore}$$

$$\sqrt{2\left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

ce qui correspond à la longueur de la demi-diagonale d'une face d'un cube d'arête a .

La tangence entre les ions argent se fait donc suivant la diagonale d'une face d'un cube d'arête a ce qui correspond au critère de tangence des empilements [A, B, C]. Les ions argent constituent donc aussi un réseau cubique

que faces centrées. Ce dernier est décalé de $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ dans la direction de la diagonale du cube.

5. La coordinence anion-cation est une coordinence 4-4, les ions se plaçant dans les sites tétraédriques du réseau d'accueil.

6. La tangence anion-cation se fait suivant la demi-diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$. On a donc $d = \frac{a\sqrt{3}}{4}$.

A.N. : $d = 281 \text{ pm}$. Or, la somme des rayons ioniques $R_{\text{Ag}^+} + R_{\text{I}^-}$ est égale à 342 pm ce qui est bien supérieur à la valeur précédente.

$$7. \text{On aurait } a' = \frac{4(R_{\text{Ag}} + R_{\text{I}})}{\sqrt{3}}$$

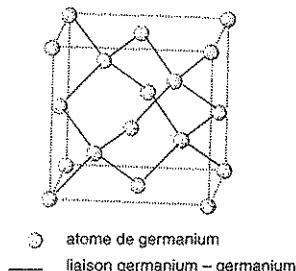
A.N. : $a' = 616 \text{ pm}$ ce qui est proche de la valeur de l'énoncé.

8. Dans cette variété allotropique de AgI , la liaison entre Ag et I a un caractère covalent marqué.

➤ 4. 1. a. C : $1s^2 2s^2 2p^2$, Si : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, Ge : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$.

La configuration électronique des électrons de valence est en $ns^2 np^2$: ils appartiennent tous à la même colonne, la colonne 14.

b.



Le germanium cristallise dans une structure type diamant : les atomes de germanium occupent les nœuds d'une maille cfc et la moitié des sites tétraédriques.

On donne $d_{Ge} = 241 \text{ pm}$, ce qui correspond quasiment au double du rayon covalent du germanium ($2 \times 122 = 244 \text{ pm}$). On peut proposer un modèle de cristal covalent.

c. La plus courte distance Ge-Ge correspond au quart de la diagonale du cube d'arête a (distance du sommet du cube au centre du site tétraédrique soit au centre du petit cube d'arête $\frac{a}{2}$) :

$$d_{Ge} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{4d_{Ge}}{\sqrt{3}} = 557 \text{ pm}. \text{ Le paramètre}$$

de la maille est $a = 557 \text{ pm}$.

Nombre d'atomes de germanium par maille :

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

sommets centre sites
du cube des faces tétraédriques

Il y a 8 atomes de germanium par maille.

On a 8 atomes de Ge dans $(557 \cdot 10^{-12})^3 \text{ m}^3$, soit

$$N_{Ge} = \frac{8}{(557 \cdot 10^{-12})^3} = 4,6 \cdot 10^{28} \text{ atomes} \cdot \text{m}^{-3}, \text{ ou encore}$$

$$76,8 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}.$$

La valeur de la masse volumique se déduit du calcul précédent. $\rho = M_{Ge} \cdot 76,8 \cdot 10^3 = 5,6 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

2. a. Ge et Si ont la même valence; des rayons covalents quasiment égaux, les mêmes structures cristallines. On ne doit donc pas s'attendre à d'importantes perturbations de la structure si on remplace aléatoirement des atomes de l'un par des atomes de l'autre dans la structure. On obtient ainsi un alliage de substitution.

b. La loi de Végaard revient à écrire :

$$a(n_{Si}, n_{Ge}) = \frac{n_{Si}}{n_{Si} + n_{Ge}} a_{Si} + \frac{n_{Ge}}{n_{Si} + n_{Ge}} a_{Ge}.$$

Soit avec x , fraction molaire en germanium :

$$a(x) = (1-x)a_{Si} + xa_{Ge}$$

D'après la question 1. c., on connaît $a_{Ge} = 557 \text{ pm}$.

Un calcul identique, avec $d_{Si} = 235 \text{ pm}$, conduit à $a_{Si} = 543 \text{ pm}$.

$$\text{Ainsi } a(0,25) = 0,75 \times 543 + 0,25 \times 557 = 547 \text{ pm}.$$

c. On a cette fois 8 atomes dans $(547 \cdot 10^{-12})^3 \text{ m}^3$, soit

$$\frac{8}{(547 \cdot 10^{-12})^3} = 4,9 \cdot 10^{28} \text{ atome} \cdot \text{m}^{-3},$$

ou encore $83,5 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. La fraction molaire en germanium valant 0,25 on a :

$$N'_{Ge} = 0,25 \times 4,9 \cdot 10^{28} = 1,2 \cdot 10^{28} \text{ atome} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 19,9 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$N'_{Si} = 0,75 \times 5,0 \cdot 10^{28} = 3,7 \cdot 10^{28} \text{ atome} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 61,5 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

On en déduit alors la masse volumique de l'alliage :

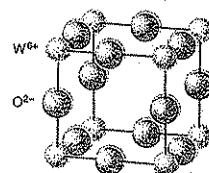
$$\rho_{Si_{0,25}Ge_{0,75}} = \frac{N'_{Ge}M_{Ge} + N'_{Si}M_{Si}}{V}$$

$$= 19,9 \cdot 10^3 \times 72,6 \cdot 10^{-3} + 61,5 \cdot 10^3 \times 28,1 \cdot 10^{-3}$$

$$= 3173 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3};$$

$$\rho_{Si_{0,75}Ge_{0,25}} = 3,2 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

5. 1.



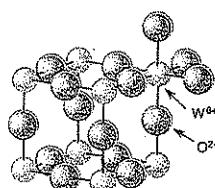
Les sphères ● représentent les ions tungstène, les ○ les anions oxyde.

Les ions tungstène W^{6+} occupent les sommets du cube, il y a $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ion W^{6+} par maille.

Les anions oxyde O^{2-} occupent le milieu des arêtes, il y a $12 \times \frac{1}{4} = 3$ ions O^{2-} par maille.

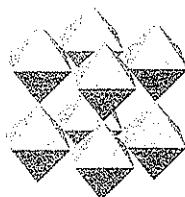
On a bien un cristal de WO_3 .

2.



Chaque ion tungstène (comme par exemple celui mis en évidence sur le schéma) a 6 plus proches voisins oxyde : la coordinence est 6. Il se trouve au centre d'un octaèdre.

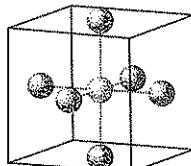
Chaque ion oxyde se trouve entre deux ions tungstène, la coordinence O^{2-}/W^{6+} est 2. Ainsi, les octaèdres d'oxydes partagent leurs sommets.



Si on opère une translation d'une demi-grande diagonale du cube :

Un ion tungstène se retrouve au centre du nouveau cube ; les ions oxyde se retrouvent au milieu des faces.

On obtient alors la structure ci-dessous.



On peut très bien décrire le cristal comme un réseau cubique simple le motif étant un octaèdre de WO_3 dont le centre se place au centre du cube.

3. Si cations et anions sont tangents, la tangence se fait suivant l'arête du cube. On alors $a = 2r(O^{2-}) + 2r(W^{6+})$, son volume vaut donc :

$$V_{\text{maille}} = a^3 = (2r(O^{2-}) + 2r(W^{6+}))^3.$$

Le volume occupé par les ions vaut :

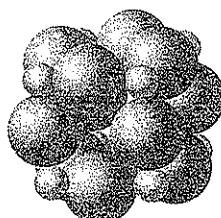
$$V_{\text{occupé}} = \frac{4}{3}\pi(r(W^{6+}))^3 + 3 \times \frac{4}{3}\pi(r(O^{2-}))^3.$$

On en déduit la compacité de la structure :

$$C = \frac{\text{Volume occupé par les ions}}{\text{Volume de la maille}}$$

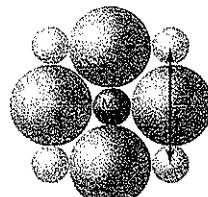
$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi((r(W^{6+}))^3 + 3(r(O^{2-}))^3)}{8(r(W^{6+}) + r(O^{2-}))^3} = \frac{\pi}{6} \times \frac{62^3 + 3 \times 132^3}{(62 + 132)^3} = 0,51$$

$C = 0,51$: on a une structure relativement peu compacte.



Remarque : en tenant compte des rayons respectifs des ions on aurait la structure ci-avant.

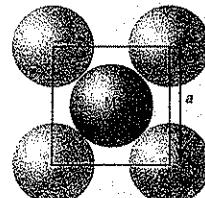
4.



On propose d'insérer un cation métallique M^+ au centre des faces. En isolant l'une d'elles, on obtient le schéma ci-dessus. On constate alors qu'à la longueur a correspond, au maximum, aussi bien un contact entre O^{2-} et W^{6+} qu'entre O^{2-} et M^+ .

$$a = 2r(W^{6+}) + 2r(O^{2-}) \geq 2r(M^+) + 2r(O^{2-}).$$

Soit $r(M^+) \leq r(W^{6+}) = 62 \text{ pm}$.



On propose d'insérer un cation métallique M^+ au centre du cube. En coupant le cube au milieu des arêtes et parallèlement à une face on obtient le schéma ci-dessus. On en déduit sur la diagonale que :

$$a\sqrt{2} \geq 2r(M^+) + 2r(O^{2-}) \text{ alors que l'on a toujours :}$$

$$a = 2r(W^{6+}) + 2r(O^{2-}).$$

Il s'en suit :

$$(r(W^{6+}) + r(O^{2-}))\sqrt{2} \geq r(M^+) + r(O^{2-})$$

$$\Leftrightarrow r(M^+) \leq r(W^{6+})\sqrt{2} + r(O^{2-})(\sqrt{2} - 1)$$

$$\text{A.N. : } r(M^+) \leq 62\sqrt{2} + 132(\sqrt{2} - 1) = 142 \text{ pm.}$$

$$\text{A.N. : } r(M^+) \leq 142 \text{ pm.}$$

5. Le site situé au centre du cube est plus grand, il est capable de contenir tous les ions proposés. Le site occupé est le centre du cube. L'électroneutralité du cristal est assurée par la réduction des ions W^{6+} en ions W^{5+} .

6. 1. a. Prenons l'atome situé au centre de la maille, il possède quatre voisins (les atomes situés aux centres des quatre mailles adjacentes) à une distance $d' = a$.
A.N. : $d' = 392,5 \text{ pm}$.

Cet atome possède aussi huit voisins (les atomes occupant les sommets de la maille) à une distance d'' correspondant à la demi-diagonale du parallélépipède. La diagonale de la face carrée vaut $a\sqrt{2}$, la valeur de la

longueur de la diagonale d du parallélépipède est obtenue par application du théorème de Pythagore :

$$d^2 = (a\sqrt{2})^2 + c^2 \Leftrightarrow d = \sqrt{2a^2 + c^2} \Leftrightarrow d'' = \frac{1}{2}\sqrt{2a^2 + c^2}$$

A.N. : $d'' = 321,3$ pm.

b. $d' = d'' \Leftrightarrow a = \frac{1}{2}\sqrt{2a^2 + c^2} \Rightarrow a^2 = \frac{2a^2 + c^2}{4}$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{c}{a}\right)^2 = 2 \Rightarrow z = \frac{c}{a} = \sqrt{2}$$

Ici, $z = \frac{c}{a} \approx 0,8$, le réseau métallique étudié est loin d'être idéal.

c. Déterminons la population de la maille.

sommet $\overbrace{\frac{1}{8}}^{\text{centre}} + \overbrace{1}^{} = 2$. Il y a deux atomes par maille.

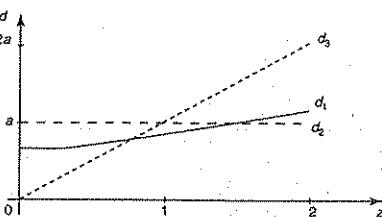
La compacité C est donné par $C = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^2 \sqrt{2}a}$. La tangence des atomes conduit à $a = 2R$. Il vient donc

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{(2R)^3 \sqrt{2}} \Leftrightarrow C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \quad \text{A.N. : } C = 0,74.$$

2. a. Considérons la sphère située au centre de la maille, elle possède huit voisines situées aux huit sommets de la maille, quatre voisines situées au centre de quatre des six mailles adjacentes et à une distance a et deux voisines situées au centre de deux des six mailles adjointes et à une distance c . On a donc :

$$N_1 = 8 \text{ et } d_1 = \frac{1}{2}\sqrt{2a^2 + c^2} = \frac{a}{2}\sqrt{2 + z^2}, \quad N_2 = 4 \text{ et } d_2 = a \text{ et } N_3 = 2 \text{ et } d_3 = c = za.$$

b.



c. $d_2 = d_3$ pour $z_0 = 1$. ($a = c$)

On a alors un réseau cubique centré, la coordination est de 8.

Dans une structure cubique centrée, il y a 2 motifs par maille soit 2 sphères de rayon R .

$$\text{On a } C_0 = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}.$$

La relation géométrique fondamentale de cette structure est donnée par la tangence des sphères suivant la diagonale du cube d'arête a : $4R = \sqrt{3}a$. Il vient :

$$C_0 = \frac{2\left(\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3\right)}{a^3} = \frac{\left(\frac{\sqrt{3}}{8}\pi a^3\right)}{a^3} \Leftrightarrow C_0 = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 0,68.$$

d. Chaque sphère du réseau est simultanément en contact avec 10 voisines si $d_1 = d_3$, c'est-à-dire

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

pour $z_1 = \sqrt{\frac{2}{3}}$.

Dans ces conditions, on a $c = 2R$. On a alors pour la com-

$$\text{pacité } C_1 = \frac{2\left(\frac{4}{3}\pi(R)^3\right)}{a^2 c} = \frac{2\left(\frac{4}{3}\pi\left(\frac{c}{2}\right)^3\right)}{\frac{3}{2}c^2 c} \Leftrightarrow C_1 = \frac{2\pi}{9} \approx 0,70.$$

e. Chaque sphère du réseau est simultanément en contact avec 12 voisines si $d_1 = d_2$, c'est-à-dire

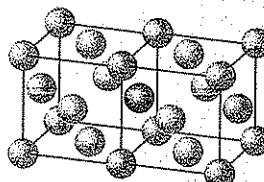
$$\frac{1}{2}\sqrt{2a^2 + c^2} = a \Rightarrow \left(\frac{c}{a}\right)^2 = 2 \text{ pour } z_2 = \sqrt{2}. \text{ On retrouve}$$

la condition du réseau idéal étudié à la question 1.

On a alors pour la compacité $C_2 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$.

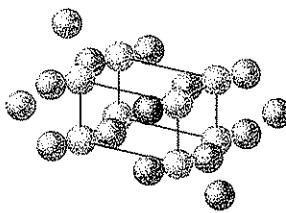
f. La coordination 12 est la coordination maximale. Elle correspond à un réseau cubique faces centrées pour lequel la maille considérée est un prisme droit à base carrée de côté $a\sqrt{2}$ et de hauteur a .

On a représenté ci-dessous deux mailles adjacentes du réseau cubique faces centrées.



Le contour de ces mailles est matérialisé (\).

Les atomes sont coloriés différemment. Celui représenté (\) se trouve au centre de la face commune ; 8 centres de faces sont (\) et les autres atomes de la structure sont (\). Une rotation (d'un huitième de tour) selon le grand axe de la structure précédente conduit à la figure ci-dessous. On matérialise cette fois le contour de la maille quadratique centrée.



Les atomes (●) sont aux sommets, l'atome (○) au centre de cette maille. Tous les atomes (●) se trouvent à l'extérieur de la maille.

7. 1. Déterminons la population de la maille. Pour les

ions calcium, il y a $\frac{8 \times 1}{8} + \frac{1}{1} = 2$ ions calcium par

maille. Pour le carbone, il y a $\frac{4 \times 1}{2} + \frac{1}{2} = 4$ carbones par maille. Soit 2 entités CaC_2 par maille.

$$\rho = \frac{2M(\text{CaC}_2)}{N_A a^3 c}$$

$$\begin{aligned} \text{A.N. : } \rho &= \frac{2(40,0 + 2 \times 12,0) \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} (387,0 \cdot 10^{-12}) 637,0 \cdot 10^{-12}} \\ &= 2\,229 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

$$\rho = 2,23 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

2.

C1	C2	C3	C4
$B(x=0)$ et $F(x=a)$	C	$B(x=0)$ et $E(x=a)$	D

Les atomes de carbones les plus proches sont ceux qui occupent les positions C1 et C3.

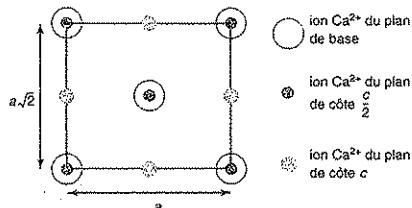
Calculons d_1 la distance entre les positions C1 et C3.

A.N. : $d_1 = \sqrt{(0,594 - 0,406)^2} \approx 0,188$. La plus courte distance entre deux carbones vaut donc d_{1c} .

A.N. : $d_{CC} = 119,8 \text{ pm}$.

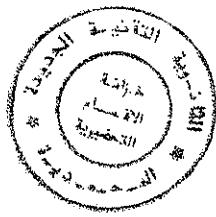
Remarque : cette distance correspond aussi à la distance entre les positions C2 d'une maille et C4 de la maille du dessus.

3.



En projection sur le plan xOy .

On met en évidence une pseudo structure cubique faces centrées des ions calcium.



Thermodynamique chimique : premier principe



1 Premier principe de la thermodynamique – Transferts thermiques lors d'une réaction chimique

1.1. Système physico-chimique

Un système est un corps ou un ensemble de corps séparé du milieu extérieur par une surface. Lorsque la nature chimique et l'état physique des différents constituants sont précisés, on parle de système physico-chimique.

Deux types de variables d'état vont permettre de décrire ce système :

- les variables d'état **extensives** qui sont **additives** (volume V , masse m , quantité de matière n) ;
- les variables d'état **intensives** définies, à l'équilibre, en tout point du système et **indépendantes de la quantité de matière** (température T , pression P , concentration C).

Un système fermé n'échange pas de matière avec le milieu extérieur par opposition à un système ouvert.

1.2. Modèles de transformation

On considère un système subissant une transformation entre deux états d'équilibre. Suivant la nature du réacteur, différents modèles de transformations peuvent être envisagés :

- transformation **isochore monotherme** : le réacteur de volume constant permet les échanges thermiques avec le milieu extérieur de température constante ;
- transformation **monobare monotherme** : le réacteur est par exemple ouvert sur le milieu extérieur de pression et température constantes ;
- transformation **adiabatique** : le réacteur est calorifugé, les échanges thermiques ne sont pas possibles.

Remarque
Le modèle de la transformation monotherme monobare est le plus utilisé en chimie.

En thermochimie, les transformations sont telles que la nature chimique des constituants du système est modifiée : des liaisons sont rompues, d'autres formées ce qui est à l'origine d'échanges d'énergie. Ces transformations chimiques peuvent être accompagnées de transformations physiques (changement d'états par exemple).

1.3. Premier principe de la thermodynamique

1.3.1. Énoncé

- Pour tout système macroscopique, on peut définir une fonction d'état extensive, l'énergie interne notée U .
 - Pour un système immobile dans le référentiel d'étude, effectuant une transformation entre deux états A et B, la variation d'énergie interne $\Delta U_{A \rightarrow B}$ est égale à l'énergie reçue par le système sous forme de travail $W_{A \rightarrow B}$ et de chaleur $Q_{A \rightarrow B}$:
- $$\Delta U_{A \rightarrow B} = U_B - U_A = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B}.$$

1.3.2. Commentaires

Remarque
 Q et W ne sont pas des fonctions d'état, ils dépendent de la nature de la transformation.

Remarque
 La variation élémentaire d'une fonction f est notée d_f si f est une fonction d'état, sinon on la note δf .

U s'exprime en Joule. C'est une fonction d'état ce qui signifie que la variation de cette fonction entre deux états A et B est indépendante du chemin suivi pour aller de A à B. Pour une transformation élémentaire, le premier principe s'écrit : $dU = \delta W + \delta Q$. Les travaux considérés dans ce cours seront les travaux des forces de pression extérieure (P_{ext}). Pour une transformation élémentaire $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$. Si l'évolution est monobare, l'énergie reçue par le système sous forme de travail entre les états A et B s'écrit :

$$W_{A \rightarrow B} = -P_{\text{ext}}(V_B - V_A).$$

L'enthalpie H est une fonction d'état extensive définie par la relation : $H = U + PV$. Cette fonction sera privilégiée dans l'étude des transformations monobares (voir paragraphe 1.4.2.).

1.4. Quantité de chaleur mise en jeu lors d'une transformation isochore ou monobare

1.4.1. Transformation isochore

Pour une transformation isochore entre deux états A et B, le premier principe s'écrit :

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} \text{ car } W_{A \rightarrow B} = \int_A^B -P_{\text{ext}}dV = 0.$$

Le transfert thermique (chaleur) est donné par la variation de l'énergie interne du système.

1.4.2. Transformation monobare

Pour une transformation monobare entre deux états A et B, le premier principe s'écrit :

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} \text{ car } \Delta U_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} - P_{\text{ext}}(V_B - V_A).$$

Le transfert thermique est donné par la variation de l'enthalpie du système.

Pour une transformation monobare monotherme, la variation de l'enthalpie du système est due à la modification de la nature chimique du système. Dans le cours de physique, ce type de modification n'a pas été envisagé.

Dans la suite, seules des transformations monobares seront envisagées : la fonction enthalpie sera donc privilégiée.

➤ 2 Enthalpie d'un mélange – État standard

2.1. Enthalpie molaire du corps pur

Remarque
L'indice * signifie
« corps pur ».

Soit n moles d'un corps pur d'enthalpie H .

L'enthalpie molaire (H_m^*) de ce corps pur est définie par :

$$H_m^* = \frac{H}{n}$$

Dans le cas des gaz parfaits, H_m^* ne dépend rigoureusement que de T .

Dans le cas d'un corps en phase condensée (liquide ou solide), on considérera que H_m^* ne dépend que de T (ceci est une approximation).

2.2. Cas des mélanges

Soit un mélange constitué des espèces A_i (n_{A_i} moles) d'enthalpie molaire H_{im}^* .

Nous considérerons que l'énergie interne et l'enthalpie sont données par :

$$H \approx \sum_i n_{A_i} H_{im}^* \quad (1)$$

Remarque
En deuxième année seront définies les grandeurs molaires partielles qui prennent en compte l'influence des autres constituants du mélange.

Remarque
On définit un état standard à toute température. Dans les données cette température est fréquemment prise égale à 298 K.

Attention ! Cette approximation ne peut pas être appliquée à d'autres grandeurs. Par exemple, le volume V d'un mélange de deux corps purs est en général différent de la somme des volumes des deux corps pris séparément. Ceci est dû aux interactions qui apparaissent entre les espèces A_i lors du mélange.

Dans le cas des gaz parfaits (resp. des corps en phases condensées) étudiés cette année, l'effet de mélange sur H est nul (resp. quasi nul).

2.3. État standard

Par convention, on associe un état standard à tout constituant d'un système. Dans cet état, la pression est fixée à la pression standard notée $P^0 = 1$ bar. De plus :

- pour un constituant en phase gazeuse : l'état standard à une température T est l'état du gaz pur de même formule chimique se comportant comme un gaz parfait à la pression P^0 et à la température T ;
- pour un constituant en phase condensée : l'état standard à une température T est l'état du corps pur dans le même état physique sous la pression P^0 et à la température T ;
- pour un soluté : l'état standard à une température T est l'état du soluté à la concentration $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sous $P^0 = 1$ bar et à la température T , les interactions entre les solutés étant négligeables.

Les grandeurs caractéristiques d'un système pris dans son état standard, appelées grandeurs standard, seront notées avec un exposant 0.

Exemples : U^0 = énergie interne standard, H_m^0 = enthalpie molaire standard.

Pour un mélange :

$$H^0 = \sum_i n_{A_i} H_{im}^0 \quad (2)$$

Pour un gaz parfait (ou une phase condensée), l'enthalpie molaire ne dépendant pas (ou peu) de la pression, nous écrirons (voir 1) :

$$H = \sum_i n_{A_i} H_{im}^* = \sum_i n_{A_i} H_{im}^0 = H^0.$$

PSI

Soit n moles d'un corps pur d'énergie interne U . On définit de la même manière l'énergie interne molaire (U_m^*) par la relation $U_m^* = \frac{U}{n}$. Pour un mélange de gaz parfaits ou de phases condensées d'espèces A_i d'énergie interne molaire U_{im}^* et d'énergie interne molaire standard U_{im}^0 , nous écrirons :

$$U = \sum_i n_{A_i} U_{im}^* = \sum_i n_{A_i} U_{im}^0 = U^0.$$

3 Enthalpie standard de réaction ($\Delta_r H^0$)

3.1. Définitions

Soit un système fermé constitué des espèces A_i en réaction. Les quantités de matière seront notées $n_{A_i(0)}$ à $t=0$ et n_{A_i} à un temps t quelconque. L'équation de réaction s'écrit :

$$0 = \sum_i v_i A_i$$

où v_i est le nombre stoechiométrique algébrique de A_i .

L'enthalpie dépend de T et P mais également de la composition du système qui évolue avec l'avancement molaire de la réaction ξ .

Pour caractériser cette dépendance vis-à-vis de l'avancement, on définit :

- l'**enthalpie de réaction** : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P}$;

En référence au même système pris dans son état standard, on définit :

- l'**enthalpie standard de réaction** : $\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T$;

Il est possible d'exprimer l'enthalpie standard de réaction en fonction des enthalpies molaires standard des constituants du mélange :

$$H^0 = \sum_i n_{A_i} H_{im}^0 = \sum_i (n_{A_i(0)} + v_i \xi) H_{im}^0 = \sum_i n_{A_i(0)} H_{im}^0 + \xi \sum_i v_i H_{im}^0$$

donc :

$$\boxed{\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i v_i H_{im}^0}$$

De même :

Pour un mélange de gaz parfaits ou de corps en phases condensées, nous avons vu que $H = H^0$. Par conséquent, nous considérerons dans la suite du cours que : $\Delta_r H = \Delta_r H^0$.

Remarque

Pour une transformation isotherme et isobare menant d'un état A à un état B.

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = \int_A^B \Delta_r H d\xi$$

$$= \int_A^B \Delta_r H^0 d\xi$$

$$= \Delta_r H^0(\xi_B - \xi_A)$$

L'enthalpie standard de réaction permet donc de calculer la variation d'enthalpie du système entre A et B.

De la même manière, on définit l'énergie interne standard de réaction $\Delta_r U^0 = \left(\frac{\partial U^0}{\partial \xi} \right)_T$ avec $\Delta_r U^0 = \sum_i v_i U_{in}^0$. Cette grandeur est utile lors de l'étude de transformations isochores non envisagées dans le programme. Elle permettra cependant de définir l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'énergie de liaison (voir § 4.3.).

3.2. Effet thermique lors d'une transformation monotherme et monobare

Soit un système en réaction chimique d'équation donnée subissant une transformation monotherme et monobare entre les états A et B. Dans ce cas $\Delta H_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B}$. En outre, H est une fonction d'état. Or la transformation étant monotherme et monobare, on peut trouver un chemin isotherme isobare entre les états A et B. Ainsi la variation d'enthalpie est donnée par :

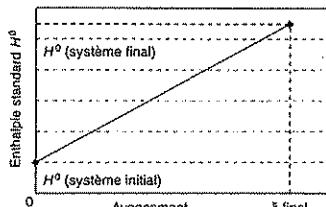
$$\Delta H_{A \rightarrow B} = \int_A^B \Delta_r H^0 d\xi = \Delta_r H^0(\xi_B - \xi_A).$$

Au final :

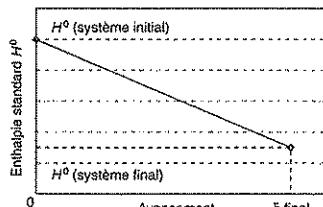
$$Q_{A \rightarrow B} = \Delta_r H^0(\xi_B - \xi_A)$$

Fig. 1

Évolution de l'enthalpie du système en réaction chimique (transformation monobare et monotherme)



$$\Delta_r H^0 > 0 \text{ (pente de la droite positive)} \\ Q = \Delta_r H^0 \xi_{final} > 0, \text{ la réaction est endothermique}$$



$$\Delta_r H^0 < 0 \text{ (pente de la droite négative)} \\ Q = \Delta_r H^0 \xi_{final} < 0, \text{ la réaction est exothermique}$$

Remarque

La température n'étant pas constante au cours de cette transformation, il est faux d'écrire : $dH = \Delta_r H d\xi$.

Le modèle de la transformation adiabatique est souvent utilisé pour décrire les réactions de combustion. En effet, pour ces réactions, la vitesse des échanges thermiques est généralement négligeable devant la vitesse de la réaction.

3.3. Effet thermique lors d'une transformation adiabatique et monobare

Soit un système en réaction chimique d'équation donnée subissant une transformation adiabatique et monobare entre les états A et B. Dans ce cas :

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} = 0$$

- La transformation chimique s'accompagne d'une variation de la température du milieu.
- La température atteinte à la fin de la transformation est appelée **température de flamme**.

3.4. Loi de Kirchhoff : variation de $\Delta_r H^0$ avec la température

Soit un système en réaction chimique d'équation $0 = \sum_i v_i A_i$. La loi de Kirchhoff donne l'influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction.

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_P^0 \quad \text{avec} \quad \Delta_r C_P^0 = \sum_i v_i c_{\text{pim}}^0$$

où c_{pim}^0 est la capacité thermique molaire standard à pression constante du constituant A_i .

Remarque

- Si $\Delta_r C_P^0$ ne dépend pas de T , l'éq. 3 devient :

$$\Delta_r H^0(T_2)$$

$$= \Delta_r H^0(T_1)$$

$$+ \Delta_r C_P^0(T_2 - T_1).$$

- Dans le cas où l'intervalle de température $T_2 - T_1$ est restreint, on peut négliger l'influence de T :

$$\Delta_r H^0(T_2)$$

$$\approx \Delta_r H^0(T_1)$$

(approximation d'Ellingham).

- Si un changement d'état intervient entre T_1 et T_2 , il faut écrire un cycle thermodynamique (voir exercice résolu 3).

Cette loi permet par intégration de calculer l'enthalpie standard de réaction à une température T_2 connaissant sa valeur à une température T_1 :

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^0 dT \quad (3)$$

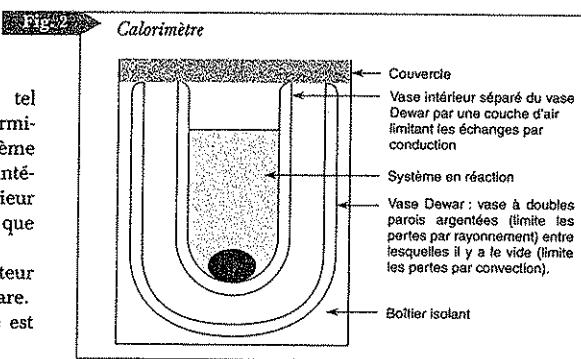
Attention ! Ces lois ne sont pas applicables si une des espèces participant à la réaction change d'état entre T_1 et T_2 .

4 Détermination de grandeurs standard de réaction

4.1. Détermination expérimentale par calorimétrie

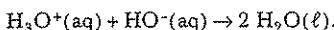
4.1.1. Le calorimètre

Un calorimètre est tel que les échanges thermiques entre le système placé dans le vase intérieur, et le milieu extérieur soient réduits autant que possible.
Il constitue un réacteur quasi adiabatique isobare. Sa capacité thermique est notée K .



4.1.2. Application

Deux volumes égaux de solutions d'acide chlorhydrique et de soude de même concentration sont introduits dans un calorimètre. Le but est de déterminer l'enthalpie standard de la réaction :



Bilan de la transformation :

État A

- Température : T_A .
- Pression : $P_A = P_{\text{ext}}$.
- H_3O^+ et HO^- en proportions stoechiométriques.
- Na^+ et Cl^- à la même concentration.
- H_2O , solvant de capacité thermique massique notée c .
- Avancement de la réaction $\xi_A = 0 \text{ mol}$.

État B

- Température : T_B .
- Pression : $P_B = P_{\text{ext}}$.
- Na^+ et Cl^- à la même concentration.
- H_2O , solvant de capacité thermique massique notée c .
- Avancement de la réaction $\xi_B = \xi_{\text{max}} \text{ mol}$ (la réaction est quantitative).

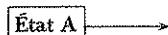
Application du premier principe à une transformation adiabatique monobare :

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} = 0.$$

Au cours de cette transformation, ξ et T augmentent : la réaction est exothermique, le réacteur est adiabatique, l'énergie libérée provoque un échauffement du système.
Envisageons un chemin fictif passant par un état intermédiaire I.

État I

- Température : $T_I = T_A$.
- Pression : $P_I = P_{\text{ext}}$.
- Na^+ et Cl^- à la même concentration.
- H_2O , solvant de capacité thermique massique notée c .
- Avancement de la réaction $\xi_I = \xi_{\text{max}} \text{ mol}$.



De A à I : la réaction s'effectue à température et pression constantes :

$$\Delta H_{A \rightarrow I} = \Delta_r H^0(T_A) \xi_{\text{max}}.$$

De I à B : échauffement du système. On considère qu'une solution aqueuse de chlorure de sodium a sensiblement la même capacité thermique que de l'eau pure :

$$\Delta H_{I \rightarrow B} = c \cdot m_{\text{eau}}(T_B - T_A) + K(T_B - T_A).$$

Finalement, $\Delta H_{A \rightarrow B} = 0 = \Delta_r H^0(T_A) \xi_{\text{max}} + c \cdot m_{\text{eau}}(T_B - T_A) + K(T_B - T_A)$, équation dont on peut déduire $\Delta_r H^0(T_A)$.

Remarque
Pour une phase condensée, $c_v \approx c_p$ notée c .

4.2. Détermination à partir des tables thermodynamiques

4.2.1. État standard de référence d'un élément chimique

L'état standard de référence d'un élément, à la température T , est l'état standard du corps simple le plus stable, dans l'état physique le plus stable, à cette température. Exceptions :

- pour les éléments dont le corps simple a une température d'ébullition inférieure à 25°C sous P_0^0 , l'état de référence est le corps simple diatomique gazeux à toute température ; ceci concerne en particulier les éléments H, O, N, Cl, F ;
- quand il existe plusieurs corps simples stables de l'élément à l'état gazeux, l'état de référence correspond au corps de plus faible atomicité en quantité notable ; *exemple* : à l'état gazeux, le sodium peut exister sous forme monoatomique ou diatomique. C'est la forme monoatomique qui est prise comme état standard de référence pour $T > T_{\text{ébullition}}(\text{Na})$;
- pour l'élément carbone, l'état standard de référence est l'état standard du graphite quelle que soit la température.

4.2.2. Loi de Hess

Si l'équation d'une réaction (R) peut être écrite comme une combinaison linéaire d'autres équations de réaction (R_i), l'enthalpie standard de cette réaction s'obtient en faisant la même combinaison linéaire des enthalpies standard des différentes réactions.

$$\text{Si } (R) = \sum_i \lambda_i (R_i), \text{ alors } \Delta_f H^0(R) = \sum_i \lambda_i \Delta_f H^0(R_i).$$

4.2.3. Enthalpie standard de formation

La réaction de formation d'une espèce chimique, dans un état physique donné à une température T , est la réaction qui a pour produit l'espèce écrite avec un nombre stoechiométrique égal à 1 et pour réactifs les éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à la température considérée.

Remarque
 $\Delta_f H^0$ (corps simple correspondant à l'état standard de référence d'un élément) = 0, quelle que soit la température.

L'enthalpie standard de la réaction de formation d'une espèce chimique dans un état physique donné à une température T est appelée enthalpie standard de formation de cette espèce. Elle est notée $\Delta_f H^0$. Elle ne dépend que de la température.

Les enthalpies standard de formation des espèces chimiques sont tabulées.

Or, toute équation de réaction $0 = \sum_i v_i A_i$ peut être écrite comme une combinaison linéaire d'équations des réactions de formation des espèces A_i , les coefficients apparaissant dans la combinaison linéaire étant égaux aux nombres stoechiométriques algébriques v_i . La loi de Hess permet d'écrire :

$$\Delta_f H^0 = \sum_i v_i \Delta_f H^0(A_i)$$

Les tables d'enthalpies standard de formation des espèces chimiques à une température donnée permettent de calculer l'enthalpie standard d'une réaction quelconque à cette température.

4.3. Grandeurs standard de réactions particulières

Réactions particulières	Grandeurs standard associées	Remarques
Réaction d'ionisation (Formation d'un cation à partir d'une espèce en phase gazeuse) : $M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$	L'énergie d'ionisation E_I est l'énergie interne standard à 0 K de la réaction d'ionisation.	L'énergie d'ionisation est généralement assimilée à l'enthalpie standard de réaction d'ionisation à 298 K, $\Delta_{\text{ion}}H^\circ(298\text{ K})$ (très peu de variations).
Réaction d'attachement électronique (formation d'un anion à partir d'une espèce en phase gazeuse) : $M(g) + e^- \rightarrow M^-(g)$	L'affinité électronique AE est l'opposé de l'énergie interne standard de réaction d'attachement électronique à 0 K.	L'opposé de l'affinité électronique est généralement assimilé à l'enthalpie standard de réaction d'attachement électronique à 298 K, $\Delta_{\text{att}}H^\circ(298\text{ K})$.
Réaction de dissociation homolytique (rupture homolytique de la liaison A—B en phase gazeuse) : $A-B(g) \rightarrow A^+(g) + B^-(g)$	L'énergie de liaison E_{A-B} ou D_{A-B} est l'opposé de l'énergie interne standard de la réaction de dissociation homolytique de la liaison A—B à 0 K.	L'énergie de liaison est généralement assimilée à l'enthalpie standard de réaction de dissociation homolytique de la liaison A—B à 298 K, $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(298\text{ K})$. La réaction d'atomisation est la réaction au cours de laquelle une molécule gazeuse est décomposée en ses atomes à l'état gazeux.
Changements d'état : $A(s) \rightarrow A(\ell)$ (fusion) $A(\ell) \rightarrow A(g)$ (vaporation) $A(s) \rightarrow A(g)$ (sublimation)	L'enthalpie standard molaire de changement d'état d'une espèce A à la température du changement d'état est l'énergie mise en jeu au cours du changement d'état d'une mole du corps pur A à la température du changement d'état et sous P° .	Les enthalpies standard des changements d'état permettant de passer d'une phase ordonnée vers une phase moins ordonnée sont positives (processus endothermique).

Remarque

L'enthalpie standard de réaction d'atomisation est égale à la somme des énergies des liaisons de la molécule (voir exercice n° 1 de « Savoir résoudre les exercices »).

Avant la coffee

Tester ses connaissances

➤ Corrigés p. 318

Choisir la ou les bonne(s) réponse(s).

- 1 Soit un système subissant une transformation chimique de A vers B telle que $\Delta H_{A \rightarrow B} = 0$. La variation de température du système est nécessairement nulle.

- a. Vrai.
 b. Faux.

- 2 $\Delta_fH^\circ(C(\text{gr})) = 0$, quelle que soit la température. C(gr) désigne le carbone graphite.

- a. Vrai.
 b. Faux.

- 3 La réaction de formation de $C_4H_8O_3(s)$ à 298 K a pour équation :

- a. $3\text{CO(g)} + \text{C(gr)} + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3(\text{s})$
- b. $\frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{C(gr)} + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3(\text{s})$

- c. $3\text{O}_2(\text{g}) + 8\text{C(gr)} + 8\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3(\text{s})$
- C(gr) désigne le carbone graphite.

Savoir appliquer le cours

➤ Corrigés p. 318

- 1 Soit un système subissant une transformation monobare entre deux états A et B. Montrer que le travail des forces de pression s'écrit : $W_{A \rightarrow B} = -P_{\text{ext}}(V_B - V_A)$.
- 2 Soit un système subissant une transformation monobare entre deux états A et B. Montrer que : $\Delta H_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B}$.
- 3 Déterminer l'énergie thermique libérée lors de la combustion de 2 mol de méthane à 298 K sous P^0 . L'équation de réaction est : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$.
Donnée : $\Delta_rH^0(298\text{ K}) = -758,2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 4 1. Démontrer la relation $\frac{d\Delta_rH^0}{dT} = \Delta_rC_p^0$.
2. On considère la réaction d'équation :
 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$.
Déterminer $\Delta_rH^0(358\text{ K})$.
Données :
 $\Delta_rH^0(298\text{ K}) = -758,2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; capacités thermiques molaires standard à pression constante (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$c_{\text{pm}}^0(\text{CH}_4(\text{g})) = 35,3 ;$$

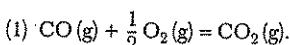
$$c_{\text{pm}}^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 75,6 ;$$

$$c_{\text{pm}}^0(\text{O}_2(\text{g})) = 29,4 ;$$

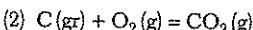
$$c_{\text{pm}}^0(\text{CO}_2(\text{g})) = 37,1.$$

3. La loi précédente peut-elle être utilisée pour calculer $\Delta_rH^0(473\text{ K})$?

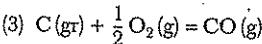
- 5 Déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_rH_1^0$ à 298 K de la réaction d'équation :



Données à 298 K :



$$\Delta_rH_2^0 = -393,51\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_rH_3^0 = -110,52\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

C(gr) désigne le carbone graphite.

1 – Utilisation d' alcanes comme combustibles

(d'après ENSTIM)

On s'intéresse à la combustion des gaz utilisés couramment comme combustibles domestiques ; ce sont les premiers alcanes : méthane CH_4 , propane C_3H_8 , butane C_4H_{10} . À température ambiante, la combustion d'un alcane gazeux $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ dans une quantité suffisante de dioxygène conduit à la formation de $\text{CO}_2(\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

Données (on travaille dans la suite à 25 °C sous 1 bar) :

Enthalpies standard de formation, notées $\Delta_f H^0$:

$\text{CO}_2(\text{g}) : -330 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}(\ell) : -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{C}(\text{g}) : 719 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de liaison, notées $\Delta_{\text{liais}} H^0$:

$\text{H} - \text{H} : 435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{C} - \text{C} : 360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{C} - \text{H} : 418 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires atomiques : $\text{C} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{H} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 Quelle est la signification du signe d'une enthalpie de réaction ? Que signifie « état standard » ? Que signifie « enthalpie standard de formation » ?
- 2 On appelle « réaction d'atomisation » d'une molécule, la réaction au cours de laquelle la molécule gazeuse est entièrement décomposée en ses atomes à l'état gazeux. Pour un alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, écrire l'équation de sa réaction d'atomisation, et exprimer littéralement l'enthalpie standard de réaction correspondante, notée $\Delta_{\text{at}} H^0$, en fonction de n et des données.
- 3 Écrire l'équation de la réaction de combustion d'un alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; à l'aide d'un cycle enthalpique utilisant la réaction d'atomisation et les données, exprimer numériquement son enthalpie standard $\Delta_r H^0$ en fonction de n , en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; on représentera clairement les étapes envisagées.
- 4 Lorsqu'on effectue la combustion de x moles d'alcane dans les conditions précédentes (25 °C sous 1 bar), comment s'exprime par rapport à $\Delta_r H^0$ la quantité d'énergie libérée ? Exprimer alors l'énergie $q(n)$ libérée par la combustion de 1 kg de $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, en fonction de n , en MJ.
- 5 Comparer $q(n)$ pour les trois alcanes présentés plus haut.
- 6 La capacité thermique de l'eau liquide étant prise égale à $4,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ entre 20 et 100 °C, calculer pour chacun des trois combustibles la quantité minimale (en moles) de dioxyde de carbone produit lorsqu'on chauffe 1 L d'eau de 20 à 100 °C.
- 7 Conclure quant aux qualités comparées des combustibles étudiés.

réolution méthodique

» 1

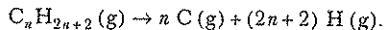
En thermodynamique, il est indispensable d'écrire systématiquement les états physiques des différents constituants afin de pouvoir utiliser, sans faire d'erreur, les grandeurs thermodynamiques telles que les enthalpies standard de formation, les énergies (ou enthalpies) de liaison... En effet, dans les équations de réaction permettant de définir ces grandeurs, les états physiques des constituants sont spécifiés de manière unique.

Le signe d'une enthalpie de réaction $\Delta_r H$ est celui du transfert thermique lors d'une transformation où se produit la réaction à température et pression extérieure constante.
 Si $\Delta_r H > 0$, la transformation est endothermique : le système reçoit de la chaleur ;
 si $\Delta_r H < 0$, la transformation est exothermique : le système libère de la chaleur ;
 si $\Delta_r H = 0$, la transformation est athermique.

L'état standard d'un constituant est un état de référence particulier, défini précisément selon que le constituant est un solide (resp. liquide) ou un gaz. Dans tous les cas, le constituant est pris sous la pression $P^0 = 1$ bar, appelée pression standard.

L'enthalpie standard de formation d'un constituant, à une température T , est l'enthalpie standard de la réaction de formation de ce constituant, à la température T , c'est-à-dire l'enthalpie de cette réaction lorsque toutes les espèces participant à cette réaction sont dans leur état standard.

» 2 En appliquant la définition de l'énoncé, l'équation de la réaction d'atomisation de l'alcane s'écrit :



Remarque : si l'alcane était liquide à 25 °C sous 1 bar, sa réaction d'atomisation s'écrirait de la même façon : dans la définition d'une réaction d'atomisation d'une molécule, celle-ci est toujours prise à l'état gazeux, même si ce n'est pas son état physique stable. Dans cette transformation, il y a rupture de toutes les liaisons chimiques présentes dans la molécule $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. De plus, la molécule d'alcane étant gazeuse, l'enthalpie standard de la réaction est égale à la somme des enthalpies standard des liaisons rompues, puisque par définition une enthalpie standard de liaison est l'enthalpie standard de la réaction consistant à rompre la liaison à partir de la molécule prise obligatoirement à l'état gazeux et à former des atomes également à l'état gazeux.

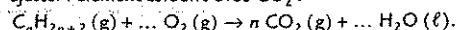
La molécule d'alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ comporte $(n-1)$ liaisons C—C et $(2n+2)$ liaisons C—H. Dans la réaction d'atomisation, tous les constituants sont gazeux : son enthalpie standard de réaction s'exprime donc par :

$$\Delta_{\text{at}} H^0 = (n-1)\Delta_{\text{liais}} H^0_{(\text{C-C})} + (2n+2)\Delta_{\text{liais}} H^0_{(\text{C-H})}$$

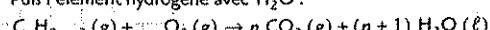
Généralisation : pour une réaction dans laquelle tous les constituants sont gazeux, l'enthalpie standard de réaction est égale à la différence entre la somme des énergies de toutes les liaisons rompues et la somme des énergies de toutes les liaisons formées. Si l'un des constituants n'est pas gazeux, il faudra faire intervenir son enthalpie de changement d'état (sublimation ou vaporisation).

3

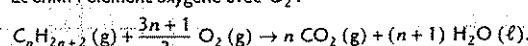
Par définition, la réaction de combustion à 25 °C d'un hydrocarbure dans un état physique donné est la réaction d'oxydation de cet hydrocarbure (équation écrite avec un nombre stoechiométrique 1 et en spécifiant son état physique) par du dioxygène gazeux pour former du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide. Pour ajuster cette équation, on commence par ajuster l'élément carbone avec CO_2 :



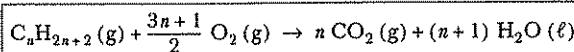
Puis l'élément hydrogène avec H_2O :



Et enfin l'élément oxygène avec O_2 :



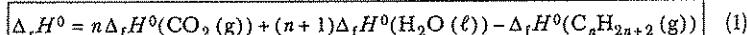
La réaction de combustion de l'alcane gazeux à 298 K a finalement pour équation :



A une température donnée, l'enthalpie standard de réaction s'exprime en fonction des enthalpies standard de formation des différents constituants par :

$$\Delta_f H^0 = \sum_i v_i \Delta_f H^0(i)$$

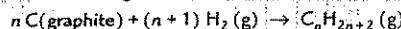
On a :



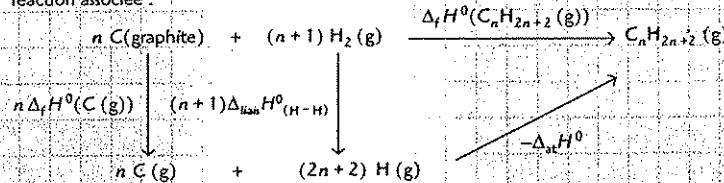
puisque par définition $\Delta_f H^0(\text{O}_2(\text{g})) = 0$, l'état standard de $\text{O}_2(\text{g})$ étant l'état standard de référence de l'élément oxygène. Il reste à exprimer l'enthalpie standard de formation de l'alcane gazeux.

Pour appliquer la loi de Hess, il faut rechercher quelle combinaison linéaire d'équations (dont on connaît les enthalpies standard de réaction) permet d'obtenir la réaction recherchée. Il est souvent judicieux de construire un cycle faisant intervenir uniquement des réactions dont on connaît les enthalpies standard de réaction.

La réaction de formation de l'alcane gazeux à 298 K a pour équation :



puisque l'état standard de référence de l'élément carbone est l'état standard du carbone graphite. Décomposons cette transformation et écrivons sur chaque flèche l'enthalpie standard de réaction associée :



La réaction de formation de l'alcane est la somme des trois étapes intervenant dans le cycle. On a donc, d'après la loi de Hess :

$$\Delta_f H^0(C_nH_{2n+2}(g)) = n\Delta_f H^0(C(g)) + (n+1)\Delta_{\text{liais}} H^0(H-H) - \Delta_{\text{at}} H^0$$

$$\Delta_f H^0(C_nH_{2n+2}(g)) = n\Delta_f H^0(C(g)) + (n+1)\Delta_{\text{liais}} H^0(H-H)$$

$$- (n-1)\Delta_{\text{liais}} H^0(C-C) - (2n+2)\Delta_{\text{liais}} H^0(C-H)$$

$$\Delta_f H^0(C_nH_{2n+2}(g)) = 719n + 435(n+1) - 360(n-1) - 418(2n+2)$$

$$\Delta_f H^0(C_nH_{2n+2}(g)) = -42n - 41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En reportant dans (1), on obtient :

$$\Delta_r H^0 = -330n - 286(n+1) + 42n + 41 \text{ soit } \boxed{\Delta_r H^0 = -574n - 245 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

- 4 La réaction de combustion est exothermique : elle dégage de l'énergie sous forme de chaleur (transfert thermique). Soit ξ l'avancement de la réaction. La transformation étant isobare, $Q_p = \Delta H$. La température et la pression étant constantes, $\Delta H = \xi \Delta_r H \approx \xi \Delta_f H^0$.

Ne pas confondre lors d'une transformation au cours de laquelle a lieu une réaction chimique, la variation d'enthalpie du système ΔH (grandeur extensive s'exprimant en J) avec l'enthalpie standard de réaction $\Delta_f H^0$ (grandeur intensive s'exprimant en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

S'il y a combustion de x mol d'alcane, alors $\xi = x$ mol, donc la quantité d'énergie libérée est : $-Q_p = -x\Delta_r H^0$.

S'il y a combustion d'une masse $m = 1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$, alors $x = \frac{m}{M}$ où M est la masse molaire de l'alcane : $M = 12n + 1(2n+2) = 14n+2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'énergie libérée par la combustion de 10^3 g d'alcane est donc : $q(n) = \frac{(-\Delta_r H^0)10^3}{(14n+2)}$, soit :

$$q(n) = -(-574n - 245) \frac{10^3}{14n+2} \text{ (en kJ)}, \text{ donc } \boxed{q(n) = \frac{574n + 245}{14n+2} \text{ (en MJ)}}.$$

- 5 Calculons $q(n)$ pour les trois alcanes proposés :

n	1	3	4
$q(n) \text{ MJ}$	51,2	44,7	43,8

Le méthane est donc le combustible le plus énergétique.

- 6 La quantité de chaleur nécessaire pour faire passer 1 L d'eau (soit 1 kg) de $T_1 = 20^\circ\text{C}$ à $T_2 = 100^\circ\text{C}$ à pression constante est $Q = m C_p \text{ (eau)} (T_2 - T_1)$
- $$= 1 \times 4,2 \times 80 = 336 \text{ kJ}.$$

Remarquez que la capacité thermique fournie est une capacité massique (vor son unité) et qu'une variation de température $T_2 - T_1$ a la même valeur numérique que les températures soient exprimées en $^\circ\text{C}$ ou en K.

S'il n'y a pas de pertes, cette chaleur est fournie par la combustion isobare à 20 °C de ξ mol d'alcane, donc $Q = -\xi \Delta_c H^0$ (on suppose que $\Delta_c H^0$ est indépendante de la température, car il faudrait la connaître à 20 °C). D'autre part, d'après la stoechiométrie de la réaction de combustion, la quantité de CO₂ formé est $n(\text{CO}_2) = n\xi$, soit :

$$n(\text{CO}_2) = n \frac{Q}{-\Delta_c H^0} = \frac{336n}{574n + 245}$$

Faire attention à la cohérence des unités : Q en kJ et $\Delta_c H^0$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On obtient donc pour les 3 alcanes proposés :

n	1	3	4
$n(\text{CO}_2)$ (mol)	0,41	0,51	0,53

» 7 Parmi ces trois combustibles, le méthane est donc le meilleur aussi bien du point de vue énergétique (voir question 5) que du point de vue écologique : il rejette moins de dioxyde de carbone.

en conclusion

- Savoir écrire la réaction de formation d'un constituant, ce qui nécessite de préciser les états physiques des réactifs.
- Savoir écrire la réaction de combustion d'un corps.
- La réaction qui permet de définir une énergie de liaison fait intervenir une molécule à l'état gazeux même si ce n'est pas son état physique stable à la température étudiée.
- Construire des cycles permet d'appliquer facilement la loi de Hess.

2 – Température de flamme

Une lampe à alcool brûle de l'éthanol liquide sous la pression constante de 1 bar. Les réactifs sont initialement à 25 °C. Déterminer la température finale, en supposant la transformation adiabatique, dans les deux cas suivants :

- si on utilise du dioxygène pur en quantité stoechiométrique ;
- si on utilise de l'air en quantité stoechiométrique.

Dans le cas d'une transformation isobare, cette température est appelée **température de flamme**.

Données :

Enthalpies standard de formation à 298 K et capacités thermiques molaires standard considérées indépendantes de la température.

	N ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O (g)	H ₂ O (l)	CO ₂ (g)	C ₂ H ₅ OH (l)
Δ _f H ⁰ (kJ · mol ⁻¹)				-285,8	-393,5	-277,8
C _p ⁰ (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	29,1	29,4	33,6	75,3	37,1	111,5

Enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau à 373 K :

$$\Delta_{\text{vap}}H^0 = 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Composition de l'air en volume : O₂ : 20 % N₂ : 80 %.

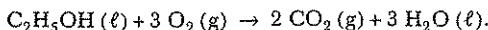
réolution méthodique

Dans ce type d'exercice très classique, il faut prendre soin de définir complètement la composition du système étudié dans l'état initial et dans l'état final. Pour cela, il faut écrire l'équation de la réaction et dresser un tableau d'avancement. La transformation étudiée étant isobare, la variation de la fonction enthalpie du système est égale au transfert thermique et comme elle est aussi adiabatique, ce transfert thermique est nul. On a donc entre l'état initial et l'état final ΔH = 0. Au cours de cette transformation, la composition du système, et la température varient. Pour exprimer ΔH, il faut imaginer une transformation fictive entre l'état initial et l'état final faisant intervenir plusieurs étapes pour lesquelles il est facile d'exprimer la variation d'enthalpie. L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation entre deux états donnés ne dépend pas du chemin suivi. La somme des variations d'enthalpie des différentes étapes sera donc nulle. Les étapes à utiliser seront choisies en fonction des données fournies, mais il faudra toujours faire intervenir une étape dans laquelle se déroule la réaction chimique à température et pression constantes, et des étapes dans lesquelles la température d'un système de composition constante varie à pression constante.

Dans certains cas, il faudra éventuellement faire intervenir des étapes de changement d'état de certains constituants.

Une réaction de combustion étant très exothermique, on peut penser que la température de flamme est supérieure à 100 °C, donc que dans l'état final, l'eau formée est à l'état gazeux.

a. Les données permettent de calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion à 298 K, grâce à la loi de Hess :



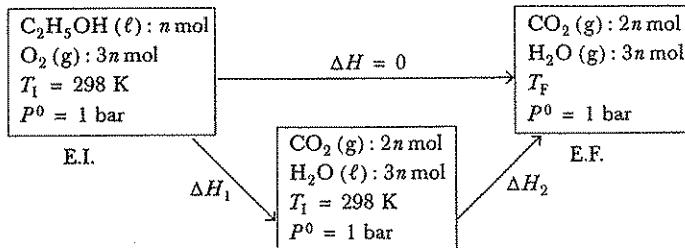
$$\Delta_f H_{298}^0 = 2\Delta_f H^0(\text{CO}_2(g)) + 3\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - \Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)) = -1366,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Le système initial est constitué de n mol d'éthanol et de $3n$ mol de dioxygène. Déterminons la composition de l'état final à l'aide d'un tableau d'avancement.



avant :	n	$3n$	-	-
après :	$n - \xi$	$3n - 3\xi$	2ξ	3ξ

La réaction de combustion étant totale, on a après réaction, $\xi = n$ mol. Donc dans l'état final, à la température T_F recherchée, le système est constitué de $2n$ mol de $\text{CO}_2(g)$ et $3n$ mol de $\text{H}_2\text{O}(g)$. Envisageons le chemin fictif suivant : à partir de l'état initial, on réalise la réaction chimique à 298 K sous $P^0 = 1$ bar, puis on échauffe le système obtenu de 298 K à T_F sous la pression constante de 1 bar.



Pour la première étape, on effectue une réaction à température et pression constante, donc : $\Delta H_1 = \xi \Delta_f H_{298}^0 = n \Delta_f H_{298}^0 \text{ K}^{-1}$.

Pour la deuxième étape, il faut porter $2n$ mol de $\text{CO}_2(g)$ de T_1 à T_F à pression constante, ce qui s'accompagne d'une variation d'enthalpie de $2n \cdot C_p^0(\text{CO}_2(g)) \cdot (T_F - T_1)$ car les C_p^0 sont considérés indépendants de la température, et transformer, à pression constante, $3n$ mol d'eau liquide à T_1 en $3n$ mol d'eau gazeuse à T_F . Il faut donc décomposer cette transformation en plusieurs étapes pour faire intervenir le changement d'état de l'eau à sa température d'ébullition $T_{eb} = 373 \text{ K}$ sous 1 bar : chauffage isobare de $3n$ mol d'eau liquide de T_1 à T_{eb} s'accompagnant d'une variation d'enthalpie $3n \cdot C_p^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \cdot (T_{eb} - T_1)$, puis changement d'état de $3n$ mol d'eau liquide en $3n$ mol d'eau gazeuse à T_{eb} sous 1 bar : variation d'enthalpie $3n \cdot \Delta_{vap} H^0$ et enfin chauffage isobare de $3n$ mol d'eau gazeuse de T_{eb} à T_F s'accompagnant d'une variation d'enthalpie $3n \cdot C_p^0(\text{H}_2\text{O}(g)) \cdot (T_F - T_{eb})$.

Pour la deuxième étape,

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= 2n \cdot C_p^0(\text{CO}_2(g)) \cdot (T_F - T_1) + 3n \cdot C_p^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \cdot (T_{eb} - T_1) \\ &\quad + 3n \cdot \Delta_{vap} H^0 + 3n \cdot C_p^0(\text{H}_2\text{O}(g)) \cdot (T_F - T_{eb}). \end{aligned}$$

Savoir résoudre les exercices

H étant une fonction d'état, on a : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, soit :

$$n \cdot \Delta_r H_{298\text{ K}}^0 + 2n \cdot C_p^0(\text{CO}_2(\text{g})) \cdot (T_F - T_I) + 3n \cdot C_p^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \cdot (T_{\text{eb}} - T_I) \\ + 3n \cdot \Delta_{\text{vap}} H^0 + 3n \cdot C_p^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) \cdot (T_F - T_{\text{eb}}) = 0$$

soit, après simplification de n :

$$\Delta_r H_{298\text{ K}}^0 + 2C_p^0(\text{CO}_2(\text{g})) \cdot (T_F - T_I) + 3C_p^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \cdot (T_{\text{eb}} - T_I) \\ + 3\Delta_{\text{vap}} H^0 + 3C_p^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) \cdot (T_F - T_{\text{eb}}) = 0$$

Pour les calculs numériques, faire attention à la cohérence des unités : certaines grandeurs étant données en kJ et d'autres en J .

A.N. :

$$-1\,366,6 \cdot 10^3 + 2 \times 37,1(T_F - 298) + 3 \times 75,3(373 - 298) \\ + 3 \times 40,7 \cdot 10^3 + 3 \times 33,6(T_F - 373) = 0,$$

d'où $T_F = 7\,356\text{ K}$.

Cette température est bien supérieure à $100\text{ }^\circ\text{C}$: dans l'état final, l'eau est bien à l'état gazeux.

b. Si on utilise de l'air en proportions stœchiométriques, l'état initial est obtenu en ajoutant à celui de la question précédente $12n$ mol de $\text{N}_2(\text{g})$ puisque l'air contient 4 fois plus de diazote que de dioxygène. En envisageant les mêmes étapes qu'à la question a., ΔH_1 n'est pas modifié car N_2 ne participe pas à la réaction de combustion ; par contre dans le calcul de ΔH_2 , il faut ajouter la variation d'enthalpie associée à l'échauffement de $12n$ mol de $\text{N}_2(\text{g})$ de T_I à T_F , soit $12n \cdot C_p^0(\text{N}_2(\text{g})) \cdot (T_F - T_I)$. L'équation à résoudre devient alors, après simplification de n :

$$\Delta_r H_{298\text{ K}}^0 + [2C_p^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 12C_p^0(\text{N}_2(\text{g}))] \cdot (T_F - T_I) + 3C_p^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \cdot (T_{\text{eb}} - T_I) \\ + 3\Delta_{\text{vap}} H^0 + 3C_p^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) \cdot (T_F - T_{\text{eb}}) = 0$$

Le calcul numérique donne $T_F = 2\,654\text{ K}$. Cette température est toujours supérieure à $100\text{ }^\circ\text{C}$, mais est beaucoup plus faible que dans la question précédente : la présence du gaz inerte N_2 augmente la capacité thermique du système à échauffer.

en conclusion

Lors d'une transformation adiabatique isobare, la variation d'enthalpie du système est nulle. Cette variation d'enthalpie s'exprime d'autre part en imaginant un chemin fictif en plusieurs étapes entre l'état initial et l'état final. Le choix de ce chemin dépend des données numériques dont on dispose de manière à pouvoir calculer les variations d'enthalpie au cours de chaque étape : il faut notamment faire intervenir une étape où se déroule la réaction chimique à température et pression constantes et des étapes où on fait varier la température d'un système de composition constante de manière isobare.

3 – Variation d'une enthalpie standard de réaction avec la température (d'après ENSTIM)

- 1 Exprimer numériquement l'enthalpie standard de la réaction suivante en fonction de la température en envisageant les états physiques stables de l'eau entre 298 et 500 K sous 1 bar : $2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ H}_2\text{O}$.
- 2 Calculer l'enthalpie standard de formation de l'eau vapeur à 423 K.
- 3 Une mole de dihydrogène mise en présence d'une quantité stoechiométrique de dioxygène à 298 K forme de l'eau vapeur à 423 K à la pression constante de 1 bar. La réaction est totale. Quelle est la quantité de chaleur (transfert thermique) mise en jeu au cours de cette transformation ? Cette transformation est-elle endothermique ou exothermique ?

Données :

Enthalpie standard de formation de l'eau liquide à 298 K :

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) = -286,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

C_p^0 : capacité thermique molaire à pression constante.

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$C_p^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$27,3 + 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot T$	$29,9 + 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot T$	75,2	$30 + 1,07 \cdot 10^{-2} \cdot T$

Enthalpie de vaporisation de l'eau à 373 K sous 1 bar :

$$\Delta_{\text{vap}} H^0 = 37,5 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

résolution méthodique

La température d'ébullition de l'eau sous 1 bar vaut 373 K (100 °C). Il faut donc considérer 2 intervalles de température : pour $298 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$, l'eau est liquide et pour $T > 373 \text{ K}$, l'eau est gazeuse. Tant qu'il n'y a pas de changement d'état, la formule de Kirchhoff s'applique. De plus, dans cet exercice, on prend en compte l'influence de la température sur les C_p^0 , donc $\Delta_r C_p^0$ n'est pas une constante : attention à l'intégration de la formule de Kirchhoff.

- 1 Pour $T \leq 373 \text{ K}$, considérons l'équation (1) : $2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$.
 À 298 K, $\Delta_r H_{1(298 \text{ K})}^0 = 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\ell))_{(298 \text{ K})}$. Pour $T \leq 373 \text{ K}$, on a en intégrant la formule de Kirchhoff entre 298 K et T : $\Delta_r H_{1(T)}^0 = \Delta_r H_{1(298 \text{ K})}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0(T) \, dT$
 avec $\Delta_r C_p^0 = 2C_p^0(\text{H}_2\text{O}(\ell))_{(T)} - 2C_p^0(\text{H}_2(\text{g}))_{(T)} - C_p^0(\text{O}_2(\text{g}))_{(T)}$.
 Numériquement :

$$\Delta_r H_{1(T)}^0 = 2(-286,0 \cdot 10^3) + \int_{298}^T [2(75,2 - 2(27,3 + 3,3 \cdot 10^{-3}T) - (29,9 + 4,2 \cdot 10^{-3}T))] \, dT$$

$$\Delta_r H_{1(T)}^0 = -572,0 \cdot 10^3 + \int_{298}^T [65,9 - 10,8 \cdot 10^{-3}T] dT$$

$$\Delta_r H_{1(T)}^0 = -572,0 \cdot 10^3 + 65,9(T - 298) - \frac{10,8 \cdot 10^{-3}}{2}(T^2 - 298^2)$$

$$\Delta_r H_{1(T)}^0 = -591,2 \cdot 10^3 + 65,9T - 5,4 \cdot 10^{-3}T^2 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

Numériquement, à 373 K : $\Delta_r H_{1(373 \text{ K})}^0 = -567,4 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

À $T = 373 \text{ K}$, il y a vaporisation de l'eau selon l'équation (V) : $\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_2\text{O(g)}$.

À cette température, $\Delta_r H_{\text{vap}}^0 = \Delta_r H_V^0$.

Pour $T \geq 373 \text{ K}$, considérons l'équation (2) : $2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$.

L'équation (2) est combinaison linéaire des équations (1) et (V) : (2) = (1) + 2(V), donc à 373 K :

$$\boxed{\Delta_r H_{2(373 \text{ K})}^0 = \Delta_r H_{1(373 \text{ K})}^0 + 2\Delta_r H_V^0}$$

Enfin par intégration de la formule de Kirchhoff entre 373 K et une température T supérieure quelconque, on a pour la réaction (2) :

$$\Delta_r H_{2(T)}^0 = \Delta_r H_{2(373 \text{ K})}^0 + \int_{373}^T (2C_p^0(\text{H}_2\text{O(g)})_{(T)} - 2C_p^0(\text{H}_2(\text{g}))_{(T)} - C_p^0(\text{O}_2(\text{g}))_{(T)}) dT,$$

soit :

$$\boxed{\Delta_r H_{2(T)}^0 = \Delta_r H_{1(373 \text{ K})}^0 + 2\Delta_r H_V^0 + \int_{373}^T (2C_p^0(\text{H}_2\text{O(g)})_{(T)} - 2C_p^0(\text{H}_2(\text{g}))_{(T)} - C_p^0(\text{O}_2(\text{g}))_{(T)}) dT}$$

donc :

$$\Delta_r H_{2(T)}^0 = -567,4 \cdot 10^3 + 2 \times 37,5 \cdot 10^3 + \int_{373}^T [2(30 + 1,07 \cdot 10^{-2}T) - 2(27,3 + 3,3 \cdot 10^{-3}T) - (29,9 + 4,2 \cdot 10^{-3}T)] dT$$

$$\Delta_r H_{2(T)}^0 = -492,4 \cdot 10^3 + \int_{373}^T [-24,5 + 1,06 \cdot 10^{-2}T] dT$$

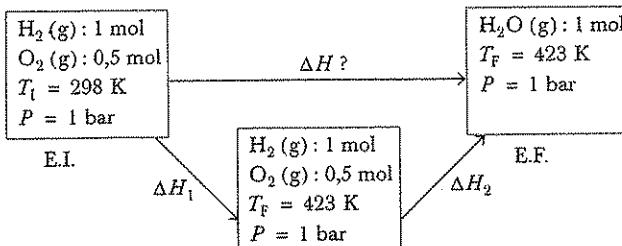
$$\Delta_r H_{2(T)}^0 = -492,4 \cdot 10^3 - 24,5(T - 373) + \frac{1,06 \cdot 10^{-2}}{2}(T^2 - 373^2)$$

$$\boxed{\Delta_r H_{2(T)}^0 = -484,0 \cdot 10^3 - 24,5T + 0,53 \cdot 10^{-2}T^2 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

» 2 À $T = 423 \text{ K}$, on calcule $\Delta_r H_2^0 = -493,4 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

» 3 À pression constante, le transfert thermique est égal à la variation d'enthalpie du système.

Envisageons une transformation fictive pour passer de l'état initial à l'état final :



Lors de la première étape, il y a échauffement isobare d'un système de composition constante, donc :

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{423} C_p(\text{système}) dT = \int_{298}^{423} (1C_p^0(\text{H}_2\text{(g)})_{(T)} + 0,5C_p^0(\text{O}_2\text{(g)})_{(T)}) dT.$$

Dans la deuxième étape, on réalise une réaction chimique à température et pression constantes, donc $\Delta H_2 = \xi \Delta_r H_{2(423\text{ K})} \approx \xi \Delta_r H_{2(423\text{ K})}^0$. Il reste à déterminer la valeur de l'avancement ξ .



avant : 1 0,5 -

après : 1 - 2ξ 0,5 - ξ 2ξ

La réaction étant totale, on a donc $\xi = 0,5 \text{ mol}$.

$$Q_p = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$Q_p = \int_{298}^{423} (1C_p^0(\text{H}_2\text{(g)})_{(T)} + 0,5C_p^0(\text{O}_2\text{(g)})_{(T)}) dT + \xi \Delta_r H_{2(423\text{ K})}^0$$

$$Q_p = \int_{298}^{423} [(27,3 + 3,3 \cdot 10^{-3}T) + 0,5(29,9 + 4,2 \cdot 10^{-3}T)] dT + 0,5(-493,4 \cdot 10^3)$$

$$Q_p = -241,2 \cdot 10^3 \text{ J} = -241,2 \text{ kJ}$$

Q_p est négatif, donc la transformation est exothermique : elle libère de la chaleur.

en conclusion

Ne pas confondre la capacité thermique du système $C_p(\text{système}) = \sum n_i C_{p,i}$, où les n_i sont les quantités de matière (en mol) des constituants présents dans le système, et la capacité thermique de réaction $\Delta_r C_p = \sum v_i C_{p,i}$, où les v_i sont les nombres stoechiométriques algébriques de l'équation de réaction.

1

15 min

➤ Corrigé p. 319

Enthalpie standard de formation de l'urée (d'après ENGEES)

L'urée ($(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$) est un des produits du métabolisme des protéines qui est éliminé dans l'urine. C'est aussi un composé utilisé pour la fabrication d'engrais.

1. Écrire la formule de Lewis de l'urée, ainsi que ses principales formules mésomères.

2. Écrire la réaction de formation de l'urée gazeuse à 298 K.

3. Calculer l'enthalpie standard de formation de l'urée gazeuse à 298 K.

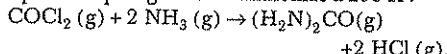
Données à 298 K :

- Energies de liaison en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

C—N	C=O	N—H	O=O	H—H	N≡N	
E	304,3	748,2	390,4	494,9	435,6	715,2

• Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite : $\Delta_{\text{sub}} H^0 = 717,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. On considère la réaction de synthèse de l'urée à partir de phosgène et d'ammoniac à 298 K :



$$\Delta_f H^0 = -202,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Calculer l'enthalpie standard de formation de l'urée gazeuse à 298 K.

$\text{COCl}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	
$\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-222,8	-46,1	-92,2

5. Expliquer la différence entre les deux valeurs trouvées pour l'enthalpie standard de formation de l'urée. Quelle est la méthode la plus correcte ?

2

10 min

➤ Corrigé p. 319

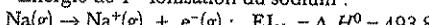
Énergie réticulaire

L'énergie réticulaire d'un cristal ionique est définie comme l'enthalpie standard à 298 K de la réaction dont les réactifs sont les ions constitutifs du cristal pris à l'état gazeux et le seul produit le cristal, écrit avec un nombre stœchiométrique égal à 1.

1. En utilisant un cycle (appelé cycle de Born-Haber), calculer l'énergie réticulaire E_R du bromure de sodium NaBr(s).

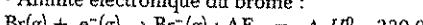
Données à 298 K en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

• Énergie de 1^{re} ionisation du sodium :



• Enthalpie standard de formation de NaBr(s) : -360,0

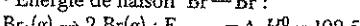
• Affinité électronique du brome :



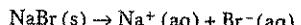
• Enthalpie standard de vaporisation du dibrome : 31,0

• Enthalpie standard de sublimation du sodium : 108,8

• Énergie de liaison Br—Br :



2. La dissolution dans l'eau du bromure de sodium entraîne la formation d'ions solvatés Na^+ (aq) et Br^- (aq) selon la réaction de dissolution :



Calculer l'enthalpie standard de cette réaction appelée enthalpie standard de dissolution $\Delta_{\text{diss}} H^0$ à 298 K.

On donne, à 298 K, l'enthalpie d'hydratation des ions i , $\Delta_{\text{hyd}} H^0(i)$, définie comme l'enthalpie standard de la réaction : $i(\text{g}) \rightarrow i(\text{aq})$.

	Na^+	Br^-
$\Delta_{\text{hyd}} H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-405,6	-332,0

3

10 min

➤ Corrigé p. 320

Énergie de liaison O—O dans H_2O_2

(d'après Oral Centrale)

À l'aide d'un cycle, calculer l'énergie de liaison O—O dans H_2O_2 .

Données à 298 K :

• Enthalpies standard de formation :

	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-136,4	-285,8

• Energies de liaison :

	O_2	H_2
$E (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	493,6	432,0

• Chaleur latente de vaporisation de H_2O :

$$L_{\text{vap}} = 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

4

20 min

> Corrigé p. 320

Obtention d'un ciment (d'après CCP)

Données :

- Masses molaires atomiques ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; Ca : 40 .
- Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298 K :

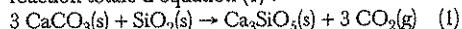
	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_5(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-1 206	-910	-2 930	-393

• Capacités calorifiques molaires standard à pression constante considérées indépendantes de la température :

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
C_p^0 (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	35,3	29,4	29,1	37,1	33,6

Le ciment Portland (catégorie la plus utilisée) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1 700 K, d'un mélange de calcaire (CaCO_3) et d'argile (constitué de SiO_2 et Al_2O_3).

Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca_2SiO_5 formé selon la réaction totale d'équation (1) :



1. a. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_f H_1^\circ$ de la réaction (1) à 298 K.

b. Quelle relation doivent vérifier les capacités thermiques (ou calorifiques) molaires standard à pression constante C_p^0 des réactifs et des produits de la réaction pour que $\Delta_f H_1^\circ$ soit indépendante de la température ?

On considère dans la suite que $\Delta_f H_1^\circ$ peut être considérée comme indépendante de la température.

2. On souhaite évaluer le transfert thermique (quantité de chaleur) Q_P à fournir pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ selon la réaction (1) effectuée à 1 700 K sous la pression $P^\circ = 1$ bar.

a. Écrire la relation entre Q_P et $\Delta_f H_1^\circ$.

b. Calculer Q_P .

3. L'énergie précédente peut être apportée par la réaction totale de combustion du méthane d'équation (2) :



L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_f H_2^\circ = -830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K.

a. On étudie la combustion sous $P^\circ = 1$ bar, d'une mole de $\text{CH}_4(\text{g})$ avec la quantité stoechiométrique d'air (2 moles de $\text{O}_2(\text{g})$ et 8 moles de $\text{N}_2(\text{g})$), initialement à 298 K. Quels sont les constituants présents en fin de réaction et leurs quantités respectives ?

b. Effectuer une estimation de la valeur de la température T_F atteinte par ces constituants en fin de réaction en considérant les hypothèses suivantes :

- la chaleur libérée par la réaction (2) n'a pas le temps de s'évacuer vers le milieu extérieur ;
- les capacités thermiques molaires isobares standard C_p^0 sont indépendantes de la température.

c. On veut utiliser pour effectuer la réaction (1) la quantité de chaleur fournie à pression constante par le retour à 1 700 K des constituants obtenus à l'issue de la réaction (2). Quelle masse de méthane $\text{CH}_4(\text{g})$ faut-il brûler par la réaction (2) pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ selon la réaction (1) ?

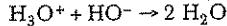
5

15 min

> Corrigé p. 321

Titrage acido-basique suivi par calorimétrie

1. La « valeur en eau » d'un calorimètre est la masse m d'eau qui possède la même capacité thermique que l'ensemble (calorimètre + accessoires). Dans un calorimètre adiabatique, de valeur en eau $m = 15,0 \text{ g}$, on verse à $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $200,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique à $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis $200,0 \text{ mL}$ de soude de concentration $C_B = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À l'équilibre thermique, la température vaut $T = 31,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de titrage à $25 \text{ }^\circ\text{C}$:



2. Dans ce même calorimètre, on place un volume $V_A = 100,00 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis on introduit à l'aide d'une burette un volume V de soude de concentration $C_B = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Initialement la température de l'ensemble est $T_0 = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. On note T la température mesurée à l'équilibre thermique pour un volume V versé.

a. Calculer le volume équivalent de ce titrage.

b. Exprimer, avant et après l'équivalence, $\Delta T = T - T_0$ en fonction de V , V_A , C_A , C_B et m .

c. Calculer ΔT à l'équivalence.

d. Proposer une méthode graphique permettant une détermination expérimentale du volume équivalent de ce titrage.

Données :

Capacité thermique massique de l'eau à pression constante considérée indépendante de la température : $C_p(H_2O) = 4,184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

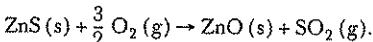
6

20 min

> Corrigé p. 322

Grillage de la blende (d'après ENSAIT et ESIM)

Dans l'écorce terrestre, le métal zinc n'existe pas à l'état natif : son principal minerai est la blende, de formule ZnS. La première étape des procédés métallurgiques du zinc consiste à transformer la blende en oxyde de zinc par un procédé appelé grillage de la blende. Cette opération consiste à brûler la blende dans l'air pour la transformer suivant la réaction totale d'équation :



Cette réaction se fait à 1 350 K. On cherche à déterminer si elle peut être auto-entretenue, c'est-à-dire si la chaleur dégagée par la réaction est suffisante pour porter les réactifs de la température ambiante à la température de réaction.

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298 K et à 1 350 K.

2. On suppose dans un premier temps que le minerai est formé de blende pure. À quelle température serait porté un mélange stoechiométrique formé d'une mole de ZnS et de la quantité appropriée d'air, initialement à 298 K, par la chaleur dégagée par la réaction à 1 350 K, la transformation étant supposée adiabatique ? Conclure sur la possibilité de la réaction d'être auto-entretenue.

3. En réalité, le minerai n'est pas pur et contient une gangue constituée par $x\%$ en mole de silice $\text{SiO}_2(s)$. Quelle doit être la teneur maximale x du minerai en SiO_2 pour que la réaction soit auto-entretenue ?

Données :

- Composition de l'air en mol : $\text{O}_2 : 20\%$; $\text{N}_2 : 80\%$.
- Enthalpies standard de formation à $\Delta_f H^\circ$ à 298 K :

	ZnO	ZnS	SO_2
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-348,0	-202,9	-296,9

• Capacités calorifiques moyennes dans les domaines de température envisagés ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

	ZnO	ZnS	SO_2	O_2	N_2	SiO_2
C_p^0	51,6	58,1	51,1	34,2	30,7	72,5

7 30 min

> Corrigé p. 323

Traitement d'effluents gazeux

par oxydation thermique (d'après CCP)

On étudie un procédé de traitement par incinération (oxydation à haute température) des composés organiques volatils (COV) présents dans des effluents gazeux.

Données et recommandations :

Toutes les équations de réaction seront écrites avec des nombres stoechiométriques entiers n'admettant pas de diviseur commun.

• Masses molaires atomiques ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : H : 1,008 ; O : 16,000 ; C : 12,011 ; N : 14,007 ; Mg : 24,305 ; Cl : 35,453.

• Composition molaire de l'air : 21 % de dioxygène et 79 % de diazote.

1 bar = 10^5 Pa .

• Constante des gaz parfaits : $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T(K) = \theta (\text{°C}) + 273,15$.

Les gaz sont parfaits.

L'incinérateur est parfaitement calorifugé et fonctionne de façon isobare.

	$\Delta_f H^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ à 25 °C	C_p^0 moyen ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)$	-234 950	105
$\text{C}_7\text{H}_{16}(g)$	-187 650	156
$\text{O}_2(g)$	-	32,7
$\text{N}_2(g)$	-	30,6
$\text{CO}_2(g)$	-393 510	48,7
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241 810	37,2

L'effluent A à traiter est constitué par de l'air sec pollué par des vapeurs d'heptane (C_7H_{16}) et d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Il est initialement à $T_1 = 25 \text{ °C}$ et à $P = 1 \text{ bar}$, sa teneur en heptane est égale à $20,641 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ et celle en éthanol égale à $4,607 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

1. Calculer par m^3 d'effluent A : la quantité (en mole) d'heptane, d'éthanol, de diazote et de dioxygène.
2. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation par le dioxygène de la vapeur d'heptane en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25 °C.
3. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation par le dioxygène de la vapeur d'éthanol en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25 °C.
4. L'installation traite, en régime stationnaire, 54 000 $m^3 \cdot h^{-1}$ d'effluent A. Les réactions d'oxydation de l'heptane et de l'éthanol sont totales. Établir, pour une seconde de fonctionnement, le bilan matière de l'installation. Ce bilan matière consiste à déterminer la quantité de chaque composé à l'entrée et à la sortie de l'incinérateur.
5. En considérant que l'effluent A entre à 25 °C dans l'incinérateur, déterminer sa température à la sortie.

6. En pratique, de façon à avoir une température plus élevée dans la chambre de combustion, on réalise, conformément à la figure ci-après, le préchauffage de l'effluent A en le mettant en contact thermique, au sein d'un échangeur de chaleur, avec les gaz qui sortent de l'incinérateur. Ce préchauffage permet de porter l'effluent A de 25 °C (température initiale) à 450 °C (température à son entrée dans l'incinérateur). Quelle sera dans ces nouvelles conditions la température de l'effluent traité :

- a. à sa sortie de l'incinérateur ?
- b. à sa sortie de l'échangeur de chaleur après avoir préchauffé l'effluent à traiter ?

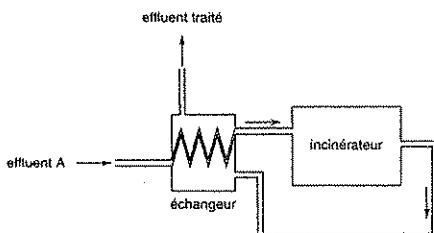


Schéma de l'installation avec préchauffage

Tester ses connaissances

- 1 Réponse b. Prenons l'exemple d'un système subissant une réaction exothermique dans un réacteur adiabatique monobare. L'enthalpie du système ne varie pas et la réaction s'accompagne d'une augmentation de la température du système.
- 2 Réponse a. Le carbone graphite représente l'état standard de référence du carbone à toute température.
- 3 Réponse b. Dans la première équation CO n'est pas un corps simple. Dans la dernière, le coefficient stoechiométrique du produit est différent de 1.

Savoir appliquer le cours

- 1 La transformation étant monobare, la pression extérieure est constante. On peut donc écrire :

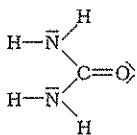
$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \int_A^B dV = -P_{\text{ext}}(V_B - V_A).$$
- 2 Le premier principe s'écrit :
 $\Delta U_{A \rightarrow B} = U_B - U_A = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B}$ avec
 $W_{A \rightarrow B} = -P_{\text{ext}}(V_B - V_A)$. On en déduit :
 $(U_B + P_{\text{ext}}V_B) - (U_A + P_{\text{ext}}V_A) = Q_{A \rightarrow B}$.
La transformation est monobare, A et B sont des états d'équilibre : $P_A = P_{\text{ext}} = P_B$. L'équation précédente devient :
 $(U_B + P_B V_B) - (U_A + P_A V_A) = \Delta H_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B}$.
- 3 Pour un système subissant une transformation monotherme et monobare entre deux états A et B :

$$\Delta H_{A \rightarrow B} \approx \int_A^B \Delta_r H^0 d\xi = \Delta_r H^0 \xi_{\text{final}} = Q_{A \rightarrow B}$$
.
La réaction de combustion est totale, l'avancement final est de 2 mol. On en déduit :
 $Q_{A \rightarrow B} = -758,2 \times 2 \text{ kJ} = -1516,4 \text{ kJ}$.
- 4 1.
$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \frac{d \sum_i v_i H_{\text{im}}^0}{dT} = \sum_i v_i \frac{dH_{\text{im}}^0}{dT}$$

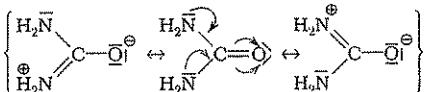
 $= \sum_i v_i c_p^0 = \Delta_r C_p^0$.
2. $\Delta_r H^0(358) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^{358} \Delta_r C_p^0 dT$ avec
 $\Delta_r C_p^0 = -c_{\text{pm}}^0(\text{CH}_4(g)) - 2c_{\text{pm}}^0(\text{O}_2(g))$
 $+ c_{\text{pm}}^0(\text{CO}_2(g)) + 2c_{\text{pm}}^0(\text{H}_2\text{O}(\ell))$.
A.N. : $\Delta_r H^0(358) = -758,2 + \int_{298}^{358} 94,2 \cdot 10^{-3} dT$
 $= -752,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
3. À $T = 473 \text{ K}$, le produit H_2O est sous forme gazeuse, la loi de Kirchhoff ne peut être appliquée directement.
- 5 L'équation (1) vérifie la combinaison linéaire (1) = (2) - (3). On en déduit (loi de Hess) que :
 $\Delta_r H_1^0 = \Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_3^0$.
A.N. : $\Delta_r H_1^0 = -282,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

S'entraîner

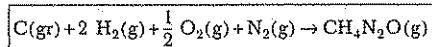
1. L'urée de formule brute CH_4ON_2 possède 24 électrons de valence (4 pour l'atome de carbone, 1 pour chaque atome d'hydrogène, 6 pour chaque atome d'oxygène et 5 pour chaque atome d'azote). Il y a donc 12 doublets à représenter.



Ses formules mésomères sont :

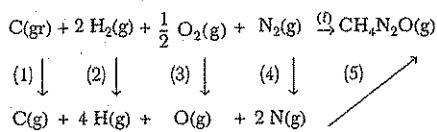


2. La réaction de formation de l'urée gazeuse est :



C(gr) étant le carbone graphite.

3. À l'aide d'un cycle, décomposons cette réaction :



(f) est combinaison linéaire des 5 équations :

$$(f) = (1) + (2) + (3) + (4) + (5)$$

donc d'après la loi de Hess :

$$\Delta_f H^0 = \Delta_f H_1^0 + \Delta_f H_2^0 + \Delta_f H_3^0 + \Delta_f H_4^0 + \Delta_f H_5^0$$

$$\Delta_f H_1^0 = \Delta_{\text{sub}} H^0 + 2 E_{1\text{H}-\text{H}} + \frac{1}{2} E_{1\text{O}=\text{O}} + E_{1\text{N}\equiv\text{N}}$$

$$+ (-E_{1\text{C}=\text{O}} - 2 E_{1\text{C}-\text{N}} - 4 E_{1\text{N}-\text{H}})$$

$$\text{A.N. : } \Delta_f H^0 = -366,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Exprimons l'enthalpie standard de la réaction proposée en fonction des enthalpies standard de formation des différents constituants :

$$\Delta_f H^0 = \Delta_f H^0(\text{urée(g)}) + 2\Delta_f H^0(\text{HCl(g)})$$

$$- \Delta_f H^0(\text{COCl}_2(\text{g})) - 2\Delta_f H^0(\text{NH}_3(\text{g}))$$

On en déduit l'enthalpie standard de formation de l'urée, connaissant les autres grandeurs :

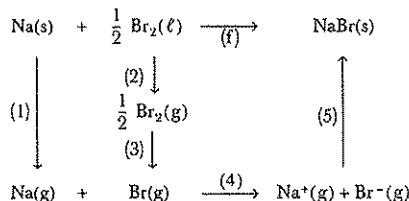
$$\Delta_f H^0(\text{urée(g)}) = \Delta_f H^0 - 2\Delta_f H^0(\text{HCl(g)})$$

$$+ \Delta_f H^0(\text{COCl}_2(\text{g})) + 2\Delta_f H^0(\text{NH}_3(\text{g}))$$

$$\text{On obtient : } \Delta_f H^0(\text{urée(g)}) = -332,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. L'écart relatif entre les deux valeurs obtenues est de 10 %, ce qui est important. La première méthode n'est pas correcte. En effet, les formules mésomères de l'urée montrent que les liaisons $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{N}$ sont en réalité intermédiaires entre des simples et des doubles liaisons, donc le calcul effectué à partir des énergies de liaison n'est pas correct.

2. À l'aide des équations de réaction correspondant aux données, écrivons un cycle en partant de la réaction de formation de NaBr(s) qui a pour réactifs Na(s) et $\text{Br}_2(\ell)$, qui sont les états standard de référence des éléments sodium et brome à 25 °C.



L'équation (f) est obtenue par la combinaison linéaire (f) = (1) + (2) + (3) + (4) + (5). La loi de Hess donne :

$$\Delta_f H^0 = \Delta_f H_1^0 + \Delta_f H_2^0 + \Delta_f H_3^0 + \Delta_f H_4^0 + \Delta_f H_5^0 : (a)$$

Rappelons les équations de réaction dont l'enthalpie standard de réaction définit l'énergie de première ionisation du sodium et l'affinité électronique du brome :

$$(6) : \text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + 1\text{e}^-(\text{g}) ; \Delta_i H_6^0 = E_{\text{INa}}$$

$$(7) : \text{Br(g)} + 1\text{e}^-(\text{g}) \rightarrow \text{Br}^-(\text{g}) ; \Delta_i H_7^0 = -AE_{\text{Br}}$$

On a (4) = (6) + (7), donc $\Delta_f H_4^0 = E_{\text{INa}} - AE_{\text{Br}}$.

En reportant dans (a), on obtient :

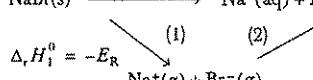
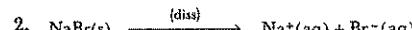
$$\Delta_f H^0 = \Delta_{\text{sub}} H^0(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Br}_2)$$

$$+ \frac{1}{2} E_{\text{Br}-\text{Br}} + E_{\text{INa}} - AE_{\text{Br}} + E_R$$

$$E_R = \Delta_f H^0 - \Delta_{\text{sub}} H^0(\text{Na}) - \frac{1}{2} \Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Br}_2)$$

$$- \frac{1}{2} E_{\text{Br}-\text{Br}} - E_{\text{INa}} + AE_{\text{Br}}$$

$$\text{A.N. : } E_R = -350,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\text{On a : (diss)} = (1) + (2), \text{ donc } \Delta_{\text{diss}} H^0 = \Delta_f H_1^0 + \Delta_f H_2^0$$

soit :

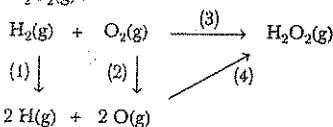
$$\Delta_{\text{diss}} H^0 = -E_R + (\Delta_{\text{hyd}} H^0(\text{Na}^+) + \Delta_{\text{hyd}} H^0(\text{Br}^-))$$

$$\Delta_{\text{diss}} H^0 = +735,3 + (-405,6 - 332,0) = -2,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La dissolution de NaBr dans l'eau est très légèrement exothermique.

3 Le schéma de Lewis de H_2O_2 est :

$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$. Dans cette molécule, il y a donc 2 liaisons O-H et une liaison simple O-O. Envisageons un cycle faisant intervenir la réaction de formation de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$:

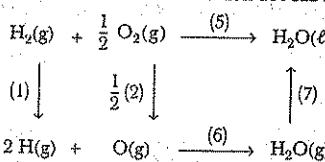


L'équation (3) est obtenue par la combinaison linéaire (3) = (1) + (2) + (4), donc :

$$\Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_4^0, \text{ soit :}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})) &= E_{\text{H}-\text{H}} + E_{\text{O}=\text{O}} \\ &\quad + (-2E_{\text{O}-\text{H}} - E_{\text{O}-\text{O}}) \\ E_{\text{O}-\text{O}} &= -\Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})) + E_{\text{H}-\text{H}} + E_{\text{O}=\text{O}} \\ &\quad - 2E_{\text{O}-\text{H}} \quad (\text{A}). \end{aligned}$$

Il reste une inconnue : l'énergie de liaison O-H. Pour la déterminer, on considère qu'elle a la même valeur que dans la molécule d'eau. Envisageons un autre cycle faisant intervenir la réaction de formation de l'eau liquide :



L'équation (5) est obtenue par la combinaison linéaire

$$(5) = (1) + \frac{1}{2}(2) + (6) + (7), \text{ donc :}$$

$$\Delta_r H_5^0 = \Delta_r H_1^0 + \frac{1}{2}\Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_6^0 + \Delta_r H_7^0, \text{ soit :}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) &= E_{\text{H}-\text{H}} + \frac{1}{2}E_{\text{O}=\text{O}} - 2E_{\text{O}-\text{H}} - L_{\text{vap}}, \\ \text{donc :} \end{aligned}$$

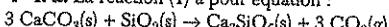
$$-2E_{\text{O}-\text{H}} = \Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - E_{\text{H}-\text{H}} - \frac{1}{2}E_{\text{O}=\text{O}} + L_{\text{vap}}.$$

En reportant dans (A), on obtient :

$$\begin{aligned} E_{\text{O}-\text{O}} &= -\Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})) + \frac{1}{2}E_{\text{O}=\text{O}} \\ &\quad + \Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) + L_{\text{vap}} \end{aligned}$$

$$\text{A.N. : } E_{\text{O}-\text{O}} = 138,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

4 1. a. La réaction (1) a pour équation :



Donc en conséquence de la loi de Hess, on a à 298 K :

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H_{\text{Ca}_3\text{SiO}_5}^0 + 3\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 - 3\Delta_f H_{\text{CaCO}_3}^0 - \Delta_f H_{\text{SiO}_2}^0.$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r H_1^0 = -2930 - 3 \times 393 - 3(-1206) - (-910)$$

$$\Delta_r H_1^0 = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b. D'après la formule de Kirchhoff, $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0$.

Donc $\Delta_r H^0$ est indépendant de la température si et seulement si :

$$\Delta_r C_p^0 = C_p^0(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) + 3C_p^0(\text{CO}_2) - 3C_p^0(\text{CaCO}_3) - 3C_p^0(\text{SiO}_2) = 0.$$

2. a. Pour une réaction réalisée à pression et température constantes, on a $\mathcal{Q}_p = \xi \Delta_r H_1^0$ où ξ est l'avancement de la réaction.

b. On veut transformer une masse $m = 1000 \text{ kg}$ de CaCO_3 , soit une quantité de matière :

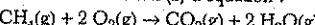
$$n = \frac{m}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{1000}{100 \cdot 10^{-3}} = 10^4 \text{ mol} \text{ selon la réaction}$$

$$(1). \text{ Après réaction, } n_{\text{CaCO}_3} = 0 = n - 3\xi, \text{ donc } \xi = \frac{n}{3},$$

$$\text{soit } \mathcal{Q}_p = \frac{n}{3} \Delta_r H_1^0$$

$$\text{A.N. : } \mathcal{Q}_p = \frac{10^3}{3} \times 419 \quad \mathcal{Q}_p = 1397 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3. a. Soit la réaction (2) d'équation :



Dressons un tableau d'avancement :

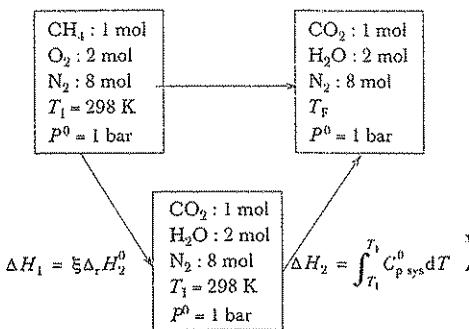
	CH ₄	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
EI (mol)	1	2	-	-	8
EF (mol)	1 - ξ	2 - 2 ξ	ξ	2 ξ	8

La réaction étant totale et les deux réactifs en proportions stoechiométriques, l'avancement vaut $\xi = 1 \text{ mol}$.

Donc dans l'état final :

	CH ₄	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
EF (mol)	0	0	1	2	8

b. Si la chaleur libérée par la réaction (2) n'a pas le temps de s'évacuer vers le milieu extérieur, la transformation est considérée comme adiabatique. La pression étant constante, la variation d'enthalpie ΔH au cours de la transformation est égale au transfert thermique, donc $\Delta H = 0$. Envisageons une transformation fictive pour passer de l'état initial à l'état final :



La capacité calorifique standard à pression constante du système lors de la deuxième étape est :

$$C_{p \text{ sys}}^0 = \sum n_i C_{pi}^0 = 1 C_{p \text{ CO}_2}^0 + 2 C_{p \text{ H}_2\text{O}}^0 + 8 C_{p \text{ N}_2}^0.$$

La fonction enthalpie étant une fonction d'état, sa variation au cours d'une transformation ne dépend pas du chemin suivi. On a donc $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, soit, puisque les C_{pi}^0 ne dépendent pas de la température :

$$\xi \Delta_r H_2^0 + (1 C_{p \text{ CO}_2}^0 + 2 C_{p \text{ H}_2\text{O}}^0 + 8 C_{p \text{ N}_2}^0)(T_f - T_1) = 0$$

$$\text{A.N. : } 1 \times (-830 \cdot 10^3) +$$

$$(37,1 + 2 \times 33,6 + 8 \times 29,1)(T_f - 298) = 0$$

$$T_f = 2760 \text{ K.}$$

c. Si on fait brûler x mol de méthane en présence d'une quantité stoechiométrique d'air ($2x$ mol de O_2 et $8x$ mol de N_2) selon la réaction (2), l'avancement de la réaction (2) vaut x mol et l'état final est constitué de x mol de CO_2 , $2x$ mol de vapeur d'eau et $8x$ mol de N_2 . La nouvelle capacité calorifique standard du système final

$$C_{p \text{ sys}}^0 = x C_{p \text{ CO}_2}^0 + 2x C_{p \text{ H}_2\text{O}}^0 + 8x C_{p \text{ N}_2}^0 = x C_{p \text{ sys}}^0$$

où $C_{p \text{ sys}}^0$ est la capacité calorifique standard du système final de la question précédente. La température finale du système est donc la même qu'à la question précédente puisque la nouvelle équation à résoudre est :

$$x \Delta_r H_2^0 + x C_{p \text{ sys}}^0 (T_f - T_1) = 0.$$

Si on fait passer les constituants finaux de $T_f = 2760 \text{ K}$ à $T'_f = 1700 \text{ K}$, la quantité de chaleur libérée au cours de cette transformation est :

$$Q' = C_{p \text{ sys}}^0 (T_f - T'_f) = x C_{p \text{ sys}}^0 (T_f - T'_f).$$

Or pour transformer 1 tonne de CaCO_3 selon la réaction (1), il faut apporter la quantité de chaleur Q_p calculée à la question 2. b. La quantité de matière x doit donc vérifier : $x C_{p \text{ sys}}^0 (T_f - T'_f) = Q_p$, soit :

$$x = \frac{Q_p}{(1 C_{p \text{ CO}_2}^0 + 2 C_{p \text{ H}_2\text{O}}^0 + 8 C_{p \text{ N}_2}^0)(T_f - T'_f)}$$

$$x = \frac{1397 \cdot 10^6}{(37,1 + 2 \times 33,6 + 8 \times 29,1)(2760 - 1700)}$$

A.N. : $x = 3910 \text{ mol}$, ce qui correspond à une masse de CH_4 égale à $m = x \cdot M_{\text{CH}_4}$.

$$\text{A.N. : } m = 3910 \times 16 \cdot 10^{-3} \quad m = 62,6 \text{ kg.}$$

5. 1. Le système étudié est le calorimètre, ses accessoires et son contenu. Dressons un tableau d'avancement de la réaction qui se produit dans le calorimètre :

H_3O^+	+	HO^-	\rightarrow	H_2O
avant :		0,2		excès
après :		0,2 - ξ		excès

La réaction de titrage est quantitative, donc $\xi = 0,2 \text{ mol}$. La capacité thermique des solutions aqueuses dans l'état initial et dans l'état final est assimilée à celle de l'eau pure : dans ces 2 états, la masse d'eau vaut $m_{\text{eau}} = \rho_{\text{eau}}(V_A + V_B) = 400,0 \text{ g}$ car la masse volumique de l'eau est égale à $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. La capacité thermique du système est donc :

$$C_{\text{sys}} = [m + \rho_{\text{eau}}(V_A + V_B)] C_p(\text{eau})$$

La transformation se déroule à la pression atmosphérique, donc à pression constante. De plus le calorimètre est un réacteur adiabatique, donc au cours de la transformation : $Q_p = \Delta H = 0$.

Imaginons un chemin fictif pour passer de l'état initial à l'état final :

1^{re} étape : on effectue la réaction chimique à 298 K, à pression constante avec un avancement $\xi = 0,2 \text{ mol}$. La variation d'enthalpie du système est :

$$\Delta H_1 = \xi \Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0 = \xi \Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0.$$

2^e étape : échauffement du système de composition constante (celle de l'E.E.) de $T_1 = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ à $T_f = 31,5 \text{ }^\circ\text{C}$: la variation d'enthalpie du système est $\Delta H_2 = C_{\text{sys}}(T_f - T_1)$ car C_{sys} est indépendant de T .

H étant une fonction d'état, sa variation entre l'E.I. et l'E.F. ne dépend pas du chemin suivi, donc :

$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2, \text{ soit :}$$

$$\xi \Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0 + C_{\text{sys}}(T_f - T_1) = 0$$

$$\Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0 = - \frac{[m + \rho_{\text{eau}}(V_A - V_B)] \cdot C_p(\text{eau}) \cdot (T_f - T_1)}{\xi}$$

$$\Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0 = - \frac{[15,0 + 1,0(200 + 200)]4,184(31,5 - 25,0)}{0,2}$$

$$\Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0 = -56,4 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. a. À l'équivalence, les deux réactifs ont été mélangés en proportions stoechiométriques, donc :

$$C_A V_A = C_B V_{\text{éq}}, \text{ soit } V_{\text{éq}} = 50,0 \text{ mL.}$$

b. Le raisonnement de la question 1 est toujours valable. On a donc :

$$(T - T_1) \cdot C_{\text{syst}} = \Delta T \cdot C_{\text{syst}} = -\xi \cdot \Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0 \quad (\text{éq. 1})$$

Dressons un tableau d'avancement pour un volume V de soude versé :

	H_3O^+	HO^-	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}$
avant :	$C_A V_A$	$C_B V$	
	$V < V_{\text{éq}}$	$C_A V_A - C_B V$	ξ
après :	$V = V_{\text{éq}}$	ξ	ξ
	$V > V_{\text{éq}}$	ξ	$C_B V - C_A V_A$

Pour un volume V versé :

$$C_{\text{syst}} = [m + p_{\text{eau}}(V_A + V)] \cdot C_p(\text{eau}).$$

Pour $V < V_{\text{éq}}$: $\xi = C_B V$, donc (éq. 1) devient :

$$\Delta T \cdot [m + p_{\text{eau}}(V_A + V)] \cdot C_p(\text{eau}) = -C_A \cdot V_A \cdot \Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0$$

Pour $V > V_{\text{éq}}$: $\xi = C_A V_A$, donc (éq. 1) devient :

$$\Delta T \cdot [m + p_{\text{eau}}(V_A + V)] \cdot C_p(\text{eau}) = -C_A \cdot V_A \cdot \Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0$$

c. À l'équivalence, $\xi = C_A V_A$, donc (éq. 1) devient :

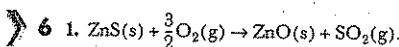
$$\begin{aligned} \Delta T \cdot [m + p_{\text{eau}}(V_A + V_{\text{éq}})] \cdot C_p(\text{eau}) \\ = -C_A \cdot V_A \cdot \Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0 \end{aligned}$$

d. Le graphe :

$$y = \Delta T \cdot [m + p_{\text{eau}}(V_A + V)] \cdot C_p(\text{eau}) = f(V)$$

est constitué de 2 portions de droites : le volume équivalent correspond au volume d'intersection de ces 2 droites. En pratique, on trace plus simplement la courbe $\Delta T = f(V)$, constituée de deux portions d'hyperboles, pratiquement assimilables à des segments de droite. L'équivalence est marquée par une rupture de pente nette.

Remarque : si la dilution est négligeable ($V \ll V_A$), la courbe $\Delta T = f(V)$ est réellement constituée de deux portions de droite se coupant à $V = V_{\text{éq}}$.



À 298 K, on a d'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0 = \Delta_f H^0(\text{ZnO}) + \Delta_f H^0(\text{SO}_2) - \Delta_f H^0(\text{ZnS})$$

$$\Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0 = -442,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

À 1 350 K, en intégrant la formule de Kirchhoff :

$$\Delta_r H_{(1350 \text{ K})}^0 = \Delta_r H_{(298 \text{ K})}^0 + \int_{298}^{1350} \Delta_r C_p^0 dT, \text{ avec}$$

$$\Delta_r C_p^0 = C_p^0(\text{ZnO}) + C_p^0(\text{SO}_2) - C_p^0(\text{ZnS}) - \frac{3}{2} C_p^0(\text{O}_2)$$

$$\Delta_r C_p^0 = -6,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Donc } \Delta_r H_{(1350 \text{ K})}^0 = -442,0 \cdot 10^3 - 6,7(1350 - 298)$$

$$\Delta_r H_{(1350 \text{ K})}^0 = -449,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. La réaction se faisant dans l'air, la transformation est monobare. D'autre part, elle est supposée adiabatique, donc la chaleur libérée par le grillage d'une mol de blende et d'air en proportions stoechiométrique à 1 350 K sert intégralement à chauffer le même système chimique entrant à 298 K.

Pour être en proportions stoechiométriques, le système doit contenir 1 mol de ZnS, 1,5 mol de O₂ et $4 \times 1,5 = 6$ mol de N₂.

Dressons un tableau d'avancement :

ZnS(s)	$+\frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g})$	$\rightarrow \text{ZnO(s)} + \text{SO}_2(\text{g})$
avant :	1	$\frac{3}{2}$
après :	$1 - \xi$	$\frac{3}{2} - \frac{3\xi}{2}$

La réaction étant totale, on a $\xi = 1$ mol.

La chaleur dégagée par le grillage d'une mole de ZnS à

$$1350 \text{ K est : } Q_1 = -\xi \cdot \Delta_r H_{(1350 \text{ K})}^0 = -1(-449,0)$$

$$= 449,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 449,0 \cdot 10^3 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La chaleur reçue par le système entrant lors de son échauffement isobare de 298 K à T est :

$$Q_2 = \int_{298}^T C_p^0(\text{système}) dT$$

$$Q_2 = \int_{298}^T (1 \cdot C_p^0(\text{ZnS}) + 1,5 \cdot C_p^0(\text{O}_2) + 6C_p^0(\text{N}_2)) dT$$

$$Q_2 = (1 \cdot C_p^0(\text{ZnS}) + 1,5 \cdot C_p^0(\text{O}_2) + 6C_p^0(\text{N}_2))(T - 298)$$

car les C_p^0 sont indépendants de T .

$$Q_2 = 293,6(T - 298).$$

On a $Q_1 = Q_2$, donc $449,0 \cdot 10^3 = 293,6(T - 298)$,

soit $T = 1827 \text{ K}$. Cette température étant supérieure à 1 350 K, la réaction est donc auto-entretenue : la chaleur dégagée par la réaction à 1 350 K est suffisante pour porter les réactifs entrant à la température de réaction.

3. En réalité le minéral est un mélange de ZnS et de silice SiO₂. Raisonnons sur 1 mol de mélange ; soit y la quantité de SiO₂ présente. Reprenons le raisonnement précédent : la capacité thermique du système entrant est maintenant :

$$C_p^0(\text{système}) = 1 \cdot C_p^0(\text{ZnS}) + 1,5 \cdot C_p^0(\text{O}_2) + 6C_p^0(\text{N}_2) + yC_p^0(\text{SiO}_2)$$

En reprenant les expressions précédentes, la température T atteinte par le système entrant est donnée par :

$$C_p^0(\text{système})(T - 298) = -1 \cdot \Delta_r H_{(1350 \text{ K})}^0.$$

Plus la teneur en silice est grande, plus $C_p^0(\text{système})$ est élevé, donc plus T est petite. La réaction est auto-entretenue si la température finale est supérieure ou égale à 1 350 K, ce qui correspond à une teneur maximale en silice donnée par :

$$(1 \cdot C_p^0(\text{ZnS}) + 1,5 \cdot C_p^0(\text{O}_2) + 6 C_p^0(\text{N}_2) + \gamma_{\max} C_p^0(\text{SiO}_2)) \\ (1\ 350 - 298) = -\Delta_f H_{(1\ 350\ K)}^0$$

soit : $(293,6 + 72,5 \gamma_{\max})(1\ 350 - 298) = +449,0 \cdot 10^3$
d'où $\gamma_{\max} = 1,837$. Le pourcentage molaire en silice correspondant est donc $x = \frac{y}{(1+y)} = 64,8\%$.

7 1. La masse molaire de l'heptane C_7H_{16} vaut $M_1 = 100,205 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Par m^3 d'effluent A, il y a une masse $m_1 = 20,041 \text{ g}$ d'heptane, soit une quantité $n_1 = m_1/M_1 = 0,200 \text{ mol}$. Par un calcul analogue pour l'éthanol de masse molaire $M_2 = 46,070 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, on obtient une quantité $n_2 = 0,100 \text{ mol}$. Soit n la quantité d'air contenue dans $V = 1 \text{ m}^3$ d'effluent ; la quantité totale de gaz est donc $n + n_1 + n_2$. La loi des gaz parfaits permet de calculer n : $PV = (n + n_1 + n_2)RT_1$, soit :

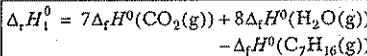
$$n = \frac{PV}{RT_1} - n_1 - n_2 = \frac{10^5 \cdot 1}{8,314 \times 5 \times 298,15} = 40,039 \text{ mol.}$$

Remarque : attention aux unités : R est en unité SI, donc P doit être Pa, V en m^3 et T en K.

D'après la composition de l'air, l'effluent A contient donc par m^3 : $n_{O_2} = 0,21n = 8,408 \text{ mol}$
et $n_{N_2} = 0,79n = 31,631 \text{ mol}$.

Finalement, 1 m^3 d'effluent contient 0,200 mol d'heptane, 0,100 mol d'éthanol, 8,408 mol de O_2 et 31,631 mol de N_2 .

2. $C_7H_{16}(g) + 11 O_2(g) \rightarrow 7 CO_2(g) + 8 H_2O(g)$ (1)
À 25 °C,



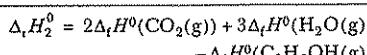
car $\Delta_f H^0(O_2(g)) = 0$ car l'état standard de $O_2(g)$ est l'état standard de référence de l'élément oxygène.

Numériquement, on obtient :

$$\Delta_f H_{(25\ ^\circ C)}^0 = -4\ 501\ 400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3.

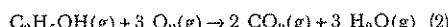
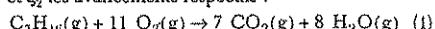
$C_2H_5OH(g) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(g)$ (2).
À 25 °C,



$$\text{A.N. : } \Delta_f H_2^0 = -1\ 277\ 500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

4. En 1 s, l'installation traite un volume d'effluent $V = 54\ 000/3\ 600 = 15 \text{ m}^3$ contenant donc d'après la question 1., 3,000 mol d'heptane, 1,500 mol d'éthanol, 126,120 mol de O_2 et 474,465 mol de N_2 .

Les 2 réactions totales suivantes ont donc lieu simultanément. Dressons un tableau d'avancement en notant ξ_1 et ξ_2 les avancements respectifs :



	C_7H_{16}	C_2H_5OH	O_2
avant	3,000	1,500	126,120
après	$3,000 - \xi_1$	$1,500 - \xi_2$	$126,120 - 11\xi_1 - 3\xi_2$

	CO_2	H_2O	N_2
avant	-	-	474,465
après	$7\xi_1 + 2\xi_2$	$8\xi_1 + 3\xi_2$	474,465

Remarque : lorsque 2 réactions se déroulent simultanément, éviter d'écrire un tableau d'avancement en dessous de chaque réaction, ce qui mène souvent à des erreurs, mais écrire un seul tableau global.

O_2 étant en excès et les réactions étant totales, on a : $\xi_1 = 3,000 \text{ mol}$ et $\xi_2 = 1,500 \text{ mol}$. Donc la composition à la sortie de l'incinérateur est de 88,620 mol de O_2 , 24,000 mol de CO_2 , 28,500 mol de H_2O et 474,465 mol de N_2 .

5. Entre l'état initial et l'état final, la transformation est isobare et adiabatique, donc $Q_p = \Delta H = 0$. Envisageons un chemin factif menant de l'état initial à l'état final :

Étape a : les 2 réactions se déroulent à $T_1 = 25^\circ\text{C}$ et sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, avec les avancements respectifs ξ_1 et ξ_2 : la variation d'enthalpie du système au cours de cette transformation vaut $\Delta H_a = \xi_1 \cdot \Delta_f H_1^0 + \xi_2 \cdot \Delta_f H_2^0$.

Étape b : le système à la composition finale est chauffé de manière isobare de T_1 à T_2 : la variation d'enthalpie du système au cours de cette transformation vaut :

$$\Delta H_b = \int_{T_1}^{T_2} C_{P(\text{système})} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_i n_{iF} C_P(i) \right) dT \\ = \left(\sum_i n_{iF} C_P(i) \right) (T_2 - T_1)$$

où les n_{iF} sont les quantités de matière des constituants i dans l'état final.

H étant une fonction d'état, on a $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$,

$$\xi_1 \Delta_f H_1^0 + \xi_2 (\Delta_f H_2^0) + \left(\sum_i n_{iF} C_P(i) \right) (T_2 - T_1) = 0$$

d'où : $T_2 = T_1 + \frac{-\xi_1 \Delta_r H_1^0 - \xi_2 \Delta_r H_2^0}{\sum_i n_{iF} C_p(i)}$ (éq. 1)

$$\sum_i n_{iF} C_p(i) = 88,620 \times 32,7 + 24,000 \times 48,7 \\ + 28,500 \times 37,2 + 474,465 \times 30,6$$

$$\sum_i n_{iF} C_p(i) = 19\,645,503 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}. \text{ D'où :}$$

$$T_2 = 298,15 + \frac{3,000 \times 4\,501\,400 + 1,500 \times 1\,277\,500}{19\,645,503}$$

$$T_2 = 1\,083,09 \text{ K} = 809,94 \text{ }^\circ\text{C} \approx 810 \text{ }^\circ\text{C}.$$

6. a. La température à l'entrée de l'incinérateur vaut maintenant $T'_1 = 450 \text{ }^\circ\text{C}$. Par un raisonnement identique à celui de la question précédente, on a :

$$T'_2 = T'_1 + \frac{-\xi_1 \Delta_r H_1^0(450 \text{ }^\circ\text{C}) - \xi_2 \Delta_r H_2^0(450 \text{ }^\circ\text{C})}{\sum_i n_{iF} C_p(i)} \quad (\text{éq. 2})$$

2)

En effet, l'étape a du chemin fictif est maintenant réalisée à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ au lieu de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et les quantités de matière sont les mêmes. Il faut donc calculer les enthalpies standard de 2 réactions à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ en intégrant la formule de Kirchhoff entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $450 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\Delta_r H_{(T_2)}^0 = \Delta_r H_{(T_1)}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 \cdot dT.$$

Pour la réaction (1) :

$$\Delta_r H_{1(T_2)}^0 = \Delta_r H_{1(T_1)}^0 + [7C_p^0(\text{CO}_2) + 8C_p^0(\text{H}_2\text{O}) \\ - C_p^0(\text{C}_7\text{H}_{16}) - 11C_p^0(\text{O}_2)](T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r H_{1(450 \text{ }^\circ\text{C})}^0 = -4\,501\,400 + 122(450 - 25)$$

$$\Delta_r H_{1(450 \text{ }^\circ\text{C})}^0 = -4\,449\,210 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pour la réaction (2) :

$$\Delta_r H_{2(T_2)}^0 = \Delta_r H_{2(T_1)}^0 + [2C_p^0(\text{CO}_2) + 3C_p^0(\text{H}_2\text{O}) \\ - C_p^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - 3C_p^0(\text{O}_2)](T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r H_{2(450 \text{ }^\circ\text{C})}^0 = -1\,277\,500 + 5,9(450 - 25)$$

$$\Delta_r H_{2(450 \text{ }^\circ\text{C})}^0 = -1\,274\,992 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

En reportant dans (éq. 2), on a :

$$T'_2 = 723,15 + \frac{3,000 \times 4\,449\,210 + 1,500 \times 1\,274\,992}{19\,645,503}$$

$$T'_2 = 1\,499,92 \text{ K} = 1\,226,77 \text{ }^\circ\text{C} \approx 1\,227 \text{ }^\circ\text{C}.$$

b. Pendant 1 s, dans l'échangeur thermique, l'effluent A, à la composition initiale (de capacité thermique C_{pE}), entre à la température $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et sort à la température $T'_1 = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ et d'autre part l'effluent traité dans l'incinérateur, donc à la composition finale (de capacité thermique $C_{pF} = 19\,645,503 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), entre dans l'échangeur à la température $T'_2 = 1\,499,92 \text{ }^\circ\text{C}$ et en sort à la température T_3 . L'échangeur étant adiabatique et l'opération se déroulant à pression constante, un bilan enthalpique donne :

$$C_{pE} \cdot (T'_1 - T_1) + C_{pF} \cdot (T_3 - T'_2) = 0$$

avec

$$C_{pE} = 3,000 \times 156 + 1,500 \times 105 + 126,120 \times 32,7 \\ + 474,465 \times 30,6 = 19\,268,253 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

On a donc :

$$19\,268,253(450 - 25) + 19\,645,503(T_3 - 1\,499,92) = 0,$$

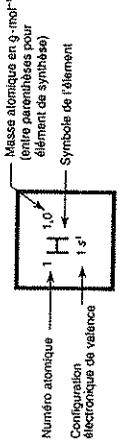
$$\text{soit : } T_3 = 809,93 \text{ }^\circ\text{C} \approx 810 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Conseil : une différence de température a même valeur numérique, que les températures soient exprimées en K ou en $^\circ\text{C}$; il est donc plus simple ici de laisser les températures en $^\circ\text{C}$.

Annexe

Classification périodique des éléments chimiques

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	halogènes	gaz nobles
	alcalins	alcalino-terreux																	
1	H 1,0 1s ¹																		
2	Li 2s ¹	Be 2s ²																	
3	Na 3s ¹	Mg 3s ²																	
4	K 4s ¹	Ca 4s ²	Sc 4s ² 3d ¹	Cr 4s ² 3d ²	Mn 4s ² 3d ³	Fe 4s ² 3d ⁴	Co 4s ² 3d ⁵	Ni 4s ² 3d ⁶	Cu 4s ² 3d ⁷	Zn 4s ² 3d ⁸	Ga 4s ² 3p ¹	Al 3s ² 3p ¹	Si 3s ² 3p ²	P 3s ² 3p ³	S 3s ² 3p ⁴	Cl 3s ² 3p ⁵	Ar 3s ² 3p ⁶		
5	Rb 5s ¹	Sr 5s ²	Y 5s ² 4d ¹	Zr 5s ² 4d ²	Nb 5s ² 4d ³	Ta 5s ² 4d ⁴	W 5s ² 4d ⁵	Re 5s ² 4d ⁶	Os 5s ² 4d ⁷	Ru 5s ² 4d ⁸	Pd 5s ¹ 4d ⁹	In 5s ¹ 4d ¹⁰	Tl 5s ¹ 4d ¹¹	Sn 5s ¹ 4d ¹²	Bi 5s ¹ 4d ¹³	Po 5s ¹ 4d ¹⁴	At 5s ¹ 4d ¹⁵	Rn 5s ² 4d ¹⁶	
6	Cs 6s ¹	Ba 6s ²	La 6s ² 5d ¹	Hf 6s ² 5d ²	Ta 6s ² 5d ³	W 6s ² 5d ⁴	Re 6s ² 5d ⁵	Os 6s ² 5d ⁶	Ru 6s ² 5d ⁷	Pt 6s ² 5d ⁸	Au 6s ² 5d ⁹	Hg 6s ² 5d ¹⁰	Tl 6s ² 5d ¹¹	Pb 6s ² 5d ¹²	Bi 6s ² 5d ¹³	Po 6s ² 5d ¹⁴	At 6s ² 5d ¹⁵	Rn 6s ² 5d ¹⁶	
7	Fm 7s ¹	Ra 7s ²	Ac 7s ² 6d ¹																



6	Ce 6s ² 4f ¹ 5d ¹	Pr 6s ² 4f ¹ 5d ⁰	Nd 6s ² 4f ¹ 5d ¹	Pm 6s ² 4f ¹ 5d ⁰	Sm 6s ² 4f ¹ 5d ¹	Tb 6s ² 4f ¹ 5d ⁰	Dy 6s ² 4f ¹ 5d ¹	Tb 6s ² 4f ¹ 5d ⁰	Ho 6s ² 4f ¹ 5d ¹	Er 6s ² 4f ¹ 5d ⁰	Tm 6s ² 4f ¹ 5d ¹	Yb 6s ² 4f ¹ 5d ⁰	Lu 6s ² 4f ¹ 5d ¹				
7	Hf 7s ² 6d ²	Ta 7s ² 5d ²	W 7s ² 5d ³	Re 7s ² 5d ⁴	Os 7s ² 5d ⁵	Ru 7s ² 5d ⁶	Pt 7s ² 5d ⁷	Au 7s ² 5d ⁸	Hg 7s ² 5d ⁹	Tl 7s ² 5d ¹⁰	Po 7s ² 5d ¹¹	Bi 7s ² 5d ¹²	Po 7s ² 5d ¹³	At 7s ² 5d ¹⁴	No 7s ² 5d ¹⁵	Fr 7s ² 5d ¹⁶	

Index

A

Acide
faible 115, 117
fort 115, 117
Acides de Lewis 210
Adiabatique 293
Affinité électronique 9, 301
Alcalino-terreux 8
Alcalins 8
Alliage 260
Anode 159
Approximation
d'Ellingham 298
Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (ECD) 70
Approximation de l'état quasi-stationnaire 81
Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) ou principe de Bodenstein 71, 75
Attachement électronique 9
Avancement
molaire 105
volumique 105

B

Base
faible 117
forte 117
Bases de Lewis 210

C

Calorimètre 298
Catalyseur 48, 58
Cathode 159
Centre actif 74
Chaînes
droites 68
ramifiées 68
Chaleur 294

Charges formelles 209
Compacité 234
Complexe 135
Conductance 60
Conductimétrie 49, 59
Conductivité 59
Constante
d'équilibre 100, 115
globale de dissociation 135
globale de formation 135
successive de dissociation 136
successive de formation 136
Coordinence 234
Cristal 233
Cristaux covalents
carbone diamant 265
graphite 266
Cristaux ioniques
fluorine 264
structure de type blende 263
structure de type chlorure de césum 261
structure de type chlorure de sodium 262
Cristaux métalliques 259
Cristaux moléculaires
liaisons hydrogène 267
rayon de Van der Waals 267
Critère d'évolution d'une réaction 100

D

Dégénérescence de l'ordre 26, 47, 61
Degré d'oxydation 194
Densité
de probabilité de présence 185
Diagramme de prédominance 116, 161

E

Électrode
au calomel 160
standard à hydrogène 160
Électronégativité 9

Électrons

de cœur 188
de valence 188

Endothermique 294

Énergie

d'activation 23, 26, 47, 48
d'ionisation 8, 301
de liaison 210, 301
interne 294
Enthalpie 294
standard de formation 300
standard de réaction 296
standard molaire de changement d'état 301

Équilibre

chimique 104

Étapes de transfert 81

État de transition 66

État standard 295

de référence 300

Exothermique 294

F

Fonction

d'état 294

Force électromotrice 159

Formule de Nernst 159

G

Gaz nobles 8

Grandeurs standard 295

H

H₂94

Halogènes 8

Hund 187

Hydrogénoides 186

Hypervalents 209

I

Initiation ou armorçage 68

Intermédiaire

de réaction (IR) 67, 74

Isochore 293, 297

Isotopes 7

K

Klechkowski 187

L

Lacune électronique 209

Liaison

covalente 207

covalente délocalisée 211

Loi

d'action des masses 100

d'Arrhénius 23, 37

de Beer-Lambert 42

de Biot 89

de Hess 300

de Kirchhoff 298

de Van't Hoff 66

Longueur

de chaîne 68, 88

de liaison 210

M

Maille 234

Masse volumique 234

Mécanisme

en chaîne 68

ionique 67

par stades 67

radicalaire 67

Mélange stoichiométrique 36

Mésomérie 211

Méthode

des vitesses initiales 24

différentielle 24

intégrale 24

VSEPR 213

Molécularité 65, 81

Moment dipolaire 210, 216

Monobare 293

Monotherme 293

Motif 234

Mulliken 10

N

Niveau dégénéré 186

Nœud 233

Nombre

quantique 185

Nombre d'oxydation 157

Nombre de masse 7

Numéro atomique 7

R

Radicaux 209

Réaction

d'atomisation 301

quantitative 100

Réaction prépondérante 115, 136

Réducteur 157, 161

Règle de l'octet 208

Régression linéaire 33

Relation de Guldberg et Waage 100

Réseau 233

Résonance 211

Rupture ou terminaison 68

O

Ordre

global 23

partiel 22

Oxydant 157, 161

Oxydes 8

P

Pauli 187

Phase de transfert 68

Pile électrochimique 158

Population d'une maille 234

Porteurs de chaîne 78

Premier principe 294

Pression partielle 54

Principe de moindre changement de structure 65

Processus (ou actes) élémentaires 65

Produit de solubilité 137

Profil énergétique 66

Propagation 68

Q

Quotient de réaction 100

S

Sites

cristallographiques 237

octaédriques 237

tétraédriques 238

Solubilité 137

Solutés 101

Solution

aqueuse 101

Solvant eau 101

Spectrophotométrie 42

Spin 185

Structure cubique centrée (cc)

compacité 241

coordinence 241

maille 240

population 240

Structure cubique faces centrées (cfc)

compacité 237

coordinence 237

maille 236

population 236

Structure hexagonale compacte (hc)

compacité 240

coordinence 240

maille 238

population 239

Système

physico-chimique 293

T

- Tableau d'avancement 40
Température de flamme 297
Temps de demi-réaction 30
Titrage acido-basique 118
Travail 294

V

- Variable d'état
extensive 293
intensive 293
Variétés allotropiques 259
Vitesse
d'une réaction 22
de disparition 22
de formation 21
initiale 29, 34

U 294

Proétudes.blogspot.com
PROÉTUDES
Surfer en toute confiance

