

BIBLIOTHÈQUE ÉLECTRONIQUE DES CLASSES PREPAS



Visiter notre Forum : <http://prepa-book.forummaroc.net/>

Visiter notre page :

<https://www.facebook.com/bibliotheque.electronique.des.classes.prepa>
<https://www.facebook.com/groups/bibliotheque.electronique.des.classes.prepa/>

Chimie

MPSI-PTSI

LE COMPAGNON

Kevin Moris

*Professeur de Chimie en PCSI
au lycée Vaugelas (Chambéry)*

Philippe Hermann

*Professeur de Chimie en PCSI
au lycée Victor Hugo (Besançon)*

Yves Le Gall

*Professeur de Chimie en PCSI
au lycée Lakanal (Sceaux)*

DUNOD

DES MÊMES AUTEURS

Chimie PCSI, Le Compagnon, Dunod, 2011.

Relecteurs scientifiques :
Anaëlle Barthelon, Christophe Ravel, Vincent Robert

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2011
ISBN 978-2-10-056825-3

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^e et 3^e a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

■ 1. Configurations électroniques	1	■ 4. La cinétique du point de vue macroscopique	43
1.1 Structure d'un atome	1	4.1 Vitesses en cinétique chimique	44
1.2 Cas de l'atome d'hydrogène	2	4.2 Facteurs influençant la vitesse de réaction	48
1.3 Les nombres quantiques	2	4.3 Lois de vitesse et cinétique formelle	53
1.4 Atomes polyélectroniques	3	4.4 Détermination expérimentale des ordres	59
1.5 Schéma de Lewis des atomes	6		
1.6 Cas des ions	6	Synthèse	65
Synthèse	7	Tests et exercices	67
Tests et exercices	8	Corrigés des exercices	73
Corrigés des exercices	10		
■ 2. Classification périodique des éléments	13	■ 5. La cinétique du point de vue microscopique	83
2.1 Présentation rapide	14	5.1 Actes élémentaires	83
2.2 Évolution de quelques propriétés atomiques	15	5.2 Mécanismes réactionnels	91
Synthèse	18	Synthèse	101
Tests et exercices	19	Tests et exercices	102
Corrigés des exercices	22	Corrigés des exercices	108
■ 3. Schémas de Lewis des molécules. Règles VSEPR	24	■ 6. Équilibres acido-basiques. Détermination de l'état d'équilibre d'une solution aqueuse	117
3.1 La liaison chimique selon Lewis	24	6.1 Définitions préliminaires	117
3.2 Représentation de Lewis	26	6.2 Constante d'équilibre : K_T^o	120
3.3 Prévision de la géométrie de molécules	31	6.3 Quotient de réaction et constante d'équilibre	122
Synthèse	34	6.4 Réactions acido-basiques	122
Tests et exercices	35	6.5 Force d'un acide ou d'une base	123
Corrigés des exercices	38		

Table des matières

6.6	Couples acido-basiques de l'eau – Effet nivellant du solvant	124	9. Les réactions d'oxydo-réduction	204	
6.7	Diagrammes de prédominance et de distribution	125	9.1	Échange d'électrons	204
6.8	Prévision du sens d'échange du proton	127	9.2	Définitions fondamentales	205
6.9	Calculs de pH	130	9.3	Nombres d'oxydation	205
6.10	Application à un dosage acido-basique	141	9.4	Cellule électrochimique	210
Synthèse		144	9.5	Pile électrochimique	210
Tests et exercices		146	9.6	Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction	211
Corrigés des exercices		150	9.7	Relation de Nernst	212
7. Les réactions de complexation		156	9.8	Prévision des réactions rédox	212
7.1	Échange de cations et d'anions	156	9.9	Méthode de la réaction prépondérante	214
7.2	Constantes d'équilibre	157	9.10	Calcul d'un potentiel standard inconnu	215
7.3	Diagramme de prédominance – Diagramme de distribution	159	9.11	Dosage rédox	217
7.4	Prévision du sens d'échange de la particule	161	Synthèse		219
7.5	Détermination de l'état d'équilibre d'une solution aqueuse	162	Tests et exercices		220
7.6	Notion de réaction prépondérante généralisée	166	Corrigés des exercices		224
7.7	Titrage complexométrique	168	10. Thermodynamique des systèmes chimiques	230	
Synthèse		170	10.1	Modèles d'étude des transformations	231
Tests et exercices		171	10.2	États standard, grandeurs molaires standard	234
Corrigés des exercices		176	10.3	Grandeur standard de réaction	237
8. Les réactions de précipitation		184	10.4	Application : étude des transferts thermiques	243
8.1	Échange de cations et d'anions	184	10.5	Formation d'un constituant physico-chimique	247
8.2	Équilibre solide / espèces en solution – constante d'équilibre	185	10.6	Thermochimie de quelques transformations	251
8.3	Effet d'ion commun – Influence sur la solubilité	189	Synthèse		254
8.4	Dosage par précipitation	190	Tests et exercices		255
Synthèse		192	Corrigés des exercices		261
Tests et exercices		193	11. Éléments de cristallographie (Option SI)	269	
Corrigés des exercices		196	11.1	L'état solide cristallin	269
			11.2	Définitions de base	270
			11.3	Cristaux métalliques	272
			11.4	Les cristaux ioniques	281

11.5 Les cristaux covalents	287	2. Méthode de la réaction prépondérante	303
11.6 Les cristaux moléculaires	289	3. Comment bien travailler en prépa ?	304
Synthèse	291	4. Comment bien rédiger une copie ?	306
Tests et exercices	292		
Corrigés des exercices	296		
		Classification périodique des éléments	308
Fiches méthode	301		
1. Comment écrire un mécanisme réactionnel en chimie organique ?	301	Index	309

Pour bien utiliser

CHAPITRE 4

La cinétique du point de vue macroscopique

Plan

1.1 Réaction en châssis clos	44
1.2 Facteurs influençant la réaction	45
1.3 Loi de vitesses et croissance cumulée	53
1.4 Détermination expérimentale des rapports	59
Tests et exercices	67
Congrès des exercices	73

Introduction

L'étude d'une réaction chimique fait intervenir deux domaines de la chimie : le thermodynamique et la physique. La réaction est possible compte tenu des conditions thermodynamiques de la réaction et c'est-à-dire à l'équilibre chimique. Mais il existe une troisième dimension : le temps.

En effet, pour que la réaction soit possible thermodynamiquement, il faut que les réactifs réagissent. C'est-à-dire qu'il faut que la réaction progresse dans le temps. L'évolution des quantités de réactifs et de produits au cours du temps est étudiée par la cinétique.

Par exemple, si nous soumettons un système à des conditions favorables, mais inférieures à celles nécessaires pour que la réaction se déroule, nous observerons que la forme de l'onde est en thermodynamique favorable, mais inférieure à celle d'un état de couplage.

$R_{\text{couplé}} = 1/2 \Omega_{\text{couplé}} = 1/(10\pi)$

Prérequis

- Quantité de matière, concentration d'une réaction.
- Équation stochiométrique, étalement d'une réaction.
- Dérivée première, équation différentielle, analyse dimensionnelle.
- Notion de gaz parfait, équation d'Etat d'un gaz parfait.

Objectifs

- Comprendre les concepts nécessaires à l'étude théorique d'une réaction chimique.
- Connaitre les différents termes chimiques.
- Définir la loi de vitesse d'une réaction et la concentration des réactifs.
- Connaitre les méthodes expérimentales pour déterminer l'ordre d'une réaction.

© Pearson Education, Inc., tous droits réservés.

Le cours

- Le cours aborde les notions du programme de façon synthétique et structurée afin d'en faciliter l'apprentissage.
 - Des encarts détaillent étape par étape les méthodes essentielles, et sont suivis d'exemples d'application.

La page d'entrée de chapitre

Elle propose une introduction au cours, un rappel des prérequis et des objectifs, ainsi qu'un plan du chapitre.

Bibliographie de Lewis des molécules

- a. Compléter en détaillant les implications et de façon logique.
- b. Calculer les éventuelles

Dans le cas de l'acide borique, comme le souligne dans l'exercice suivant (acide boronique).

3 COURS & MÉTHODES

Schéma de Lewis des molécules - Étienne POURRE

Cette règle consiste de nombreux exceptions générales concernant certaines molécules obligeant toutes les atomes d'une molécule à être satisfaites. Cela signifie que certains atomes doivent être placés dans les positions appropriées pour permettre à tous les atomes d'être satisfait. Les règles de Lewis sont utilisées pour déterminer si une molécule est stable ou pas. Si les électrons correspondent parfaitement à une certaine valeur, cela signifie que l'atome est satisfait.

3.1.6 Hypervalence

À partir de la modélisation figurée, l'existence d'électrons supplémentaires 3d, 4f, etc., permet aux molécules, comme le soulevez dans l'exercice suivant (acide boronique).

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{B} - \text{X} - \text{O} - \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$

3.2 Représentation de Lewis

Le but des paragraphes qui suivent consiste à construire un schéma plus précis pour visualiser les positions de valence des différents atomes d'un molécule dans deux cas suivants :

- Espèces à liaisons localisées
- Espèces à liaisons délocalisées

3.2.1 Espèces à liaisons localisées

Il s'agit de présenter une méthode générale pour élaborer une représentation de Lewis de certaines polyatomiques, qui peut être soit une molécule, soit un ion.

Méthode 1 : Établir une représentation de Lewis

1. À partir des configurations électroniques fondamentales des atomes constitutifs de la molécule, dresser l'ensemble d'électrons de valence (N_{e}^{v}) d'un ion en tenant compte de la charge :
2. Disposer les symboles correspondants des atomes de cette sorte que les électrons de valence de tous les atomes éloignés d'un autre des répulsions mutuelles entre eux soient éloignés.

L'explication de ce principe que les molécules éloignent les électrons de valence de certains atomes qui sont souvent consécutifs au fait que ces dernières électrons sont les moins énergétiques possibles. Pourtant, il existe des règles strictes :

- En général, un atome d'hydrogène ne peut avoir qu'un seul électron de valence (sauf dans les exceptions où il peut avoir deux) ;
- L'assemblage des électrons de valence d'un atome est toujours stable (sauf dans les exceptions où il peut être instable) ;

Le fonctionnement des liaisons étant étudié, disposer les électrons dans les espèces qui sont des séries de liaisons doubles ou triples pour favoriser l'estabilité des atomes. Il peut y avoir certaines liaisons plus courtes que d'autres.

26

Les pictogrammes

Des commentaires pédagogiques vous accompagnent dans le cours et dans les corrigés d'exercices. Ils sont identifiés par deux pictogrammes :



Commentaires pour bien comprendre le cours ou les corrigés d'exercices.



Mise en garde contre des erreurs fréquentes.

La synthèse

En fin de chapitre, elle vous propose un récapitulatif des savoirs, des savoir-faire et des mots-clés.

cet ouvrage

Tester ses connaissances

Quelques QCM pour tester votre connaissance du cours.

Exercices d'application

Ils vous proposent d'utiliser vos connaissances du cours pour résoudre des problèmes simples. Leur difficulté est indiquée sur une échelle de 1 à 3.

Les corrigés des exercices

Tous les tests de connaissances, les exercices d'application et d'approfondissement sont corrigés.

Les solutions sont regroupées en fin de chapitre.

Exercices d'approfondissement

Des énoncés qui vous proposent de résoudre des problèmes demandant une réflexion plus poussée, souvent extraits d'annales de concours. Leur difficulté est indiquée sur une échelle de 1 à 3.

CORRIGÉS

3.1. **Bonnes réponses :** a., c.,
b. Pesser aussi aux doublets non liés fixés sur un seul atome.

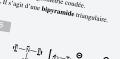
Droites réponses : a., b.,
c. Les espèces à liaisons localisées échappent par forme méso-stable.

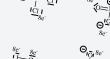
3.2. **Bonnes réponses :** a., b., c., d.,
e. Pour 1 mol de H_2O_2 , il y a 2 mol de H_2O .
f. Tous les formes existantes n'ont pas la même importance (voir paragraphe : espèce à liaison délocalisée).

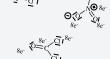
3.3. **Bonnes réponses :** a., b., c., d.,
e. La droite équivaut à $3 \times 3.36 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$.
f. Les espèces de représentation autour d'un atome pourraient être **représentations électroniques**.

3.4. **Bonnes réponses :** d.,
a. Les deux formes de Lewis sont des représentations planaires de la répartition des électrons autour des atomes.
b. Il faut qu'il y ait au moins un groupe d'atomes et plus au moins deux groupes pour que l'atome central se trouve nécessairement entouré par des liaisons doubles. À trois atomes, il n'y a pas de possibilité de faire une liaison triple.
c. L'atome peut avoir une couche vide.

3.5. **Il s'agit de l'apprendre mentalement.**

3.6. 







Configurations électroniques

CHAPITRE

1

Plan

1.1	Structure d'un atome	1
1.2	Cas de l'atome d'hydrogène	2
1.3	Les nombres quantiques	2
1.4	Atomes polyélectroniques	3
1.5	Schéma de Lewis des atomes	6
1.6	Cas des ions	6
	Tests et exercices	8
	Corrigés	10

Introduction

En admettant que l'énergie des électrons des atomes est quantifiée, nous apprendrons à établir la structure électronique d'un atome ou d'un ion dans son état fondamental à partir de règles simples. Nous pourrons en déduire les schémas de Lewis des atomes. À partir de toutes ces connaissances, nous pourrons alors comprendre, dans le chapitre suivant, la construction de la classification périodique.

Prérequis

- Structure d'un atome (classe de seconde et classe de terminale S)
- Répartition des électrons en couches (K, L, M, etc.) autour du noyau

Objectifs

- Écrire la structure électronique d'un atome ou d'un ion
- En déduire son schéma de Lewis

1.1 Structure d'un atome

Tous les atomes sont constitués d'un noyau et d'électrons qui gravitent autour du noyau. Le noyau comprend Z protons et A-Z neutrons.

- Z est le **numéro atomique** et correspond au nombre de protons dans un noyau : il caractérise l'élément chimique.
- A est le **nombre de masse**, il donne le nombre total de nucléons (protons + neutrons) présents dans le noyau. Autour du noyau considéré comme ponctuel (ses dimensions sont de l'ordre de 10^{-15} m) circulent Z électrons (pour assurer la neutralité électrique) à des distances moyennes telles que l'ordre de grandeur d'un atome avoisine 10^{-10} m.

On note généralement un élément ainsi :



Exemple

${}^{56}_{26} \text{Fe}$, ${}^{56}_{26} \text{Fe}^{2+}$, ${}^{56}_{26} \text{Fe}^{3+}$ caractérisent l'élément « fer » dans différents états d'oxydation.

1.2 Cas de l'atome d'hydrogène

Les énergies de l'électron de l'atome d'hydrogène ne peuvent prendre que certaines valeurs particulières : elles sont quantifiées. Celles-ci (exprimée en électron-volt ou eV) sont données par :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \text{ avec } n \in \mathbb{N}^* \text{ et } 1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$n = 1$ correspond à l'**état fondamental**, c'est-à-dire à l'état d'énergie minimale. Les valeurs de n supérieures à 1 sont qualifiées d'**états excités**. Pour des valeurs de n très grandes (typiquement de l'ordre de la centaine) les états de l'atome d'hydrogène sont qualifiés d'**états de Rydberg**. Lorsque $n = 1$, on dit que l'électron est sur la couche K, lorsque $n = 2$, il est sur la couche L, etc. (cette nomenclature a déjà été vue entre la classe de seconde et de terminale S).

Lorsque l'électron se trouve sur un niveau d'énergie (une couche) correspondant à un état excité (caractérisé par un entier m), il retourne sur des niveaux plus stables (caractérisés par un entier p) en émettant des photons d'énergie bien particulières et produit un spectre de raies.

Les positions de ces raies sont données par la formule de **Ritz-Rydberg** :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

σ est le nombre d'onde (m^{-1}), λ (m) est la longueur d'onde, $p \in \mathbb{N}^*$, $m \in \mathbb{N}^*$ avec $m > p$. $R_H = 1,0973731 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ est la constante de Rydberg.



Cette formule s'étend aux espèces hydrogénoides (possédant un seul électron comme He^+ , Li^{2+} , etc.) sous la forme :

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{\lambda} \\ &= Z^2 \times R_H \times \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{m^2} \right) \end{aligned}$$

où Z est le numéro atomique de l'hydrogénide.

1.3 Les nombres quantiques

Pour décrire le plus complètement possible l'électron de l'**atome d'hydrogène**, l'expérience ainsi que les modèles théoriques montrent qu'il faut utiliser plusieurs nombres quantiques :

- n , le **nombre quantique principal** définit la couche sur laquelle l'électron se trouve rangé, $n \in \mathbb{N}^*$. La connaissance de n suffit pour donner l'énergie de l'électron.
- ℓ , le **nombre quantique secondaire** ou **azimutal** précise la sous-couche dans laquelle l'électron se trouve rangé, $\ell \in [0, n - 1]$, $\ell \in \mathbb{N}$. Une lettre minuscule est associée à chaque valeur de ℓ :

valeur de ℓ	0	1	2	3	4
lettre associée	s	p	d	f	g

Ceci permet alors de nommer les différentes sous-couches de la façon suivante par valeur de n :



Une orbitale atomique est une fonction mathématique décrivant le comportement de l'électron. Il n'est pas nécessaire à ce stade de maîtriser cette notion qui sera revue au chapitre 19.

n	ℓ	0	1	2	3
1		1s			
2		2s	2p		
3		3s	3p	3d	
4		4s	4p	4d	4f

Le chiffre indique la valeur de n et la lettre la valeur de ℓ . Les sous-couches contiennent une ou plusieurs orbitales atomiques.

- m_ℓ , le **nombre quantique magnétique** précise le mouvement orbital de l'électron autour du noyau. On notera que $m_\ell \in [-\ell, +\ell]$, $m_\ell \in \mathbb{Z}$. Les différentes valeurs possibles de ce nombre pour chaque valeur de ℓ précise le nombre d'orbitales atomiques dans chaque sous-couche.

On les symbolise par des « cases quantiques » : □

Exemple : Pour $n = 3$, ℓ peut valoir 0, 1 ou 2 :

n	ℓ	0	1	2
3		$m_\ell = 0$	$m_\ell = -1, 0, 1$	$m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$
cases quantique		3s : □	3p : □□□	3d : □□□□□

La connaissance d'un triplet (n, ℓ, m_ℓ) suffit à décrire l'électron de **l'atome d'hydrogène** mais la connaissance de n suffit pour donner l'énergie de cet électron. Toutes les cases quantiques caractérisées par la même valeur de n , sont dites **dégénérées**. Dans l'exemple ci-dessus, les neuf cases quantiques de la couche $n = 3$ ont toutes la même énergie.

1.4 Atomes polyélectroniques

Les atomes polyélectroniques sont constitués d'un noyau et de plusieurs électrons gravitant autour de celui-ci. Pour décrire complètement le comportement des électrons de tels atomes, il faut introduire un quatrième nombre quantique.

On appelle ce nombre le **nombre quantique de spin**. Il ne peut prendre que deux valeurs : $m_s = -\frac{1}{2}$ (on peut le schématiser ainsi :) et $m_s = +\frac{1}{2}$ (on peut le schématiser ainsi :). C'est ce quatrième nombre qui permettra de distinguer deux électrons dans une même case quantique.

1.4.1 Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons ne peuvent pas posséder quatre nombres quantiques identiques.

Une case quantique étant définie par la donnée de trois nombres quantiques (n , ℓ et m_ℓ), elle ne pourra donc décrire que le comportement de deux électrons au maximum : l'un possédant un nombre quantique de spin $-\frac{1}{2}$ et l'autre un nombre quantique de spin $+\frac{1}{2}$. Lorsqu'une orbitale (case quantique) est doublement occupée, on dit que les électrons sont **appariés**. Un électron seul dans une case quantique est dit **célibataire**.

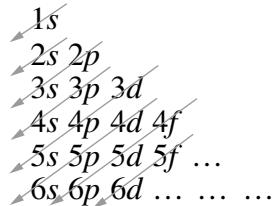
1.4.2 Règle de stabilité de Klechkowsky



Une orbitale atomique OA est symbolisée par une case quantique.

Le remplissage des orbitales atomiques se fait par ordre ($n + \ell$) croissant.

Dans le cas où deux orbitales atomiques possèdent un même ($n + \ell$), la plus petite valeur de n correspond à l'orbitale la plus profonde en énergie. Cette règle indique la séquence énergétique dans laquelle les différentes orbitales atomiques se succèdent. On peut alors répartir les électrons d'un élément (ion ou atome) couche par couche et sous-couche par sous-couche :



Cette règle est loin d'être toujours vérifiée mais elle donne de bons résultats pour les éléments de Z faible.

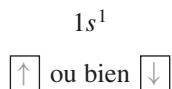
On obtient donc la séquence suivante en suivant les flèches :

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \sim 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \sim 5d \dots$
où < signifie « d'énergie plus faible que » et \sim « d'énergie très proche »

Écrivons maintenant la même séquence en indiquant le remplissage maximal possible de chaque sous-couche (attention, cette suite ne correspond à aucun élément en particulier) :

$$1s^2 < 2s^2 < 2p^6 < 3s^2 < 3p^6 < 4s^2 \sim 3d^{10} < 4p^6 < 5s^2 \\ < 4d^{10} < 5p^6 < 6s^2 < 4f^{14} \sim 5d^{10} \dots$$

Exemple 1 : Z = 1, hydrogène.



Exemple 2 : Z = 2, hélium.

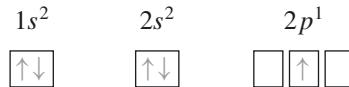


Exemple 3 : Z = 5, bore.



Toutes les configurations électroniques proposées pour l'atome de bore sont équivalentes.

ou bien



ou bien



et ainsi de suite en exploitant toutes les possibilités ...

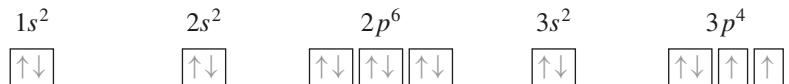
1.4.3 Règle de remplissage de Hund

Lorsqu'un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer le niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant un maximum d'orbitales, les spins des électrons non appariés étant parallèles. Cette situation de spin maximale est la plus stable.

Exemple 1 : Z = 6, carbone.



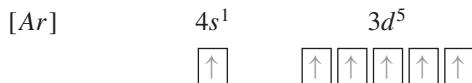
Exemple 2 : Z = 16, soufre.



Dans les structures électroniques précédentes, il y deux types d'électrons :

- les **électrons de valence** : ils appartiennent à la **dernière couche** en cours de remplissage (3s, 3p pour le soufre ; 2s, 2p pour le carbone ; 2s, 2p pour le bore) ;
- les **électrons de cœur** : tous les autres électrons plus proches du noyau.

Le cas du chrome permet d'illustrer une exception à la règle de remplissage (si on avait suivi la règle de Klechkowsky, on aurait proposé [Ar]4s²3d⁴). Il se trouve qu'une orbitale atomique d demi-pleine ou pleine présente une stabilité particulière. Cet état peut-être atteint par « promotion » d'un seul électron 4s vers le niveau 3d (ceci se retrouve dans le cas du cuivre Z = 29) :

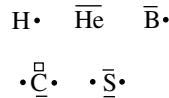


L'écriture [Ar] est une façon d'abréger l'écriture de la structure électronique et remplace avantageusement : 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶.

1.5 Schéma de Lewis des atomes

Un **schéma de Lewis** permet de donner la répartition des **électrons de valence** autour des atomes. Il ne s'agit, ni plus ni moins, que de donner une autre représentation (plus visuelle) de la structure électronique de valence que nous avons vue précédemment.

Exemples : Voici les schémas de Lewis des atomes précédents



Le schéma de Lewis de l'atome de carbone n'est pas le plus pertinent dans la mesure où il est plutôt tétravalent que divalent (comme le laisse prévoir son nombre d'électrons célibataires). On le remplace volontiers par un schéma plus opérant (voir tableau ci-contre). Il en va de même pour les éléments de la colonne de Be et B.

Les schémas qui suivent constituent une liste (non exhaustive) des schémas de Lewis des atomes des trois premières lignes de la classification périodique des éléments. Il est très utile de connaître cette liste car il s'agit du « vocabulaire » de base nécessaire pour construire correctement les schémas de Lewis des molécules :

H•									$\bar{\text{He}}$
Li •	•Be •	•B•	•C•	•N•	•O•	F•	Ne		
Na •	•Mg •	•Al•	•Si•	•P•	•S•	Cl•	Ar		

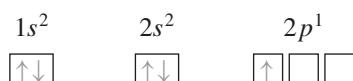
Quelques commentaires sont nécessaires ! Sans revenir sur le problème de l'atome de carbone, la colonne du beryllium et celle de l'aluminium ne rassemblent pas les schémas de Lewis auxquels on aurait pu s'attendre :

- La structure électronique du beryllium s'écrit : $1s^2 2s^2$. On s'attendrait donc à disposer autour du symbole de l'élément un doublet non liant (un trait). Toutefois ce type de schéma n'aurait pas été satisfaisant dans la mesure où le beryllium est divalent, d'où le schéma du tableau ci-dessus ;
- La structure électronique de l'aluminium s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. On s'attendrait donc à disposer autour du symbole de l'élément un doublet non liant (un trait) et un électron célibataire (un point). Toutefois ce type de schéma n'aurait pas non plus été satisfaisant dans la mesure où l'aluminium est trivalent.

1.6 Cas des ions

Il suffit de rajouter (pour les anions) ou d'enlever (pour les cations) le nombre d'électrons nécessaires :

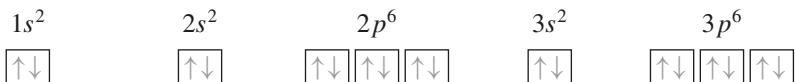
Exemple 1 : $Z = 6$, C^+ ion carbone (I).





Dans le cas des structures ns^2 ($n - 1)d^l$, ce sont les électrons les plus éloignés du noyau (ns^2) qui sont arrachés en premier. Voir exercices 1.15, 2.6 et 2.8.

Exemple 2 : Z = 16, S²⁻ ion sulfure.



Synthèse

Savoirs

- Connaître les quatre nombres quantiques
- Les différentes règles : Pauli, Klechkowsky, Hund
- Les schémas de Lewis des principaux atomes détaillés dans cet ouvrage

Savoir-faire

- Établir la structure électronique d'un atome ou d'un ion connaissant son numéro atomique
- Repérer les électrons de cœur et de valence d'un atome ou d'un ion

- En déduire le schéma de Lewis (Attention aux exceptions)

Mots-clés

- Nombres quantiques, spin
- Pauli, Klechcowky, Hund
- Électrons de cœur / de valence
- Schéma de Lewis

Tests de connaissances

1.1 Combien y a-t-il d'énergies d'ionisation successives pour l'atome de magnésium ?

1.2 Parmi les atomes correspondant aux numéros atomiques suivants, lesquels possèdent des orbitales atomiques d'incomplètement occupées à l'état atomique ou à l'état ionique ?

- a. Z = 43
- b. Z = 53
- c. Z = 30
- d. Z = 25
- e. Z = 50

1.3 Les nombres quantiques de l'électron célibataire d'un atome ont pour valeur : $n = 4$, $\ell = 2$, $m_\ell = +2$, $m_s = +\frac{1}{2}$. Quel est le numéro atomique de cet élément ?

- a. Z = 39
- b. Z = 21
- c. Z = 45
- d. Z = 11
- e. Z = 57

1.4 Quelles sont les affirmations exactes ? pourquoi ?

- a. Doublet d'électrons est synonyme de paire d'électrons comme électron célibataire est synonyme d'électron non apparié.
- b. Un électron peut être caractérisé par le quadruplet de nombres quantiques $(2, 2, 0, -\frac{1}{2})$
- c. La valence d'un atome est égale au nombre de liaisons que peut former cet atome.

1.5 Les affirmations suivantes sont relatives à un électron d'un atome caractérisé par les nombres quantiques $n = 4$ et $m_\ell = 2$. Indiquez celles qui sont exactes.

- a. Cet électron est obligatoirement dans un état fondamental. Justifier.
- b. Cet électron peut se trouver dans une orbitale p. Justifier.

c. Cet électron est obligatoirement dans un état excité. Justifier.

d. Cet électron peut présenter à l'état fondamental un nombre $\ell = 3$. Justifier.

e. Cet électron peut présenter à l'état fondamental un nombre $\ell = 4$. Justifier.

1.6 Indiquer parmi les triplets suivants celui (ceux) qui est (sont) possible(s) :

- a. $n = 3 ; \ell = 2 ; m_\ell = 0$;
- b. $n = 3 ; \ell = 0 ; m_\ell = 3$;
- c. $n = 2 ; \ell = 2 ; m_\ell = -1$;
- d. $n = 3 ; \ell = -2 ; m_\ell = 0$.

1.7 Indiquer si les différents symboles suivants caractérisent ou non une orbitale atomique :

- a. $1p$;
- b. $3f$;
- c. $5g$;
- d. $4s$;
- e. $2d$.

1.8 Désigner les orbitales atomiques correspondant aux électrons caractérisés par les triplets suivants :

- a. $n = 3 ; \ell = 2 ; m_\ell = 1$;
- b. $n = 2 ; \ell = 1 ; m_\ell = 0$;
- c. $n = 1 ; \ell = 0 ; m_\ell = 0$;
- d. $n = 3 ; \ell = 2 ; m_\ell = 2$;
- e. $n = 4 ; \ell = 2 ; m_\ell = 0$;
- f. $n = 3 ; \ell = 1 ; m_\ell = -1$.

1.9 Dénombrer les orbitales atomiques de type ng . Préciser ensuite la valeur minimale de n pour laquelle elles apparaissent et le nombre maximal d'électrons qu'elles peuvent contenir.

Exercices d'application

1.10

- a. Établir la configuration électronique, dans l'état fondamental, des ions suivants: F^- ($Z = 9$), Ba^{2+} ($Z = 56$).
- b. Symboliser à l'aide de cases quantiques, la configuration électronique à l'état fondamental de la couche de valence de l'hydrogène, du lithium et du sodium. Conclure.

1.11 Établir la structure électronique des 18 premiers éléments de la classification périodique des éléments.

1.12

- a. Donner la configuration de l'atome de cuivre dans son état fondamental ($Z = 29$).
- b. Idem pour l'atome d'argent ($Z = 47$).

- c. En fait, leur configuration électronique se terminent par $(n-1)d^{10}ns^1$. Justifier.

1.13 L'ion hélium (He^+) présente un spectre d'émission discontinu constitué de séries de raies correspondant à la transition entre deux niveaux d'énergie $E_{(n=j)}$ et $E_{(n=i)}$ avec $j > i$. Pour les ions de ce type (hydrogénoides : constitué d'un noyau et d'un seul électron) l'énergie de l'électron de nombre quantique principal n est donnée par la relation :

$$E_n = -\frac{E}{n^2}$$

- a. Sachant que la désexcitation du niveau $n = 2$ au niveau $n = 1$ s'accompagne pour cet ion de l'émission d'une radiation de longueur d'onde $\lambda = 30,378 \text{ nm}$, donner la valeur de E en J et en eV.
b. Comparer cette valeur à celle correspondant à l'atome d'hydrogène : 13,6 eV.

On donne : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

1.14 (D'après CCP). L'uranium de numéro atomique $Z = 92$ existe principalement sous forme de deux isotopes : ^{235}U et ^{238}U . L'uranium naturel est principalement constitué de l'isotope 238 : il faut donc l'enrichir en isotope 235 pour l'utiliser comme combustible nucléaire.

- a. Quel est le nombre d'électrons de valence de l'uranium ? Ce nombre correspond au nombre d'oxydation maximal possible de l'uranium.
b. Le combustible, sous forme de pastilles, est placé dans des gaines en zirconium ($Z = 40$) choisi pour sa transparence aux neutrons produits par les réactions de fission. Quelle est la configuration électronique du zirconium ? À quelle colonne appartient-il ?
c. Ce zirconium doit être très pur et en particulier débarrassé des traces de son homologue supérieur dans la même colonne de la classification périodique : le hafnium. Quel est le numéro atomique de cet élément ?
d. Quel nombre d'oxydation peut-on *a priori* prévoir pour l'élément zirconium ?

1.15 (D'après Mines/Pont). Le manganèse ($Z = 25$) ne se trouve pas à l'état métallique dans la croûte terrestre mais sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes.

- a. Donner la configuration de l'atome de manganèse.
b. À quel bloc de la Classification Périodique des Éléments (CPE) appartient-il ? À quelle colonne précisément ?
c. Quels sont les nombres d'oxydation envisageables *a priori* pour cet élément ? Lequel est le plus stable ? Pourquoi ?
d. Le nombre d'oxydation +IV se rencontre dans MnO_2 . Donner la configuration électronique à l'état fondamental à ce nombre d'oxydation.

Exercices d'approfondissement

1.16 (D'après ENS). Le spectre d'émission de l'hydrogène met en jeu différentes séries de raies. Une série de raies est caractérisée par l'état d'arrivée de la transition électronique. par exemple, la série de Lyman correspond à un retour vers l'état fondamental alors que celle de Balmer correspond à un retour vers le premier état excité. Calculer la fréquence (ν) et le nombre d'onde (σ) de la première et de la dernière raie des séries de Lyman et Balmer en utilisant :

- a. Soit la formule empirique de Ritz-Rydberg :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

avec $R_H = 1,0973731 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

- b. Soit les niveaux d'énergie quantifiés :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ en eV avec } 1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Remarque : On rappelle que $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ et $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

1.17 (D'après Centrale).

- a. Donner la configuration électronique de l'or (Au , $Z = 79$). Expliquer pourquoi il ne respecte pas la règle de Klechkowsky. Quels autres atomes ne respectent pas cette règle ?
b. Une forme soluble de l'or pourrait être l'ion Au^+ . Pourquoi est-il naturel d'envisager cet ion ?
c. L'élément précédent l'or dans sa colonne de la CPE est l'argent. Le nombre d'oxydation +II de l'argent existe-t-il ?
d. Le nombre d'oxydation +I de l'or n'est pas stable dans l'eau et l'ion Au^+ se décompose en métal Au et en ion Au^{3+} . Donner la configuration électronique de l'ion Au^{3+} .
e. L'ion Au^+ est stabilisé en solution aqueuse en présence d'ions cyanure CN^- par complexation. On peut ainsi obtenir cet ion par oxydation de l'or métallique par le dioxygène (réaction de Elsner). Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène et en déduire les nombres d'électrons de cœur et de valence.

1.1

Le magnésium possède 12 électrons ($Z = 12$) et sa structure électronique est :



Chacun de ses 12 électrons peut être arraché, le magnésium possède donc 12 énergies d'ionisation successives.

1.2

Bonnes réponses : **a.**, **d.** L'exercice demande de repérer les métaux de transition : éléments qui ont des OA d'incomplètement occupées à l'état d'atome ou d'ion. La réponse correcte est $Z = 25$ (manganèse) et $Z = 43$ (technétium). Les structures demandées sont les suivantes :

- Mn ($Z = 25$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$;
- Tc ($Z = 43$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^5$.

1.3

Bonne réponse : **a.** Il y a un seul électron dans une orbitale atomique d ($\ell = 2$) dans la couche $n = 4$. Toutes les autres sous-couches situées en dessous sont donc pleines. Il s'agit de l'yttrium de structure électronique : $[Kr]5s^2 4d^1$. L'argent pourrait également convenir à cause de l'exception de remplissage le caractérisant mais il n'est pas proposé dans les réponses possibles.

1.4

Bonnes réponses : **a.**, **c.**

b. Un doublet non liant (2 électrons appariés) localisé sur un atome (O, N, etc.) n'est pas partagé entre deux atomes.

c. C'est la définition de la valence.

1.5

Bonnes réponses : **b.**, **d.**

a. Il peut avoir été excité à ce niveau ($n = 4$) et se trouver dans une des orbitales s , p , d ou même f .

b. Il peut être dans une orbitale atomique s , p , d ou f .

c. Il peut être dans son état fondamental. Toutes les autres couches et sous-couches en-dessous peuvent être saturées.

d. $\ell \in [0, n - 1]$, $\ell \in \mathbb{N}$.

e. $\ell \notin [0, n - 1]$.

1.6

Bonne réponse : **a.**

b. Lorsque $\ell = 0$, il s'agit d'une sous-couche s , or il n'existe qu'une seule case quantique s par valeur de n ($m_\ell \in [-\ell, +\ell]$).

c. n ne peut pas être égal à ℓ .

d. ℓ ne peut pas être négatif.

1.7

Bonnes réponses : **c.**, **d.**

a. $n = 1$ et $\ell = 1$, c'est impossible.

b. $n = 3$ et $\ell = 3$, c'est impossible

e. $n = 2$ et $\ell = 2$, c'est impossible.

1.8

a. Une des 5 OA $3d$.

b. Une des 3 OA $2p$.

c. L'OA $1s$.

d. Une des 5 OA $3d$.

e. Une des 5 OA $4d$.

f. Une des 3 OA $3p$.

1.9

Les OA g sont caractérisées par $\ell = 4$. Il y a donc $2\ell + 1$ valeurs possible pour m_ℓ soit 9 OA de type g . La valeur minimale de n est forcément 5. Elles contiennent 18 électrons au maximum.

1.10

a. Les configurations électroniques sont les suivantes :

- $\text{F}^- : 1s^2 2s^2 2p^6$

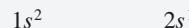
• $\text{Ba}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^0$ ou $[\text{Xe}]6s^0$

b. Les configurations électroniques sont les suivantes :

- $\text{H} (Z = 1) :$



- $\text{Li} (Z = 3) :$



- $\text{Na} (Z = 11) :$



On constate que tous ces atomes ont le même nombre d'électrons de valence (ns^1), donc le même schéma de Lewis. Leurs propriétés chimiques sont très semblables.

1.11

$\text{H} (Z = 1) : 1s^1$

$\text{He} (Z = 2) : 1s^2$

- Li (Z = 3) : $1s^2 2s^1$
 Be (Z = 4) : $1s^2 2s^2$
 B (Z = 5) : $1s^2 2s^2 2p^1$
 C (Z = 6) : $1s^2 2s^2 2p^2$
 N (Z = 7) : $1s^2 2s^2 2p^3$
 O (Z = 8) : $1s^2 2s^2 2p^4$
 F (Z = 9) : $1s^2 2s^2 2p^5$
 Ne (Z = 10) : $1s^2 2s^2 2p^6$
 Na (Z = 11) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
 Mg (Z = 12) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
 Al (Z = 13) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
 Si (Z = 14) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
 P (Z = 15) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
 S (Z = 16) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
 Cl (Z = 17) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
 Ar (Z = 18) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

1.12

- a. Ag (Z = 47) : $[Kr]5s^1 4d^{10}$ (exception à la règle de Klechkowsky)
 b. Cu (Z = 29) : $[Ag]4s^1 3d^{10}$ (exception à la règle de Klechkowsky)
 c. À chaque fois qu'il est possible de compléter la sous-couche d par promotion d'un seul électron s , on arrive à une situation de plus grande stabilité : la sous-couche d totalement remplie correspond à une situation stable. Ceci correspond donc à une exception de remplissage par rapport à ce que recommande de faire la règle de Klechkowsky.

1.13

- a. La transition électronique a pour énergie :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = 6,54 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Cette transition correspond au passage de l'électron du niveau 2 au niveau 1. La transition entre ces deux niveaux est donnée par :

$$\Delta E = E \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} E$$

On trouve alors :

$$E = 8,72 \cdot 10^{-18} \text{ J} \text{ soit } E = 54,4 \text{ eV}$$

- b. Pour l'hydrogène, l'énergie orbitalaire est donnée par :

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

On constate donc que pour l'espèce hydrogénoides He^+ , l'énergie orbitalaire est donnée par :

$$E_n = -\frac{13,6 \times 4}{n^2} \text{ eV}$$

correspondant à

$$-\frac{13,6 \times Z_{\text{He}^+}^2}{n^2} \text{ puisque } Z_{\text{He}^+} = 2$$

On peut généraliser l'expression donnant l'énergie orbitalaire de l'électron de l'atome d'hydrogène à tous les hydrogénoides à condition de remplacer $-13,6$ par $-13,6 \times Z^2$.

1.14

a. La règle de Klechkowsky donne $[\text{Rn}]5f^4 7s^2$ mais la structure électronique réelle de l'uranium est : U : $[\text{Rn}]5f^3 6d^1 7s^2$ qui constitue encore une exception de remplissage. Pour les éléments lourds, les écarts d'énergie entre niveaux sont très faibles. Les électrons de valence sont ceux des orbitales $5f$, $6d$ et $7s$: on a donc 6 électrons de valence. Par conséquent, l'uranium peut perdre assez facilement jusqu'à 6 électrons pour acquérir alors un nombre d'oxydation égal à +VI.

b. Zr : $[\text{Kr}]5s^2 4d^2$. Il est dans la deuxième colonne des métaux de transition c'est-à-dire dans la quatrième colonne de la CPE. Il possède 4 électrons de valence.

c. Hf : $[\text{Xe}]6s^2 5d^2$. En n'oubliant pas les 14 électrons 4f, on arrive à 72 électrons donc pour le hafnium : Z = 72.

d. S'il perd seulement ses électrons 5s, il passe au nombre d'oxydation +II. S'il perd aussi ses électrons 4d, il passe au nombre d'oxydation +IV (on rencontre le zirconium sous forme métallique (nombre 0) ou au nombre +IV dans la nature).

1.15

- a. Mn : $[\text{Ar}]4s^2 3d^5$

b. Il appartient au bloc d. C'est un élément de transition, c'est-à-dire qu'il possède, dans au moins un état d'oxydation stable, des orbitales d incomplètement occupées. Il est dans la cinquième colonne du bloc d, c'est-à-dire dans la septième colonne de la CPE.

c. A priori, tous les nombres de 0 à +VII sont envisageables. Toutefois, le nombre d'oxydation +II est le plus stable car il fait apparaître la structure électronique : $[\text{Ar}]3d^5$. On voit les OA d à moitié remplies, ce qui est plutôt favorable.

d. Mn^{4+} : $[\text{Ar}]3d^3$. Les deux électrons 4s et deux électrons 3d sont arrachés, il reste donc à cet élément 3 électrons célibataires.

1.16

a. Utilisons, par exemple, la formule empirique de Ritz-Rydberg pour trouver la première et la dernière raie de la série de Lyman :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ avec } R_H = 1,0973731 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

- Première raie de la série de Lyman ($m = 2 \rightarrow p = 1$) :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 8229750 \text{ m}^{-1}$$

d'où $\lambda \approx 122 \text{ nm}$

- Dernière raie de la série de Lyman ($m \rightarrow \infty \rightarrow p = 1$) :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} \right) = 1,0973731 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ d'où } \lambda \approx 91 \text{ nm}$$

- Utilisons ensuite les niveaux d'énergie quantifiés pour les raies de la série de Balmer :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ en eV avec } 1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- Première raie de la série de Balmer ($n = 3 \rightarrow n = 2$) :

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

Il reste à convertir les eV en J puis à appliquer la formule :

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

Ceci correspond à un photon émis de longueur d'onde $\lambda = 656 \text{ nm}$

- Dernière raie de la série de Balmer ($n \rightarrow \infty \rightarrow n = 2$) :

$$E' = 0 - E_2 = -13,6 \cdot \left(0 - \frac{1}{2^2} \right) = 3,4 \text{ eV.}$$

Ceci correspond à un photon émis de longueur d'onde $\lambda = 365 \text{ nm}$.

Il va de soi que l'une ou l'autre formule peut-être utilisée pour répondre aux questions posées.

1.17

a. Au : $[Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$. On constate une exception à la règle de Klechkowsky car, par promotion d'un seul électron $6s$, on sature la sous-couche $5d$. Cette situation est particulièrement stable. Le cuivre et l'argent (de la même colonne) forment une exception à la règle de Klechkowsky et sont de structure électronique $ns^1(n-1)d^{10}$ ou le chrome et le molybdène (Mo), de structure électronique $ns^1(n-1)d^5$ (le tungstène possède une structure $ns^2(n-1)d^4$).

b. Il est naturel de penser que l'électron le plus éloigné du noyau, l'électron $6s$, soit facilement arraché.

c. Il est naturel de penser que l'unique électron $5s$ soit arraché, fournissant l'ion Ag^+ (même argument que ci-dessus).

d. $\text{Au}^{3+} : [Xe]4f^{14}5d^8$. Les électrons des orbitales f sont difficilement arrachables, c'est pourquoi on qualifie volontiers les OA f d'orbitales enterrées.

e. O : $\underbrace{1s^2}_{\text{coeur}} \underbrace{2s^2 2p^4}_{\text{valence}}. 2 \text{ électrons de cœur et } 6 \text{ électrons de valence.}$

Classification périodique des éléments

CHAPITRE

2

Plan

2.1 Présentation rapide	14
2.2 Évolution de quelques propriétés atomiques	15
Tests et exercices	19
Corrigés des exercices	22

Introduction

La classification périodique des éléments (CPE) occupe une place de choix en chimie dans tous les laboratoires. Existant depuis plus d'un siècle et demi elle a constamment été complétée ou réarrangée mais elle n'a jamais été remise en cause, et surtout pas par l'avènement de la chimie quantique qui a précisément justifié sa forme actuelle. Dans ce chapitre, nous allons présenter la structure actuelle (en lignes et colonnes) et mettre en évidence les principales propriétés chimiques des éléments en fonction de leur localisation dans la CPE sans chercher à être exhaustif mais simplement le plus efficace possible.

Prérequis

- Les connaissances du chapitre précédent.

Objectifs

- Donner la structure électronique d'un atome à partir de sa place dans la CPE.
- Placer dans la CPE un élément à partir de la connaissance de sa structure électronique.
- Donner l'évolution de quelques grandeurs caractéristiques en parcourant les lignes et les colonnes.

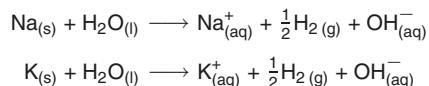
TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

GROUPE		PERIODE																		VIIIA							
1	IA																			2	4.0026						
1	H	1.0079	1	Hydrogène	2	IIA														He	Heilium						
2	Li	6.941(2)	2	Lithium	Be	BÉRYLLIUM	3	9.0122	11	22.990	12	24.305								10	20.180						
3	Na	26.982	3	Sodium	Mg	Magnesium	4	24.305	20	40.078	21	44.956	22	47.867	23	50.942	24	51.996	25	54.938	13	VIIIA					
4	K	39.098	4	Potassium	Ca	Calcium	Sc	Scandium	Ti	Titanium	V	Vanadium	Cr	Chromé	Mn	CalciuM	Fe	Cobalt	Co	Nickel	14	III A					
5	Rb	38.9548	5	Rubidium	Sr	Strontium	Y	Yttrium	Zr	Zirconium	Nb	Niobium	Mo	Molybdène	Tc	Technetium	Ru	Ruthénium	Rh	Rhodium	15	IV A					
6	Cs	87.62(1)	6	Césium	Ba	Baryum	La-Lu	Lanthanides	Hf	Hafnium	Ta	Tantale	W	Tungstène	Rhenium	Osmium	Ir	Iridium	Pt	Platine	16	V A					
7	Fr	87. (22)	7	Francium	Ra	Radium	Ac-Lr	Actinides	Rf	Etherfördium	Db	Dubinium	Sg	Seaborgium	Bh	Bohrium	Hs	Hassium	Mt	Méthénium	17	VII A					
		88. (226)			89-103	104	(261)	105	(262)	106	(266)	107	(264)	108	(277)	109	(268)	110	(281)	111	(272)	112	(289)	113	(284)	114	(289)

2.1 Présentation rapide

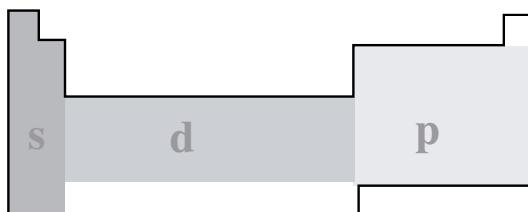
La classification est formée de 18 **colonnes** (ou **familles**) d'éléments rangés par numéro atomique (Z) croissant et ayant la même structure électronique de valence et donc des propriétés chimiques similaires.

Similaire ne signifie pas identique. Si le sodium (Na) et le potassium (K) sont tous les deux des métaux nous présentant le même aspect, le même éclat métallique, la même facilité à être oxydés par le dioxygène de l'air, s'ils réagissent violemment avec l'eau, les produits des réactions ne sont bien entendu pas les mêmes. Par exemple, pour la réaction avec l'eau :



Elle présente également un certain nombre de **lignes** (ou **périodes**) regroupant des éléments de même valeur du nombre quantique principal n pour la couche externe (couche de valence). Chaque période est associée à un nombre quantique principal n : la n -ième ligne débute avec le remplissage des OA ns et s'achève avec le remplissage des OA np . Il est alors intéressant de faire apparaître des blocs dans la classification périodique des éléments (voir figure ci-dessous) :

- **Un premier bloc** regroupe les éléments de configuration électronique externe ns^1 et ns^2 et correspond donc aux deux premières colonnes : il s'agit du **bloc s**. Les éléments de cette colonne sont des métaux à l'exception de l'hydrogène. Ils forment facilement des ions (monovalents pour ceux de la première colonne (Na^+ , K^+ , Cs^+) et divalents pour ceux de la deuxième (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+})) : ce sont des réducteurs. Tous les éléments de ce bloc forment des oxydes solides fortement ioniques du type MO ou MO_2 ;
- **Un deuxième bloc** rassemble les éléments de configuration électronique externe np^x . Il s'agit du **bloc p**. Ce bloc est constitué de métaux (Al, Sn par exemple), et de non-métaux (S, O, C par exemple), avec parmi ces derniers les halogènes (F, Cl, Br, I par exemple) et les gaz inertes (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Les métaux du **bloc p** ont tendance à former des cations très chargés (Al^{3+} , Sn^{4+}) et des oxydes solides ioniques (Al_2O_3), les non-métaux donnent des oxydes covalents (SO_2 , CO_2 , CO), les halogènes forment facilement des anions monovalents (F^- , Br^-) puis des solides ioniques (NaCl , KBr) mais également des liaisons covalentes (mise en commun d'électrons) dans les molécules Cl_2 , Br_2 . Les gaz inertes de ce bloc manifestent une faible réactivité chimique et sont rencontrés à l'état atomique ;
- **Un troisième bloc** correspond aux éléments de configuration électronique externe $ns^2(n - 1)d^x$: le **bloc d**. Ceci se produit à partir de la quatrième ligne ou période. Il s'insère entre les deux blocs précédents. Les éléments de ce groupe qui possèdent, dans au moins un état d'oxydation stable (par exemple, Fe^{2+} , Cu^{2+} , etc.), des orbitales d incomplètement occupées sont appelés **éléments de transition**. Ces éléments sont susceptibles de former plusieurs types d'ions (Fe^{2+} , Fe^{3+}), possèdent des propriétés magnétiques particulières, forment facilement des complexes en solution aqueuse, présentent des propriétés de catalyseurs etc...



Il existe un quatrième bloc ou bloc *f*. Les éléments le constituant sont regroupés dans les cases « La - Lu » et « Ac - Lr » de la classification périodique des éléments. Ce sont, respectivement, les **lanthanides** et les **actinides** correspondant au remplissage des orbitales *f*. Nous ne décrirons pas ces éléments dans le cadre de cet ouvrage car ils font apparaître de très nombreuses exceptions de remplissage par rapport à celle que donnerait la règle de Klechkowsky. L'étude de ce bloc n'est pas au programme des classes PCSI.

Voici les noms de quelques familles à retenir :

Colonne	Nom	Structure de valence
1	Alcalins	ns^1
2	Alcalino-terreux	ns^2
17	halogènes	$ns^2 np^5$
18	gaz inertes	$ns^2 np^6$

2.2 Évolution de quelques propriétés atomiques

2.2.1 Énergie de première ionisation

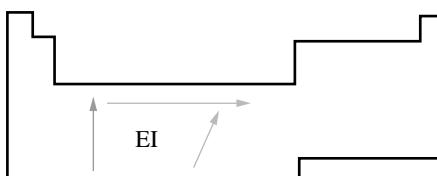
Définition

L'**énergie de première ionisation** correspond à l'énergie nécessaire pour effectuer la réaction d'équation suivante :

$$X_{(g)} = X_{(g)}^+ + e_{(g)}^-$$

Cela consiste à arracher un électron (de valence le plus souvent) à un atome et de l'envoyer à l'infini de celui-ci afin qu'ils n'interagissent plus.

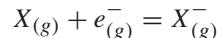
Il s'agit d'une grandeur positive : il faut fournir de l'énergie pour ioniser un atome. On observe (et on retiendra) que l'énergie d'ionisation (EI) augmente globalement de gauche à droite sur une ligne et de bas en haut dans une colonne. Elle varie comme $\frac{Z^2}{n^2}$.



2.2.2 Énergie d'attachement électronique - Affinité électronique

Définition

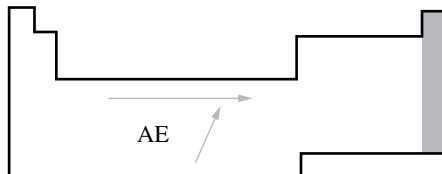
L'énergie d'attachement électronique (E_{att}) correspond à l'énergie nécessaire pour effectuer la réaction d'équation suivante :



Il s'agit de disposer un électron supplémentaire dans la couche de valence d'un élément quand cela est possible.

Il s'agit d'une grandeur qui peut être négative ou positive. Son opposée est fréquemment utilisée, il s'agit de l'affinité électronique ($AE = -E_{att}$). L'évolution, dans la classification périodique, de l'affinité électronique est plus erratique que celle de l'énergie de première ionisation. On peut observer que, globalement, l'affinité électronique augmente sur une ligne de gauche à droite :

Cette donnée ne concerne pas les gaz inertes (colonne 18, celle qui est bleue sur le schéma ci-contre).



2.2.3 Électronégativité

Définition

L'électronégativité est une grandeur définie arbitrairement et qui cherche à traduire quantitativement la capacité d'un atome à attirer les électrons à l'intérieur d'une molécule. Il s'agit donc d'une grandeur atomique et non pas moléculaire. On la note très souvent χ . Il existe plusieurs échelles d'électronégativité :

- L'électronégativité selon Mulliken :

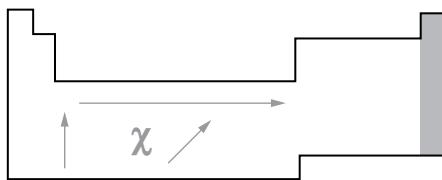
$$\chi_M = k \left(\frac{EI + AE}{2} \right)$$

(EI et AE sont données en eV) ; k est une constante qui vaut $k = 0,317 \text{ eV}^{-1}$;

- L'électronégativité selon Allred et Rochow ;
- L'électronégativité selon Pauling.

On notera que l'électronégativité augmente lorsqu'on parcourt une ligne de gauche à droite et lorsqu'on parcourt une colonne de bas en haut.

Cette donnée ne concerne pas les gaz inertes (colonne 18, celle qui est bleue sur le schéma ci-contre).



Les éléments **réducteurs** (cédant facilement le (leurs) électron(s) de valence) sont situés à gauche de la CPE. Les éléments **oxydants** (captant facilement un (des) électron(s)) sont situés en haut et à droite de la CPE (gaz inertes exclus).



On peut aussi retenir la série suivante qui classe par électronegativité décroissante selon l'échelle de Pauling les éléments les plus utilisés en chimie organique :

$F > O > Cl > N > Br > I > S > C > H >$ métaux

2.2.4 Rayon atomique

Position du problème

Le comportement des électrons en interaction avec le noyau n'est pas descriptible en termes de trajectoire mais uniquement en termes de probabilité de présence. Il est alors difficile d'évaluer la taille d'un atome isolé.

Définition

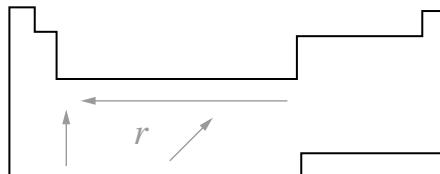
La distance la plus probable entre les électrons de valence et le noyau d'un atome permet d'évaluer le rayon d'une sphère qui comprend l'ensemble de l'atome (électrons + noyau) : ce rayon est appelé rayon atomique.



La probabilité de présence d'un électron n'étant nulle qu'à l'infini du noyau de l'atome, en théorie le rayon d'un atome isolé est infini !

Évolution

On retiendra que le rayon atomique augmente lorsqu'on parcourt une ligne de droite à gauche et lorsqu'on parcourt une colonne de haut en bas :



En parcourant une colonne vers le bas, le nombre quantique principal augmente d'une unité, les électrons de valence sont de plus en plus loin du noyau. L'évolution le long d'une ligne fait intervenir des notions un peu plus complexes que nous détaillerons au paragraphe 19.3.

Synthèse

Savoirs

- Les éléments des trois premières lignes
- Connaître les principaux blocs de la CPE (s, p et d) et être en mesure de les localiser
- L'évolution de quelques grandeurs (EI, AE, χ) sur une ligne ou sur une colonne de la CPE

Savoir-faire

- Placer dans la CPE un élément connaissant sa structure électronique
- Retrouver la structure électronique d'un élément connaissant sa position dans la CPE
- Situer, dans la classification, les réducteurs et les oxydants

Mots-clés

- Famille, période, bloc
- Alcalin, alcalino-terreux, halogène, gaz inerte
- Énergie de première ionisation, affinité électronique
- Electronégativité, Mulliken

Tests de connaissances

2.1 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a.** La classification périodique des éléments comporte 18 colonnes.
 - b.** La classification périodique des éléments comporte 3 blocs.
 - c.** Une ligne est associée à une valeur de ℓ .
 - d.** Une colonne rassemble des éléments de même structure électronique.
 - e.** La première colonne est celle des alcalins.

2.2 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. L'énergie d'ionisation est l'énergie qu'il faut fournir pour effectuer la réaction d'équation bilan :



- b. L'énergie d'ionisation augmente en parcourant une ligne de droite à gauche.
 - c. Chaque élément possède autant d'énergie(s) d'ionisation que d'électron(s) de valence.
 - d. L'énergie d'attachement électronique est définie à partir de la réaction d'équation bilan suivante :



- e. Les gaz inertes ne peuvent accepter qu'un seul électron dans leur couche de valence.

2.3 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. L'affinité électronique augmente en remontant une colonne.

- b. Il existe plusieurs façons de calculer l'électronégativité d'un élément.
 - c. L'électronégativité de Pauling se calcule ainsi :
$$\chi_M = k \left(\frac{EI+AE}{2} \right).$$
 - d. Les gaz inertes sont très électronégatifs.
 - e. L'énergie d'ionisation varie comme $\frac{n^2}{Z}$.

2.4 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Fe, Co et Ni sont des éléments de transition.
 - b. C, N et O sont des éléments du bloc p.
 - c. Mg et Ca ont des propriétés similaires.
 - d. Les lanthanides ont des orbitales f occupées dans l'état fondamental.
 - e. Les actinides ont des orbitales f vacantes dans l'état fondamental.

2.5 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Les halogènes sont des réducteurs.
 - b. Les alcalins forment facilement des oxydes.
 - c. Les alcalino-terreux captent facilement des électrons au cours des réactions chimiques
 - d. Les métaux de transition possèdent des orbitales *d* incomplètement occupées dans au moins un état d'oxydation stable.
 - e. Les métaux de transition ont tous la même structure électronique de valence.

Exercices d'application

			a		b
	d				
e			f		
					g
	i	j			

2.6 Dans la grille du tableau périodique ci-dessus, on a placé des éléments représentés non par leur symbole mais par des lettres minuscules.

- a. À partir de leur position dans le tableau, déterminer la configuration électronique de chacun de ces éléments à l'état fondamental

- b. Parmi ces éléments quel est le plus électronégatif ? pourquoi ?
 - c. Quels sont les éléments de transition ?
 - d. Donner la configuration de l'ion e^{2+} .

2.7 Nommer les colonnes 1, 2, 17 et 18 de la classification périodique des éléments.

2.8

a. Déduire le numéro atomique et la configuration électronique des éléments suivants connaissant leur place dans la CPE :

- Oxygène : 2^e période, 16^e colonne ;
- Chlore : 3^e période, 17^e colonne ;
- Manganèse : 4^e période, 7^e colonne ;
- Baryum : 6^e période, 2^e colonne ;
- Cadmium : 5^e période, 12^e colonne.

b. Connaissant leur configuration électronique, donner la place des éléments suivants dans la CPE :

- Germanium Ge : [Ar]4s²3d¹⁰4p² ;
- Plomb Pb : [Xe]6s²4f¹⁴5d¹⁰6p² ;
- Iridium Ir : [Xe]6s²4f¹⁴5d⁷ ;
- Rubidium Rb : [Kr]5s¹.

c. Parmi tous les éléments cités plus haut, lesquels sont des éléments de transition ?

d. Quel est le plus électronégatif de ces éléments ?

e. Quel est le moins électronégatif de ces éléments ?

f. Remplir le tableau suivant (donnant le rayon atomique de différents éléments de la colonne de l'azote) à l'aide des nombres donnés dans un ordre aléatoire ci-dessous :

Élément	N	P	As	Sb
Rayon (pm)	r ₁	r ₂	r ₃	r ₄

$$r_i = 145 ; 100 ; 115 ; 65$$

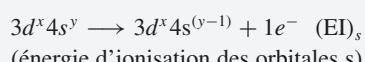
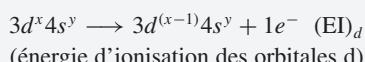
g. Préciser la configuration électronique de l'ion le plus probable issu de O, Cl, Ba, Rb et celles des ions Mn²⁺ et Cd²⁺.

Exercices d'approfondissement

2.9 (D'après CCP).

Élément	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
(EI) _d (kJ.mol ⁻¹)	454	538	610	694	765	837	909	969	1 029	–
(EI) _s (kJ.mol ⁻¹)	550	586	610	534	658	682	706	730	741	906

Le tableau ci-dessus rassemble les énergies d'ionisation des orbitales atomiques 3d et 4s des atomes gazeux de la première série de transition correspondant aux deux processus ci-dessous :



- a. Montrer que la variation relative des énergies (EI)_d et (EI)_s dans la séquence cobalt-nickel-cuivre traduit un caractère particulier pour ce dernier.
- b. Représenter $\Delta E = [(\text{EI})_s - (\text{EI})_d]$ en fonction de Z. Donner la signification physique de ΔE .
- c. Montrer que ces données expliquent le non-respect de la règle de Klechkowsky pour les configurations électroniques du chrome et du cuivre.

2.10 (D'après Mines-Ponts). On donne le tableau suivant :

Élément	F	Cl	Br	I
Z	9	17	35	53
EI (eV)	17,4	13,0	11,8	10,5
AE (eV)	3,5	3,5	3,4	3,0

EI est l'énergie d'ionisation et AE est l'affinité électrique.

- a. Quel est le numéro de la colonne des halogènes ?
- b. Donner la configuration électronique dans l'état fondamental de l'atome d'iode et de l'ion iodure.
- c. Les atomes d'halogènes sont-ils fortement ou faiblement électronégatifs ? Déduire une conséquence directe de ce phénomène.
- d. Donner l'évolution du rayon atomique dans cette famille. Justifier simplement.
- e. Donner une définition de l'énergie d'ionisation d'un atome. Proposer une justification à l'évolution observée des énergies d'ionisation dans le tableau précédent.

f. Montrer que l'on peut comparer les électronégativités des éléments en se basant sur les bilans énergétiques de processus du type :



g. Montrer que le raisonnement précédent permet de retrouver l'expression de l'électronégativité selon Mulliken : $\chi = \frac{1}{2}(EI + AE)$.

h. Établir le classement par électronégativité décroissante des éléments du tableau.

— — —
2.11 (*D'après Centrale – Supélec*).

Le numéro atomique de l'or (Au) est 79, celui du mercure (Hg) est 80.

a. Donner l'état physique de ces éléments à température ambiante et sous une pression de 1 bar.

b. Quel élément de l'or ou du mercure possède la plus forte énergie de première ionisation ?

c. Même question concernant la deuxième énergie d'ionisation.

d. La molécule de chlorure mercurique a pour formule $HgCl_2$. Justifier cette association. Quelle est la structure électronique de l'ion Hg^{2+} ?

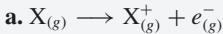
e. Quelle est la structure électronique de l'ion Hg^+ ? Quel atome simple possède la même structure électronique ? Déduire de cette analogie une justification de la dimérisation de l'ion mercureux en Hg_2^{2+} .

2.1

- Bonnes réponses : **a., e.**
- b.** Il y a 4 blocs.
- c.** Une ligne est associée à une valeur de n .
- d.** Une colonne rassemble des éléments de même structure de valence seulement.

2.2

Bonnes réponses : aucune



c. Il y a autant d'énergie(s) d'ionisation que d'électron(s) autour d'un noyau.

e. Les gaz inertes ont leur couche de valence saturée.

2.3

Bonne réponse : **b.**

2.4

Bonnes réponses : **a., b., c., d.**

2.5

Bonnes réponses : **b., d.**

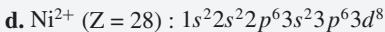
2.6

a. On peut simplement compter case après case pour retrouver le numéro atomique :

- a : $Z = 8$, il s'agit de l'oxygène $1s^2 2s^2 2p^4$;
- b : $Z = 10$ il s'agit du néon $1s^2 2s^2 2p^6$;
- c : $Z = 11$ il s'agit du sodium $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$;
- d : $Z = 13$ il s'agit de l'aluminium $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$;
- e : $Z = 28$ il s'agit du nickel $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$;
- f : $Z = 33$ il s'agit de l'arsenic $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$;
- g : $Z = 53$ il s'agit de l'iode $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$;
- h : $Z = 56$ il s'agit du baryum $[Xe]6s^2$;
- i : $Z = 80$ il s'agit du mercure $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$;
- j : $Z = 82$ il s'agit du plomb $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$.

b. Il s'agit de l'élément « a », c'est-à-dire l'oxygène qui est situé le plus à droite et le plus en haut de la classification périodique. La colonne 18 (gaz inerte) est hors classement : on ne calcule pas d'électronégativité pour les gaz inertes.

c. Le nickel et le mercure possèdent des OA d'incomplétude occupées dans au moins un de leur état d'oxydation stable et sont donc des métaux de transition.



2.7

Les colonnes 1, 2, 17 et 18 sont respectivement celles des alcalins (sauf H), des alcalino-terreux, des halogènes et des gaz inertes (ou nobles).

2.8

a. On cherche Z et la structure électronique :

- Couche de valence $n = 2$. Les sous-couches à remplir sont $2s$ et $2p$ avec un total de 8 électrons au plus. Nous sommes dans l'avant dernière colonne donc disposons de 6 électrons à répartir dans une structure de type $2s^x 2p^y$. Les sous couches précédentes sont toutes remplies. La structure complète est donc : $1s^2 2s^2 2p^4$ avec $Z = 8$.
- On a $n = 3$ et une structure électronique de type $3s^2 3p^5$ avec le même raisonnement que précédemment. La structure complète est donc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ avec $Z = 17$.
- On a $n = 4$ (quatrième ligne) et 7 électrons (septième colonne) à répartir dans les sous couches $4s$, $3d$ et $4p$. La structure complète est donc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ avec $Z = 25$.
- On a $n = 6$. On a aussi forcément $6s^2$ comme couche de valence. La structure complète est donc : $[Xe]6s^2$ avec $Z = 56$.
- On a $n = 5$. La structure complète est donc : $[Kr]5s^2 4d^{10}$ avec $Z = 48$.

b. Il faut donner la place (ligne et colonne) des atomes :

- 4^e ligne et 14^e colonne ;
- 6^e ligne et 14^e colonne ;
- 6^e ligne et 9^e colonne ;
- 5^e ligne et 1^e colonne ;

c. Plomb, iridium, manganèse.

d. Si l'on prend tous les atomes de la liste, l'oxygène est le plus électronégatif.

e. Si l'on prend tous les atomes de la liste, le baryum et le rubidium conviennent. Le moins électronégatif est le baryum (selon l'échelle de Pauling).

f. Le rayon augmente en descendant une colonne :

Élément	N	P	As	Sb
Rayon (pm)	65	100	115	145

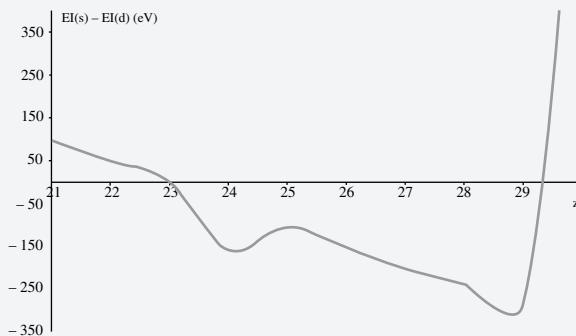
g. Structure électronique des ions :

- $O^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6$;
- $Cl^- : 1s^2 2s^2 2p^6$;
- $Ba^{2+} : [Xe]$;
- $Rb^+ : [Kr]$;
- $Mn^{2+} : [Ar]3d^5$;
- $Cd^{2+} : [Kr]4d^{10}$.

2.9

a. On constate, pour la ligne des $(EI)_d$ une augmentation continue de l'énergie d'ionisation avec Z : les OA s'abaissent lorsque Z augmente. Pour la ligne des $(EI)_s$, on constate grossièrement le même phénomène sauf pour le chrome et pour le cuivre : l'extraction d'un électron de la couche 4s est donc plus aisée pour ces deux atomes traduisant la configuration électronique $[Ar]4s^13d^5$ et $[Ar]4s^13d^{10}$ pour le chrome et le cuivre respectivement.

b. ΔE représente l'aptitude à extraire l'électron d'une OA plutôt que d'une autre. En l'occurrence, l'aptitude à extraire un électron s devant un électron d :



On constate qu'à partir de $Z = 23$ (vanadium) il est plus facile d'extraire un électron s qu'un électron d. Il y a deux cas remarquables : le chrome et le cuivre pour lesquels il est particulièrement facile d'arracher le seul électron s.

c. En effet, l'exception de remplissage est expérimentalement mise en évidence, les deux valeurs exceptionnellement basses pour Cr et Cu traduit le supplément de stabilité d'une couche d à moitié ou totalement remplie.

2.10

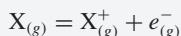
a. La colonne des halogènes est la 17^e de la CPE.

b. I ($Z = 53$) : $[Kr]5s^24d^{10}5p^5$; I^- ($Z = 53$) : $[Kr]5s^24d^{10}5p^6$.

c. Les halogènes sont des éléments très électronégatifs, ils se transforment facilement, au cours des réactions chimiques, en ions halogénures.

d. En descendant la colonne, le rayon atomique augmente. Celui-ci croît avec le numéro atomique n de la couche de valence.

e. Il s'agit de l'énergie à fournir pour effectuer la réaction suivante :



Cette énergie est d'autant plus grande que l'électron est proche du noyau (donc fortement retenu par celui-ci). Elle augmente donc en remontant la colonne 17.

f. Calculons l'énergie de chaque processus :

$$E_1 = EI(A) - AE(B) + D(AB)$$

$$E_2 = EI(B) - AE(A) + D(AB)$$



D(AB) est l'énergie de liaison de A-B qu'il faut rompre avant d'ioniser les atomes

Si l'atome B est plus électronegatif que l'atome A, le processus 1 est favorisé, c'est-à-dire $E_1 < E_2$:

$$EI(A) - AE(B) + D(AB) < E_2 =$$

$$EI(B) - AE(A) + D(AB)$$

$$\Leftrightarrow EI(A) - AE(B) < EI(B) - AE(A)$$

$$\Leftrightarrow EI(A) + AE(A) < EI(B) + AE(B)$$

Ce qui pourrait s'écrire :

$$\chi(A) < \chi(B)$$

g. Mulliken a choisi de poser $\chi = \frac{1}{2}(EI + AE)$, pourquoi pas ?

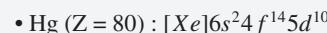
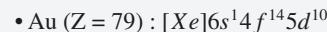
h. Le classement est le suivant à l'aide de la formule de Mulliken :

Élément	F	Cl	Br	I
χ	10,5	8,36	7,6	6,8

2.11

a. L'or est solide bien entendu et le mercure est un métal liquide dans les conditions imposées par l'énoncé.

b. Établissons les structures électroniques :



La structure en $6s^1$ est plus facile à ioniser que celle en $6s^2$ (sous couche saturée) donc, nous aurons :

$$EI(Au) < EI(Hg)$$

c. Pour la deuxième ionisation, le problème est inversé : on compare $6s^1$ du mercure au $5d^{10}$ (sous couche pleine) de l'or, donc $EI(Au^+) > EI(Hg^+)$

d. Hg^{2+} ($Z = 80$) : $[Xe]4f^{14}5d^{10}$. Le mercure est réducteur et le chlore oxydant, la neutralité électrique impose la formule $HgCl_2$.

e. Hg^+ ($Z = 80$) : $[Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$. Structure de valence identique à l'hydrogène. La forme stable de l'hydrogène est le dihydrogène H_2 , Hg^+ conduit donc à l'espèce Hg_2^{2+} stable.

Schémas de Lewis des molécules Règles VSEPR

CHAPITRE **3**

Plan

3.1 La liaison chimique selon Lewis	24
3.2 Représentation de Lewis	26
3.3 Prévision de la géométrie des molécules	31
Tests et exercices	35
Corrigés des exercices	38

Introduction

Les atomes au sein des molécules sont liés par des liaisons intramoléculaires. Le modèle le plus simple qui tente de rationaliser ces liaisons est le modèle élaboré en 1916 par l'américain Gilbert N. Lewis (1875-1946) et qui porte son nom : son avantage est qu'il ne nécessite aucun calcul. Malgré la simplicité de sa description de la liaison chimique, les renseignements sont nombreux mais incomplets dans certains cas. Enfin, l'anglais Ronald J. Gillespie (1924-) a proposé, à partir des formules de Lewis des molécules, la géométrie dans l'espace des structures moléculaires et ioniques : c'est le modèle VSEPR (valence shell electron pair repulsion).

Prérequis

- Les connaissances des deux chapitres précédents.

Objectifs

- Sur une structure plane, donner la répartition des électrons autour des atomes d'un édifice à partir de la structure électronique des atomes constituant la molécule.
- À partir du nombre de doublets électroniques autour d'un atome central, donner la géométrie autour de celui-ci.

3.1 La liaison chimique selon Lewis

3.1.1 Le modèle de Lewis

Une liaison chimique résulte de la mise en commun de deux électrons entre deux atomes. C'est l'américain Irving Langmuir (1881-1957) qui a, le premier, appelé **cova-lente** une telle liaison. La **valence** d'un élément est (pour un composé moléculaire) le nombre de liaisons chimiques entre l'atome considéré et d'autres atomes.

3.1.2 Le symbolisme de Lewis

$A|$: symbole d'un atome possédant un doublet non liant

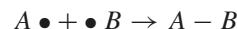
$A\bullet$: symbole d'électron célibataire sur un atome

$A\square$: symbole d'une case quantique vacante sur un atome

3.1.3 Liaison covalente

Il y a deux façons de mettre en commun deux électrons :

- **Liaison covalente :**



Une liaison peut être simple ou multiple (double ou triple).

Les deux électrons appartiennent en propre à chaque atome participant à la liaison de cette molécule. Ni l'atome A, ni B ne portent d'excès ou de défaut d'électron.

- **Liaison de coordination :**



Formellement, l'atome A a reçu une certaine densité électronique tandis que B en a perdu. A porte donc un excès électronique et B un défaut d'électron.

3.1.4 Règle du duet

L'hydrogène (élément de la première période) tend vers la configuration du gaz inerte He ($1s^2$) lors des réactions chimiques. Cette configuration constitue une situation énergétiquement favorable. On dit que l'hydrogène respecte la règle du **duet**.

3.1.5 Règle de l'octet



Les gaz inertes sont aussi appelés des gaz nobles.

Les gaz inertes sont particulièrement stables et les ions des éléments chimiques sont souvent formés de façon à avoir la structure électronique du gaz inerte le plus proche. Partant de ce constat, Lewis précise la façon dont les atomes se lient entre eux par liaisons covalentes. Il énonce la règle de l'**octet**.

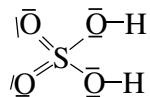
Définition

Pour les éléments de la deuxième ligne de la classification périodique des éléments, dans un édifice polyatomique, au cours des réactions chimiques, chaque atome tente d'adopter la configuration électronique du gaz inerte Ne ($1s^22s^22p^6$) pour saturer sa couche de valence à 8 électrons. La stabilité de l'édifice est maximale si les atomes qu'il contient s'entourent de quatre paires d'électrons (un octet d'électrons). On distingue les **doublets liants**, localisés entre deux atomes et formant une liaison covalente, et les **doublets non liants**, localisés sur un atome. Lewis considère que les électrons liants appartiennent à chacun des atomes liés.

Cette règle comporte de nombreuses exceptions (présence d'électrons célibataires, existence de lacune électronique). Il s'agit d'une règle maximale, c'est-à-dire que des atomes peuvent compter moins d'électrons qu'un octet dans les représentations de Lewis pour certaines molécules. Dans un tel cas, une lacune électronique de symbole \square figure ce déficit de deux électrons par rapport à la règle de l'octet. Ce défaut d'électrons correspond physiquement à une orbitale vide, c'est-à-dire vacante.

3.1.6 Hypervalence

À partir de la troisième ligne, l'existence d'orbitales atomiques $3d$, $4d$, etc. permet une plus grande valence (jusqu'à 9 liaisons autour d'un atome). On parle alors d'**hypervalence**, comme le soufre dans l'exemple suivant (acide sulfurique) :



3.2 Représentation de Lewis

Le but des paragraphes qui suivent consiste à construire un schéma plan pour visualiser les électrons de valence des différents atomes de la molécule dans deux cas suivants :

- Espèces à liaisons localisées
- Espèces à liaisons délocalisées

3.2.1 Espèces à liaisons localisées

Il s'agit de présenter une méthode générale pour établir une représentation de Lewis de cet édifice polyatomique, qui peut être soit une molécule, soit un ion.

Méthode 1 Établir une représentation de Lewis

1. À partir des configurations électroniques fondamentales des atomes constitutifs de l'espèce (ou des symboles de Lewis des atomes), déterminer le **nombre total d'électrons de valence N**. Il s'agit de la somme des nombres d'électrons de valence de chacun des atomes, ajustée dans le cas d'un ion en tenant compte de la charge ;
2. Disposer les symboles chimiques des atomes de telle sorte que les atomes centraux soient entourés des atomes périphériques. Pour cela, on peut s'aider des règles suivantes :
 - L'expérience montre que de nombreux édifices sont souvent construits autour d'un atome central moins électronégatif que les atomes qui l'entourent (mais pas toujours !) ;
 - En général, un atome d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène dans les espèces qui sont des acides. À défaut, un atome d'hydrogène est lié à l'atome central ;
3. L'enchaînement des atomes étant établi, distribuer les **doublets liants** entre les atomes, avec d'éventuelles liaisons doubles ou triples pour favoriser l'octet des atomes. Il peut y avoir éventuellement plusieurs distributions possibles ;

4. Compléter en distribuant les **doublets non liants**, et éventuellement l'électron célibataire (si N est impair). Ajouter des doublets de façon à ce que la règle de l'octet soit vérifiée au mieux pour les atomes, et de façon à avoir un nombre total d'électrons de valence égal à N ;
5. Calculer les éventuelles charges formelles pour chaque atome et les faire figurer.

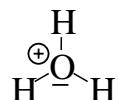
Dans le cas d'un ion, la question de la localisation des charges sur chacun des atomes se pose. Pour y répondre, Lewis invente le concept de **charge formelle** (CF). La charge formelle d'un atome est déterminée en comparant le nombre d'électrons de valence de l'atome considéré seul au nombre d'électrons entourant l'atome lié dans l'ion ou la molécule. Dans le décompte des électrons, on attribue alors à un atome A tous ses électrons non liants et la moitié des électrons liants :

$$\text{CF}_{(A)} = n_{e_{(A)}^-}^{(\text{atome})} - n_{e_{(A)}^-}^{(\text{molécule})}$$

Par convention, une charge formelle négative est notée \ominus , et positive notée \oplus . La somme des charges formelles est égale à la charge globale de l'édifice polyatomique.

Exemple

Considérons la représentation de Lewis de l'ion oxonium H_3O^+ :



Détermination des charges formelles :

$$\text{CF}_{(O)} = n_{e_{(O)}^-}^{(\text{atome})} - n_{e_{(O)}^-}^{(\text{molécule})} = 6 - 5 = 1$$

$$\text{CF}_{(H)} = n_{e_{(H)}^-}^{(\text{atome})} - n_{e_{(H)}^-}^{(\text{molécule})} = 1 - 1 = 0$$

Même si une espèce est neutre globalement, il peut se trouver des charges formelles sur la représentation de Lewis. Dans ce cas, la somme des charges formelles s'anule.

Nous allons illustrer, dans l'ordre, les points précédemment décrits pour la construction des schémas de Lewis sur la molécule de trichlorure de phosphore (PCl_3) et sur l'ion hydrogénocarbonate ou bicarbonate (HCO_3^-).

Établir la représentation de Lewis d'une molécule suppose de connaître l'enchaînement des atomes dans la molécule, c'est-à-dire de savoir les atomes entre lesquels il existe des liaisons. L'écriture des formules brutes ou semi-développées suggère souvent l'enchaînement des atomes. Dans d'autres cas, il est possible d'éliminer des représentations de Lewis qui ne sont pas possibles, car elles correspondent à des structures trop fragiles.

Étapes	PCl_3	HCO_3^-
1	$N = 5 + (3 \times 7) = 26 \text{ e}^-$	$N = 1 + 4 + (3 \times 6) + 1 = 24 \text{ e}^-$
	13 doublets à répartir	12 doublets à répartir
2	$\begin{array}{ccc} \text{Cl} & \text{P} & \text{Cl} \\ & & \\ & \text{Cl} & \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \text{O} & \text{C} & \text{O} \\ & & \\ & \text{O} & \\ & & \\ & \text{H} & \end{array}$
3	$\begin{array}{c} \text{Cl} - \text{P} - \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$
4	$\begin{array}{c} \bar{\text{C}} - \bar{\text{P}} - \bar{\text{C}} \\ \\ \underline{\text{Cl}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \bar{\text{O}} - \text{C} = \bar{\text{O}} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$
5	$\begin{array}{c} \bar{\text{C}} - \bar{\text{P}} - \bar{\text{C}} \\ \\ \underline{\text{Cl}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \Theta \bar{\text{O}} - \text{C} = \bar{\text{O}} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$

Par exemple une liaison simple entre deux atomes d'oxygène est peu fréquente (sauf dans les peroxydes), et les molécules à longues chaînes d'atomes sont rares sauf s'il s'agit d'une chaîne d'atomes de carbone (cas des molécules organiques).

Une fois les représentations de Lewis plausibles sélectionnées, il s'agit encore de retenir celles qui sont les plus représentatives de la molécule :

- En premier lieu, il faut que la règle de l'octet soit respectée autant que possible, un défaut d'électrons est plutôt rare et un excès d'électrons (hypervalence) n'est justifié que lorsque le nombre de charges formelles diminue ;
- Ensuite, le nombre de charges formelles doit être minimal, ce qui est équivalent à avoir une multiplicité des liaisons la plus grande possible ;
- Enfin, les charges formelles sont distribuées de préférence suivant l'électronégativité des atomes (charges formelles négatives plutôt pour les atomes les plus électronégatifs, et charges formelles positives plutôt pour les atomes les moins électronégatifs).

Exemple 1 : Le monoxyde de carbone CO.

1. Le carbone compte 4 électrons de valence, l'oxygène 6, et la charge de l'édifice est nulle, donc $N = 4 + 6 = 10$ électrons de valence, c'est-à-dire 5 doublets.
2. C'est une molécule diatomique, donc il n'y a pas de problème pour connaître les positions des atomes :





À notre niveau, il n'existe pas de liaisons quadruples ou quintuples.

- 3.** On dispose les doublets d'électrons liants, avec une liaison triple de façon à favoriser l'obtention de l'octet pour les atomes, même si on ne l'atteint pas :



- 4.** Il reste à disposer les électrons non liants, afin que les atomes respectent la règle de l'octet et que les 5 doublets de valence soient disposés :

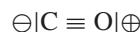


- 5.** Les charges formelles sont les suivantes :

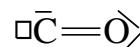
$$\text{CF}_{(\text{O})} = n_{e_{(\text{O})}}^{(\text{atome})} - n_{e_{(\text{O})}}^{(\text{molecule})} = 6 - 5 = 1$$

$$\text{CF}_{(\text{C})} = n_{e_{(\text{C})}}^{(\text{atome})} - n_{e_{(\text{C})}}^{(\text{molecule})} = 4 - 5 = -1$$

D'où la représentation de Lewis du monoxyde de carbone :



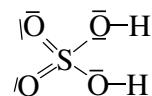
Dans cette représentation, la distribution des charges partielles ne respecte pas l'ordre d'électronégativité, mais c'est la seule qui respecte la règle de l'octet : c'est la plus représentative. On pourrait éventuellement considérer une représentation neutre, mais moins représentative car la règle de l'octet n'est pas vérifiée pour le carbone, qui possède donc une lacune électronique :



Exemple 2 : À partir de la troisième ligne de la classification des éléments, la possibilité d'atomes hypervalents apparaît. Le cas du schéma de Lewis de l'acide sulfurique (H_2SO_4) va nous permettre d'illustrer ce point. En effet, le soufre peut être divalent (il respecte alors la règle de l'octet) ou tétravalent voire hexavalent (à cause de la présence d'orbitales atomiques d) :



D'où, par exemple, le schéma de Lewis de l'acide sulfurique :



Le bon réflexe est de proposer des représentations qui privilégient les liaisons multiples et donc l'hypervalence plutôt que la séparation des charges lorsque l'atome central appartient à la troisième période (ou au-delà) de la classification périodique des éléments.

Exemple 3 : Le nombre d'électrons est très souvent pair, car les molécules possédant au moins un électron célibataire (composés radicalaires, ou radicaux) sont en général assez réactives. Le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2) sont des exemples de radicaux assez stables :

- **NO (monoxyde d'azote)**

À partir de :



On construit facilement

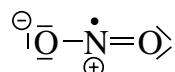


- **NO₂ (dioxyde d'azote)**

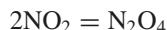
À partir de la molécule précédente, on construit le dioxyde d'azote comme suit :



Mais l'atome le plus électronégatif (O) ne respecte pas la règle de l'octet, ceci est à éviter ! On privilégiera donc le schéma de Lewis suivant :



Cette représentation est d'autant plus justifiée que NO₂ se dimérisé en N₂O₄ par formation d'une liaison N–N selon l'équation bilan suivante :



3.2.2 Espèces à liaisons délocalisées

Les représentations de Lewis ne sont pas satisfaisantes dans certains cas où l'expérience indique que des atomes sont équivalents, alors que, dans la représentation de Lewis, cela n'apparaît pas. Lorsque la représentation de Lewis fait apparaître des charges de signe opposé sur deux centres ou lorsqu'une liaison multiple est nécessaire pour satisfaire l'octet des atomes, l'espèce chimique n'est pas correctement décrite par une seule forme de Lewis. Plusieurs schémas de Lewis peuvent être proposés et ceux-ci ne diffèrent que par la répartition des électrons autour des noyaux. La molécule réelle est une forme de « moyenne » entre ces structures formelles.

Définition

La **mésomérie** (ou théorie de la **liaison covalente délocalisée**) est un formalisme consistant à décrire une unique espèce chimique par plusieurs représentations de Lewis, qui ne diffèrent que par l'agencement des liaisons multiples ou des doublets non liants. Les différentes structures proposées sont des représentations limites appelées **formes mésomères** (ou **formules limites résonantes** ou **hybrides de résonance**), et la structure réelle de la molécule est une moyenne des formules mésomères pondérées par leur importance (ou poids).

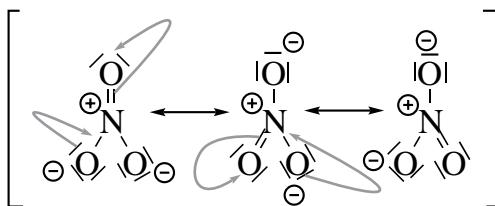


Se référer à la fiche méthode n°1 pour l'utilisation du formalisme des flèches.

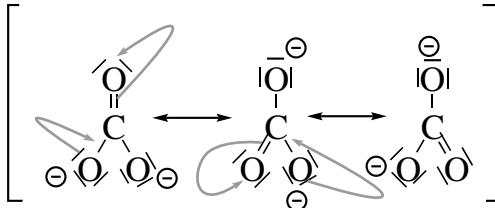
Il est toujours possible de passer formellement d'une forme mésomère à une autre par déplacement d'un ou de plusieurs doublets d'électrons liants ou non liants. Toute forme mésomère est une représentation de Lewis possible et son importance est déterminée par les mêmes règles énoncées pour la construction des représentations de Lewis : res-

pect de la règle de l'octet, puis minimum de charges formelles et charges formelles distribuées de préférence suivant l'électronégativité.

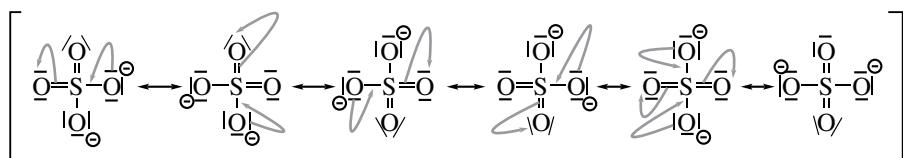
- **Nitrate**



- **Carbonate**



- **Sulfate**



3.2.3

Considérations énergétiques

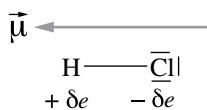
Lorsque la structure réelle d'une molécule est une moyenne des formes mésomères pondérée par leur importance, on peut montrer que l'énergie de la molécule réelle est plus faible que l'énergie de chacune des formes mésomères prise séparément. La **délocalisation** des électrons sur une structure est un facteur de stabilité. Plus il y a de formes mésomères possibles, plus la molécule est stable.

3.3 Prévision de la géométrie de molécules

3.3.1

Moment dipolaire

Les molécules diatomiques hétéronucléaires peuvent constituer un dipôle électrostatique si le barycentre des charges négatives et le barycentre des charges positives ne coïncident pas dans l'espace. La molécule est dite **polaire**, elle présente un **moment dipolaire** :



Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ d'une liaison est défini comme le vecteur de caractéristiques suivantes :

- **Direction** : Celle de la liaison ;
- **Sens** : De l'atome chargé ($-\delta e$) vers l'atome chargé ($+\delta e$) ;
- **Norme** : $||\vec{\mu}|| = \mu = \delta e \times d$

e est la charge électrique élémentaire ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C), d est la longueur de liaison en m, δ est le nombre de charge partielle.

Le moment dipolaire s'exprime en C.m dans le système international, mais on utilise souvent une unité plus adaptée : le debye, noté D (1 D = $3,336 \cdot 10^{-30}$ C.m)

Pour les molécules polyatomiques, le moment dipolaire total $\vec{\mu}$ peut être considéré comme la somme vectorielle des moments dipolaires de chacune des liaisons de la molécule. Cette grandeur étant vectorielle, la direction, le sens des vecteurs à sommer sont essentiels à sa détermination. Par conséquent, la connaissance de la géométrie dans l'espace de la molécule est indispensable.

3.3.2 Principe de la méthode VSEPR

Autour de chaque atome, les **doublets liants** et les **doublets non liants** de la couche de valence s'éloignent le plus possible les uns des autres pour **minimiser les répulsions inter-électroniques** (les électrons sont chargés négativement et, par conséquent, se repoussent).

Notations conventionnelles

- On ne différencie pas les liaisons chimiques, qu'elles soient simples ou multiples, ni les électrons non liants, qu'ils soient sous la forme d'un doublet ou d'un électron célibataire ;
- Dans ces conditions, la notation VSEPR du composé s'exprime par une formule du type :



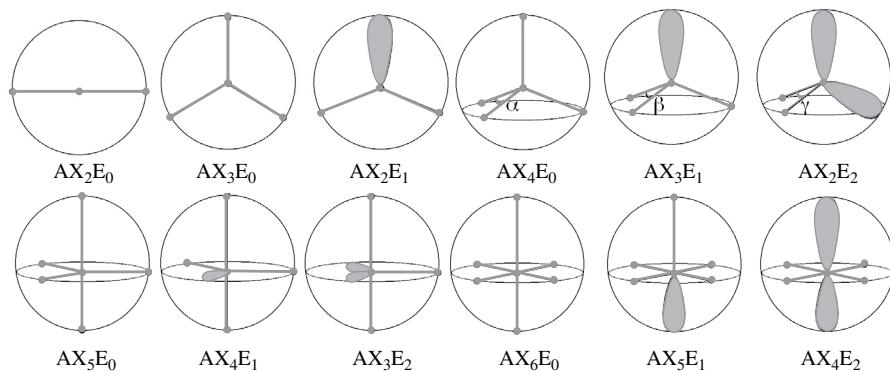
A est l'atome central (on note toujours A quel que soit l'atome central), m indique le nombre d'atomes symbolisés par un X auxquels est lié l'atome central, n celui des entités non liantes symbolisées par un E (doublets ou électron célibataire).

Exemples

H_2O (O est central) : AX_2E_2 ; NH_3 (N est central) AX_3E_1 ; NO_2 (N est central) : AX_2E_1 ; H_2SO_4 (S est central) : AX_4 (et non pas AX_6 comme on pourrait en avoir le réflexe, les atomes d'hydrogène sont liés à des atomes d'oxygène et non pas à l'atome de soufre central).

Figures géométriques de répulsion

Les doublets se positionnent les uns par rapport aux autres de façon à minimiser les répulsions inter-électroniques. Les principales géométries à retenir sont les suivantes :



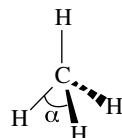
L'intensité relative de la répulsion permet de prévoir les déformations de structure : la répulsion étant une fonction décroissante de la distance, on peut classer les répulsions par ordre croissant d'intensité comme suit :

- répulsion (X–X) (entre doublets liants)
- répulsion (X–E) (entre un doublet liant et un doublet non liant)
- répulsion (E–E) (entre deux doublets non liants)

Exemples :

Détaillons l'évolution de l'angle de liaison pour :

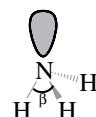
- **CH_4 (méthane)**



C'est une molécule de type AX_4 avec une géométrie **régulière** : le tétraèdre ($\alpha = 109,47^\circ$) :

- **NH_3 (ammoniac)**

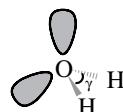
C'est une molécule de type AX_3E_1 (voir la figure ci-dessous) dont la géométrie dérive du tétraèdre. Comme le doublet non-liant occupe plus de place que les doublets des liaisons de valence, il oblige les liaisons covalentes à se rapprocher et par conséquent l'angle entre celles-ci diminue par rapport à celui du tétraèdre régulier ($\beta = 107^\circ < 109,47^\circ$) :



- **H_2O (eau)**

C'est une molécule de type AX_2E_2 (voir la figure ci-dessous) dont la géométrie dérive du tétraèdre. Comme les doublets non-liants occupent plus de place que les doublets des liaisons de valence, ils obligent les liaisons covalentes à se rapprocher et par conséquent l'angle entre celles-ci diminue par rapport à celui du tétraèdre régulier ($\gamma = 104,5^\circ < 109,47^\circ$) :

Les lobes bleus représentent les entités non-liantes (doublet d'électrons ou électron célibataire).



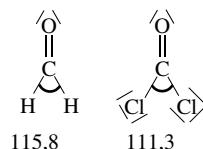
Les géométries précédentes ne sont valables, en toute rigueur, que lorsque les liaisons sont équivalentes. On retiendra que la répulsion électrostatique d'une liaison augmente avec sa multiplicité : on a, dans l'ordre croissant de répulsion, le classement suivant :

- répulsion (A–X/A–X)
- répulsion (A–X/A=X)
- répulsion (A=X/A=X).

La présence d'un mélange de liaisons simples, doubles et triples peut donc conduire à un abaissement de symétrie.

Dans le cas de plusieurs formes mésomères, il faut les prendre toutes en compte et la géométrie n'est souvent pas déformée. Par exemple, l'ion sulfate est parfaitement tétraédrique car les 4 liaisons SO sont équivalentes.

Exemple : Dans les molécules de méthanal H₂CO et de phosgène Cl₂CO, l'angle entre les deux liaisons simples est inférieur à 120° du fait de la présence de la liaison double :



Synthèse

Savoirs

- Ce qu'est une liaison covalente
- La règle de l'octet et la possibilité d'hypervalence
- La différence entre une espèce à liaisons localisées et à liaisons délocalisées
- Calculer des charges formelles d'atomes
- Ce qu'est une liaison polaire – Calculer son moment dipolaire
- Les règles VSEPR

Savoir-faire

- Proposer un ou des schémas de Lewis puis choisir le ou les plus probables
- Être en mesure de proposer une ou des formes mésomères
- Proposer, autour d'un atome considéré comme central, une géométrie minimisant les répulsions inter-électroniques en suivant les règles VSEPR

Mots-clés

- Liaison covalente
- Duet, octet, hypervalence
- Liaisons localisées, liaisons délocalisées, mésomérie
- Charge formelle
- VSEPR, Gillespie

Tests de connaissances

3.1 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Doublet d'électrons est synonyme de paire d'électrons comme électron célibataire est synonyme d'électron non apparié.
- b. Des électrons appariés sont toujours des électrons partagés par deux atomes.
- c. La valence d'un élément est égale au nombre de liaisons que peut former cet atome.
- d. Tous les éléments respectent la règle de l'octet.
- e. La règle du duet ne s'applique qu'aux éléments de la deuxième ligne de la classification périodique des éléments.

3.2 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Les éléments pouvant dépasser la règle de l'octet peuvent être hypervalents.
- b. Les éléments pouvant être hypervalents, peuvent avoir jusqu'à 18 électrons de valence.
- c. Les espèces à liaisons localisées peuvent avoir des formes mésomères.
- d. La somme des électrons de valence d'une molécule est toujours paire.
- e. La charge formelle d'un atome dans une molécule est toujours négative.

3.3 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. L'atome d'oxygène peut être trivalent.
- b. L'hypervalence est préférable à la séparation de charges.
- c. Les composés à électron(s) célibataire(s) sont des radicaux.

- d. Les formes mésomères diffèrent les unes des autres par mouvement d'électrons uniquement.
- e. Les formules limites résonantes d'une espèce ont toutes le même poids (la même importance).

3.4 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. La délocalisation des électrons est un facteur de stabilité.
- b. Une liaison polaire lie deux atomes de nature différente.
- c. Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle.
- d. Le debye s'exprime aussi en C.m⁻¹.
- e. Les doublets se répartissent autour d'un atome pour minimiser les répulsions inter-atomiques.

3.5 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Les schémas de Lewis sont des représentations tridimensionnelles de la répartition des électrons autour des atomes.
- b. L'octaèdre est une géométrie possible autour d'un atome central lié six fois.
- c. H₂O possède la géométrie d'un tétraèdre régulier.
- d. Les liaisons d'un tétraèdre régulier font, deux à deux, un angle de 109,47°.
- e. AX₅E₀ est pyramidale autour de A.

Exercices d'application

3.6 Déterminer la formule de Lewis des espèces suivantes : NF₃, NO₂⁻, N₂H₄, N₂F₄, N₂F₂, NOF, N₂O, NH₄⁺, N₃⁻, CO, CO₂, CS₂, OCS, CH₂Cl₂, HCN, CO₃²⁻.

3.7 En explicitant les formules de Lewis des composés suivants, faire le décompte du nombre d'électrons de valence autour des différents atomes constitutifs des molécules : AlBr₃, PCl₃, N₂O₄, ICl, NO₃⁻, COCl₂.

3.8 Écrire toutes les formules de Lewis permettant de représenter, *a priori*, les ions HPO₄²⁻ et SO₄²⁻ dans lesquels ne se trouve aucune liaison O-O. Montrer que ces formules sont des formes mésomères.

3.9 Déterminer la géométrie prévisible de l'acide orthosilicique Si(OH)₄ puis celle de l'ion orthosilicate SiO₄⁴⁻.

3.10 Les ions phosphate PO₄³⁻, sulfate et perchlorate ClO₄⁻ présentent la même géométrie. Laquelle ? Pour quelle raison cette géométrie est-elle totalement régulière ?

- 3.11 On considère la molécule hypervalente PH₃Cl₂.
- a. Donner sa structure de Lewis. Quelle est la géométrie autour du phosphore ?
 - b. Montrer que trois isomères différents peuvent être envisagés pour cette molécule.
 - c. Quel est celui dont le moment dipolaire est nul ? Pourquoi ?

Exercices d'approfondissement

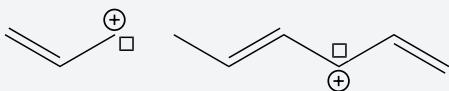
3.12

- Écrire les différentes formules limites de l'acide carbamique $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$ selon l'écriture de Lewis.
- Quelle est la forme la plus probable ? Pourquoi ?
- Que peut-on dire des longueurs relatives des deux liaisons entre C et O ? Pourquoi ?
- En milieu basique, l'acide carbamique donne l'ion carbamate. Représenter les différentes formules limites selon Lewis sachant que les deux liaisons CO sont équivalentes.
- L'acide sulfamique $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$ présente deux liaisons SO de même longueur. Interpréter ce résultat.

3.13 Un carbocation est une espèce chargée positivement dans laquelle un atome de carbone porte une lacune électronique :



- Quelle est la géométrie de cet édifice ?
- Sachant que l'on peut appliquer les mêmes règles de déplacement électronique des paires libres aux carbocations, écrire les formes mésomères des carbocations suivants :



- Certains hétéroatomes (c'est-à-dire différents de C ou de H) simplement liés à l'atome de carbone électrodéficitaire peuvent aussi compenser cette lacune. Écrire les formes mésomères des carbocations suivants :



3.14 Le moment dipolaire électrique de CH_3F est de $5,97 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ et celui de CHF_3 vaut $5,47 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$. Ces deux molécules sont supposées être des tétraèdres réguliers. On admet la formule de composition des moments dipolaires de liaison :

« La différence d'électronégativité entre deux atomes d'une molécule se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire de liaison et le moment dipolaire total de la molécule est la somme vectorielle de ces moments dipolaires de liaison. »

On propose également une formule empirique qui relie la fraction de charge élémentaire δ qui apparaît sur les atomes engagés dans une liaison à la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ (cette grandeur est positive) entre ces deux atomes :

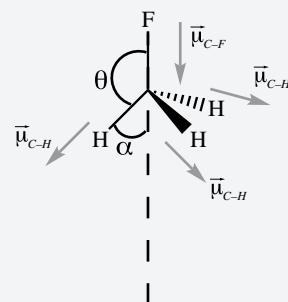
$$\delta = 0,16\Delta\chi + 0,035(\Delta\chi)^2$$

On donne :

Atome	H	F	C
Électronégativité	2,2	4,1	2,5

Les longueurs de liaison : $d_{\text{C-H}} = 109 \text{ pm}$; $d_{\text{C-F}} = 140 \text{ pm}$
La charge élémentaire $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Le moment dipolaire total est porté par l'élément de symétrie. Ici, il s'agit soit de la liaison C–H, soit de la liaison C–F. On travaillera donc sur la figure suivante :



- Montrer que dans le cadre du modèle proposé, les molécules de CH_3F et CHF_3 devraient posséder le même moment dipolaire.
- Calculer, à partir du modèle proposé, le moment dipolaire attendu pour CH_3F .
- Comment pourrait-on expliquer le désaccord observé ?

3.15 Pour évaluer le moment dipolaire d'une molécule organique, il faut faire l'hypothèse d'une constance du moment dipolaire de la liaison C–H :

$$\mu_{\text{H}} = \mu_{\text{C-H}} = 0,40 \text{ D}$$

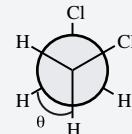
Par ailleurs, on pose :

- $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C-C}}$: Moment dipolaire de la liaison C–C ;
- $\mu_{\text{Cl}} = \mu_{\text{C-Cl}}$: Moment dipolaire de la liaison C–Cl.

- Le moment dipolaire d'une liaison C–C dépend de la géométrie autour de l'atome de carbone. Dans ces conditions, évaluer le moment dipolaire μ_{Me} du groupe méthyle à partir de la structure du méthane.
- Décrire, dans la philosophie de la question précédente, la géométrie du 2-méthylpropane à l'aide d'un schéma.

- c. La théorie prévoit un moment dipolaire nul pour le 2-méthylpropane alors qu'expérimentalement son moment dipolaire total vaut $\mu_1 = 0,13$ D. Proposer une explication à cette non concordance et donner une évaluation de l'angle α Me–C–Me.
- d. Le toluène (méthylbenzène) et le but-2-ène devraient être des molécules apolaires. Justifier cette affirmation.
- e. En fait, leurs moments dipolaires respectifs valent $\mu_2 = 0,40$ D et $\mu_3 = 0,36$ D. En déduire une valeur théorique du moment dipolaire de la liaison C_{tétragonal}–C_{trigonal}.
- f. Les pK_a de l'éthane, de l'éthène (éthylène) et de l'éthyne (acéthylène) valent respectivement 60, 45 et 26. Préciser comment évolue l'électronégativité de l'atome de carbone en fonction de sa géométrie. En déduire une explication de la polarité du bromure de cyanogène (Br–C ≡ N).
- g. Les moments dipolaires du chlorure de méthyle et du trichlorométhane (chloroforme) valent respectivement $\mu_3 = 1,87$ D et $\mu_4 = 1,01$ D.
- g.1. Exprimer μ_3 et μ_4 en fonction des moments dipolaires μ_H et μ_{Cl} des liaisons C–H et C–Cl et des angles α_i que celles-ci font entre elles.
- g.2. Indiquer dans le cas d'une géométrie tétraédrique régulière, les valeurs de μ_3 et μ_4 .
- g.3. En admettant que $\mu_H = 0,40$ D et $\mu_{Cl} = 1,57$ D, calculer les valeurs de α_i pour les deux molécules de la question.

- h. Le 1,2-dichloroéthane peut présenter diverses conformations plus ou moins stables. Alors que tous les angles de liaisons (α) sont constants et égaux à 109,47°, l'angle dièdre θ dépend de la conformation :



- h.1. Représenter en projection de Newman les conformères éclipsé, décalé gauche et anti de cette molécule en précisant lequel est le plus stable.
- h.2. Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule est la résultante des moments dipolaires des deux liaisons C–Cl ($\mu_{Cl} = 1,57$ D). Localiser ce moment dans l'espace et établir la relation donnant sa norme μ en fonction de μ_{Cl} et des angles α et θ .
- h.3. À une certaine température, le dichloroéthane existe à la fois sous la forme du conformère C₁ de plus grande stabilité, mais aussi sous celle du conformère gauche C₂. Déterminer la proportion relative de chaque conformère en admettant que le moment dipolaire moyen observé $\mu = 1,28$ D est tel que :

$$\mu^2 = \sum_i x_i \cdot \mu_i^2$$

où x_i est la fraction molaire, dans le mélange, du conformère i , de moment dipolaire μ_i .

3.1

Bonnes réponses : **a., c.**

b. Penser aussi aux doublets non liants localisés sur un seul atome.

3.2

Bonnes réponses : **a., b.**

c. Les espèces à liaisons localisées n'ont pas de formes mésomères.

e. Les charges formelles peuvent être aussi bien négatives que positives.

3.3

Bonnes réponses : **a., b., c., d.**

a. Penser à l'ion oxonium (H_3O^+).

e. Toutes les formes mésomères n'ont pas la même importance (voir paragraphe : espèces à liaisons délocalisées).

3.4

Bonnes réponses : **a., b., c.**

d. Le Debye équivaut à $3,336 \cdot 10^{-30}$ C.m.

e. Les doublets se répartissent autour d'un atome pour minimiser les répulsions inter-électroniques.

3.5

Bonne réponse : **d.**

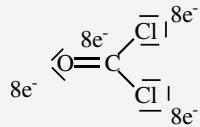
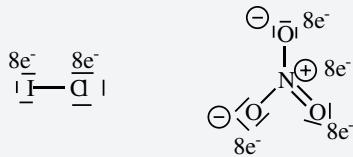
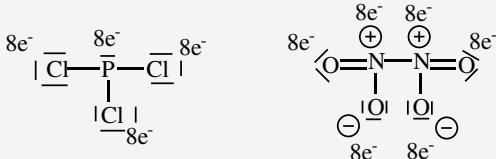
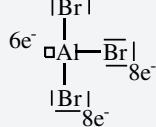
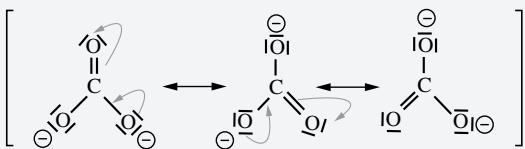
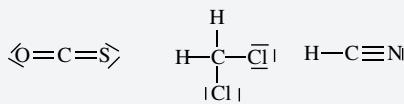
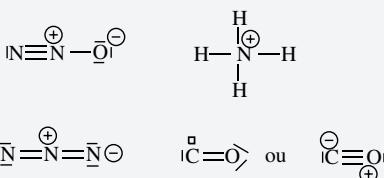
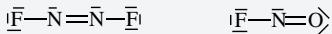
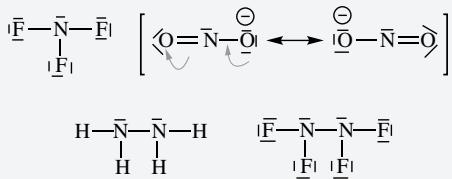
a. Les schémas de Lewis sont des représentations **planes** de la répartition des électrons autour des atomes.

b. Il faut qu'il y ait 6 atomes (ou groupes d'atomes) liés et pas seulement 6 liaisons (on pourrait avoir uniquement 3 atomes liés à l'atome central mais par des liaisons doubles : la géométrie serait triangulaire plane).

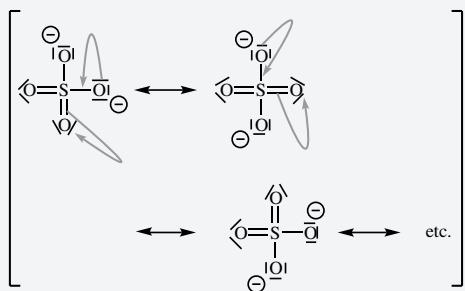
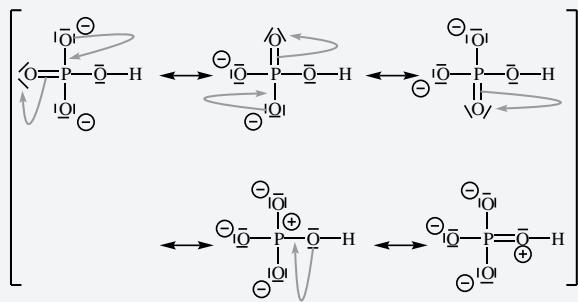
c. L'eau a une géométrie coudée.

e. Il s'agit d'une **bipyramide** triangulaire.

3.6

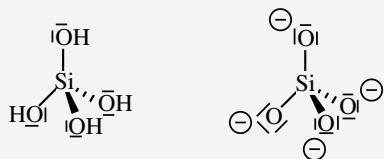


3.8



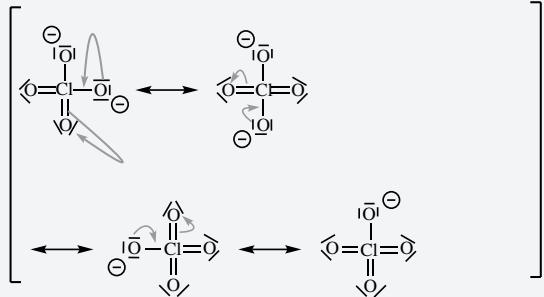
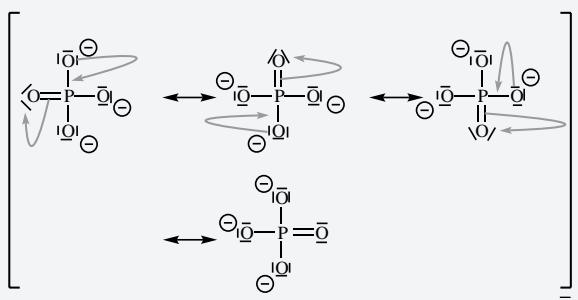
3.9

Les 4 liaisons autour de l'atome de silicium étant équivalentes, la géométrie est tétraédrique :



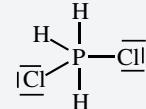
3.10

Les formes mésomères de l'ion sulfate sont présentées plus haut, nous ne les dessinerons pas à nouveau. Toutes les liaisons S–O étant équivalentes, la géométrie autour de l'atome de soufre est parfaitement tétraédrique. Il en va de même pour les ions phosphates (autour de l'atome de phosphore) et perchlorate (autour de l'atome de chlore) dont voici quelques formes mésomères :



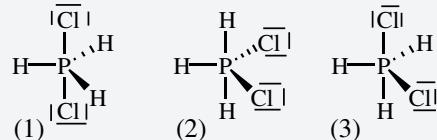
3.11

a. La structure de Lewis figure ci-dessous :



Autour du phosphore, la géométrie est du type AX_5 et dérive donc de la bipyramide à base triangle.

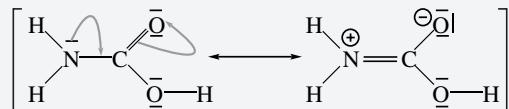
b. Voici les 3 isomères possibles :



c. Les moments dipolaires des liaisons ne s'annulent que sur l'isomère (1) qui est le plus symétrique.

3.12

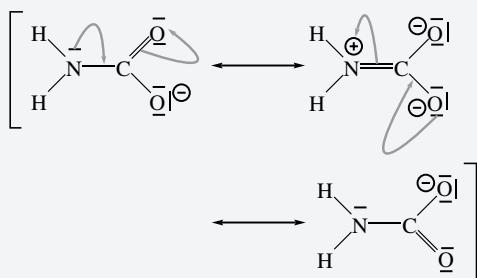
a. Voici les différentes formules limites de l'acide carbamique $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$ selon l'écriture de Lewis :



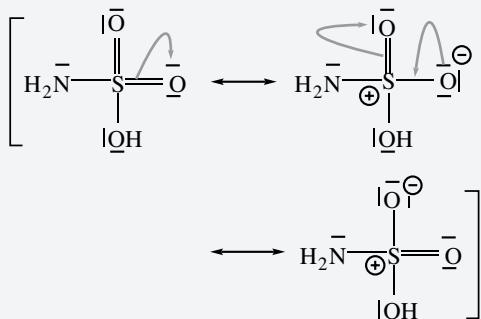
b. La forme de gauche est la plus probable car ne faisant pas apparaître de charge formelle.

c. C–OH plus longue que C=O. Une simple liaison « pure » est plus longue qu'une double liaison (même « partielle »), toute chose étant égale par ailleurs.

d. Voici les différentes formules limites demandées :

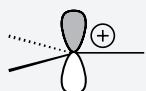


e. Le schéma de Lewis de l'acide sulfamique $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$ figure ci-dessous et illustre clairement pourquoi deux liaisons S-O sont de même longueur :



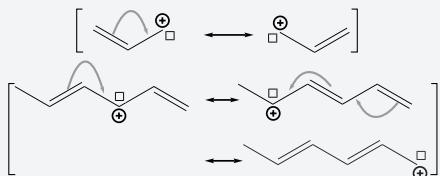
3.13

a. Au niveau du carbone, la géométrie est plane :

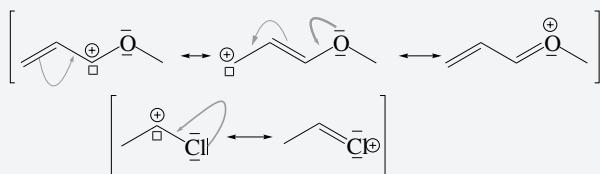


On y voit la forme de l'orbitale p vacante sur l'atome de carbone.

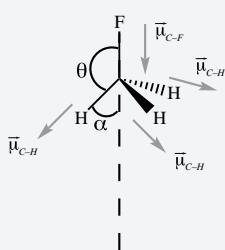
b. Les formes mésomères des carbocations figurent ci-dessous :



c. Les formes mésomères des carbocations figurent ci-dessous :



3.14



a. La projection des différents moments dipolaires sur l'axe de symétrie est détaillée ci-dessous.

• Pour CH_3F :

$$\mu_1 = \mu_{\text{CF}} + 3 \cdot \mu_{\text{CH}} \cdot \cos \alpha$$

$$\mu_1 = \mu_{\text{CF}} + 3 \cdot \mu_{\text{CH}} \cdot \cos (\pi - \theta)$$

$$\mu_1 = \mu_{\text{CF}} - 3 \cdot \mu_{\text{CH}} \cdot \cos \theta$$

L'angle θ est celui du tétraèdre et vaut $109,47^\circ$ ($109^\circ 28'$) et $\cos \theta = -\frac{1}{3}$. D'où :

$$\mu_1 = \mu_{\text{CF}} + \mu_{\text{CH}}$$

• Pour CHF_3 :

$$\mu_2 = \mu_{\text{CH}} + 3 \cdot \mu_{\text{CF}} \cdot \cos \alpha$$

$$\mu_2 = \mu_{\text{CH}} + 3 \cdot \mu_{\text{CF}} \cdot \cos (\pi - \theta)$$

$$\mu_2 = \mu_{\text{CH}} - 3 \cdot \mu_{\text{CF}} \cdot \cos \theta$$

Puis finalement :

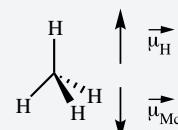
$$\mu_2 = \mu_{\text{CH}} + \mu_{\text{CF}} = \mu_1$$

b. En appliquant à notre cas la formule de l'énoncé, on trouve que μ_{CF} vaut $7,75 \cdot 10^{-30}$ C.m et μ_{CH} vaut $8,93 \cdot 10^{-31}$ C.m. Le moment dipolaire prévu vaut alors $\mu_1 = 8,64 \cdot 10^{-30}$ C.m au lieu des $5,97 \cdot 10^{-30}$ C.m mesurés.

c. Le désaccord vient du fait qu'il est impossible de calculer correctement la polarité de la liaison C-H par la formule fournie sans tenir compte de la nature des autres liaisons de l'atome de carbone.

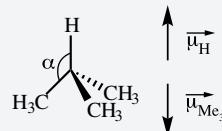
3.15

a. Le méthane est une molécule tétraédrique et, par conséquent, son moment dipolaire total est nul. Ceci signifie que la somme vectorielle de $\vec{\mu}_H$ et $\vec{\mu}_{Me}$ (vecteur moment dipolaire du méthyle $-CH_3$) doit être nulle :



On peut donc dire que $\mu_{Me} = 0,40$ D.

b. Le schéma suivant répond à la question :



c. Comme le cours précise que le moment polaire total est égal à la somme des moments dipolaires de chacune des liaisons de la molécule, on peut écrire :

$$\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_H + \vec{\mu}_{Me_3}$$

En projetant ces vecteurs sur l'axe qui porte la liaison C-H, on obtient la relation suivante :

$$\mu_1 = \mu_H - 3\mu_{Me} \times \cos(\pi - \alpha)$$

μ_1 étant algébrique (son signe donne le sens sur une direction orientée), on peut écrire :

$$\begin{aligned} \pm 0,13 &= 0,40 - 1,20 \cdot \cos(\pi - \alpha) \\ \iff \pm 0,13 &= 0,40 + 1,20 \cdot \cos \alpha \end{aligned}$$

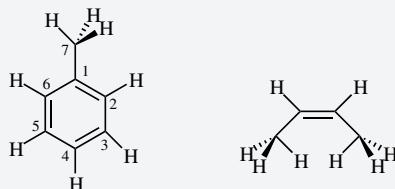
La résolution numérique fournit deux valeurs :

• $\alpha = 103^\circ$

• $\alpha = 116,11^\circ$

L'encombrement stérique des groupes méthyle conduit à une fermeture de l'angle α , on doit donc retenir la valeur $\alpha = 103^\circ$.

d. À partir de la figure suivante :



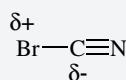
Sur le but-2-ène, on voit que (théoriquement) les 4 moments dipolaires ($\vec{\mu}_{Me}$ et $\vec{\mu}_H$) se compensent : leur somme vectorielle est nulle. Sur le toluène, les moments dipolaires des liaisons C₆-H et C₃-H se compensent et ainsi de suite pour toutes les autres liaisons.

e. Le moment dipolaire expérimental n'étant pas nul, cela suggère qu'il est dû aux types de liaison entre carbone (C-C et C=C). Le moment dipolaire du toluène étant porté par la liaison C₁-C₇ donne une évaluation du moment dipolaire d'une liaison C_{tétragonal}-C_{trigonal} et vaut donc 0,40 D.

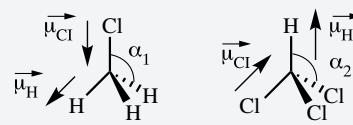
f. Les valeurs de pK_a fournies donnent une indication de la force de la base conjuguée. On voit donc que la base conjuguée de l'éthane est très forte (le carbone est peu électronégatif). Pour l'acétylène, la base est beaucoup moins forte ce qui signifie qu'elle aura moins tendance à capter un proton que la base conjuguée de l'éthane et ceci parce que le carbone (à géométrie linéaire digonale) est beaucoup plus électronégatif. Le classement qui suit donne l'évolution décroissante de l'électronégativité d'un atome de carbone en fonction de sa géométrie :



Dans le bromure de cyanogène, on a un carbone digonal (très électronégatif) relié à un atome d'azote (encore plus électronégatif) permettant de polariser la molécule comme l'indique le schéma suivant :



g. On peut répondre aux questions à l'aide des schémas suivants :



g.1. Pour CH₃Cl ($\vec{\mu}_4$ est porté par l'axe passant par C-Cl), on a :

$$\mu_4 = \mu_{Cl} + 3\mu_H \cdot \cos(\pi - \alpha_1) = \mu_{Cl} - 3\mu_H \cdot \cos(\alpha_1)$$

Pour CHCl₃ ($\vec{\mu}_5$ est porté par l'axe passant par C-H). on a :

$$\mu_5 = \mu_H + 3\mu_{Cl} \cdot \cos(\pi - \alpha_2) = \mu_H - 3\mu_{Cl} \cdot \cos(\alpha_2)$$

g.2. Dans une géométrie tétraédrique régulière, $\alpha_1 = \alpha_2 = 109,47^\circ$. Par conséquent, on a :

$$\mu_4 = \mu_5 = \mu_{Cl} + \mu_H = 1,97 \text{ D}$$

g.3. Pour CH₃Cl :

$$\mu_4 = \mu_{Cl} - 3\mu_H \cdot \cos(\alpha_1)$$

permet de calculer $\alpha_1 = 104,47^\circ$.

Pour CHCl₃ :

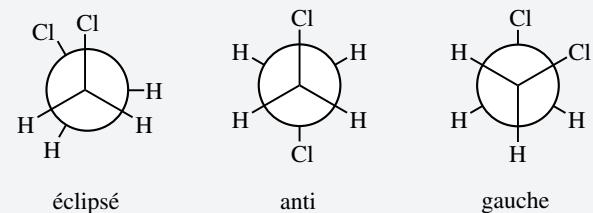
$$\mu_5 = \mu_H - 3\mu_{Cl} \cdot \cos(\alpha_2)$$

permet de trouver $\alpha_2 = 97,4^\circ$.

On voit que les atomes de chlore sont stériquement plus encombrants que les atomes d'hydrogène.

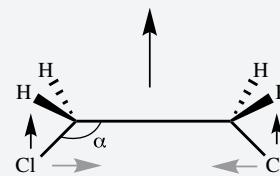
h. Concernant le dichloroéthane :

h.1. Voici les différentes conformations :



Le conformère anti est le plus stable : les atomes stériquement encombrants sont aussi éloignés que possible.

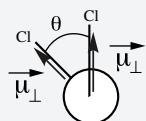
h.2. À l'aide du schéma suivant, illustrons la somme vectorielle à effectuer :



Les deux vecteurs bleus sont les contributions parallèles de $\vec{\mu}_{Cl}$ à la liaison C–C : on voit que la somme vectorielle est nulle. Les deux vecteurs noirs sont les contributions perpendiculaires à la liaison C–C : on les appelle $\vec{\mu}_\perp$. On voit que la somme vectorielle n'est pas forcément nulle. On a (en projection sur un axe de même direction que la grande flèche noire) :

$$\mu_\perp = \mu_{Cl} \cdot \sin(\alpha) = 1,48 \text{ D}$$

Mais les deux vecteurs $\vec{\mu}_\perp$ ne sont pas forcément dans le même plan. À l'aide du schéma suivant, nous allons pouvoir établir la relation qui lie μ et μ_\perp :



Le moment dipolaire total est porté par le plan bissecteur des deux plans contenant $\vec{\mu}_\perp$. On a donc :

$$\mu = 2 \mu_\perp \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \text{ soit :}$$

$$\mu = 2,96 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

h.3. Pour le conformère anti, il n'y a pas de moment dipolaire. Pour le conformère gauche ($\theta = 60^\circ$), on a $\mu = 2,56 \text{ D}$. Soit x_{anti} la fraction molaire du conformère anti et x_{gauche} celle du conformère gauche, on a :

$$x_{\text{anti}} + x_{\text{gauche}} = 1 \text{ et}$$

$$(x_{\text{gauche}} \times (2,56)^2) + (x_{\text{anti}} \times 0) = 1,28$$

On obtient : $x_{\text{anti}} = 80 \%$ et $x_{\text{gauche}} = 20 \%$. Il y a donc équilibre entre 20 % de conformère gauche et 80 % de conformère anti.

La cinétique du point de vue macroscopique

CHAPITRE

4

Plan

4.1	Vitesses en cinétique chimique	44
4.2	Facteurs influençant la vitesse de réaction	48
4.3	Lois de vitesse et cinétique formelle	53
4.4	Détermination expérimentale des ordres	59
	Tests et exercices	67
	Corrigés des exercices	73

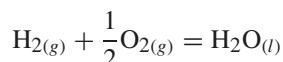
Introduction

L'étude d'une réaction chimique fait intervenir deux domaines de la chimie :

- la **thermodynamique chimique** explique si la réaction est possible compte tenu des caractéristiques du système ;
- la **cinétique chimique** s'intéresse à la vitesse de cette réaction, c'est-à-dire à l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits au cours du temps.

L'étude cinétique n'est envisageable que si la réaction est possible thermodynamiquement. Mais des réactions possibles thermodynamiquement peuvent avoir une vitesse très lente, voire infiniment lente, rendant toute étude cinétique impossible. On parle de **blocage cinétique**, car la réaction ne se fait pas pour des raisons cinétiques.

Par exemple, dans les conditions usuelles de température et de pression, la réaction du dihydrogène avec du dioxygène pour former de l'eau est thermodynamiquement favorable, mais infiniment lente en l'absence de catalyseur :



Ce chapitre présente des considérations de cinétique macroscopique, c'est-à-dire les notions qui touchent à la vitesse d'une réaction chimique et qui sont accessibles expérimentalement.

Prérequis

- Quantité de matière, concentration d'une espèce.
- Équation stoechiométrique, avancement d'une réaction.
- Dérivée, primitive, équation différentielle, analyse dimensionnelle.
- Notion de gaz parfait, équation d'état du gaz parfait.

Objectifs

- Connaître les concepts nécessaires à l'étude cinétique d'une réaction chimique.
- Connaître les différents facteurs cinétiques.
- Déduire de la loi de vitesse d'une réaction les concentrations des espèces.
- Connaître les méthodes expérimentales pour déterminer l'ordre d'une réaction.

4.1 Vitesses en cinétique chimique

4.1.1

Cadre de l'étude



Les réactions se déroulant à l'interface solide liquide ou solide gaz sont donc exclues car cela concerne la cinétique hétérogène.

Nous limitons l'étude à la **cinétique homogène**, c'est-à-dire que le système considéré n'est constitué que d'une phase **liquide** ou **gazeuse**.

Nous supposons en outre que le système est **fermé** et **uniforme** :

- **fermé** : il n'y a pas d'échange de matière avec le milieu extérieur ;
- **uniforme** : la valeur des grandeurs intensives du système est la même quel que soit le point considéré ; par exemple, la température T du système, la concentration molaire C d'une espèce, etc.

4.1.2

Vitesse de formation (ou de disparition) d'un constituant

Définition

On appelle **constituant physico-chimique** du système une espèce chimique dont l'état physique est précisé.

Soit un constituant A_k du système physico-chimique considéré présent à un instant donné t en une quantité de matière notée n_k dans un système de volume V .

Définitions

La **vitesse de formation** (ou vitesse d'apparition) du constituant A_k est définie par : $\frac{dn_k}{dt}$ et s'exprime usuellement en mol.L⁻¹.

La **vitesse volumique de formation** du constituant A_k est définie par : $\frac{1}{V(t)} \frac{dn_k}{dt}$ et s'exprime usuellement en mol.L⁻¹.s⁻¹ ou en mol.m⁻³.s⁻¹.

Si le volume du système est constant : $\frac{1}{V} \frac{dn_k}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{n_k}{V} \right) = \frac{d[A_k]}{dt}$ et la vitesse volumique de formation s'exprime directement en fonction de la concentration molaire.

Si le constituant A_k apparaît effectivement dans le système, sa quantité de matière augmente au cours du temps, donc sa vitesse de formation est positive. En revanche, si A_k disparaît du système, sa vitesse de formation est négative. On peut donc éventuellement définir une vitesse de disparition.

Définition



Les systèmes considérés ont en général un volume constant et on parle abusivement de « vitesse » pour désigner la « vitesse volumique », qui est alors la seule utilisée.

La **vitesse de disparition** d'un constituant A_k est l'opposée de sa vitesse de formation, soit $-\frac{d[A_k]}{dt}$ pour la vitesse volumique de disparition, si le volume du système est constant.

4.1.3 Vitesse de réaction

Équation et avancement d'une réaction chimique

Considérons un système comportant une seule réaction chimique globale.



Une réaction est **globale** si l'équation stœchiométrique traduit le bilan de matière observé macroscopiquement. Nous verrons au chapitre 5 que le bilan de matière macroscopique est très souvent le reflet de plusieurs réactions qui ont lieu à l'échelle microscopique... Le terme « global » sera souvent sous-entendu dans la suite de ce chapitre.

On associe à la réaction chimique une **équation stœchiométrique algébrique** :

$$0 = \sum_k v_k A_k, \text{ avec } v_k \text{ coefficient stœchiométrique algébrique du constituant } A_k$$

($v_k < 0$ si le constituant A_k est un réactif et $v_k > 0$ si le constituant A_k est un produit)

Exemple

L'équation stœchiométrique $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NO}_{2(g)}$ est écrite de façon équivalente $0 = -2\text{NO}_{(g)} - \text{O}_{2(g)} + 2\text{NO}_{2(g)}$.



Cette égalité provient de la définition de l'avancement de la réaction et est utilisée pour remplir un tableau d'avancement.

La quantité de matière d'un constituant à un instant t s'exprime en fonction de la quantité de matière initiale n_k^0 et de l'**avancement** ξ : $n_k(t) = n_k^0 + v_k \xi(t)$ avec v_k le coefficient stœchiométrique algébrique.

L'avancement d'une réaction chimique est propre à une équation stœchiométrique et il est indispensable d'associer une équation stœchiométrique à une réaction avant d'utiliser la notion d'avancement.

Si le volume du système est constant, on peut utiliser la notion d'**avancement volumique** noté ξ_V (ou aussi x) défini comme l'avancement rapporté au volume :

$$\xi_V = x = \frac{\xi}{V} \text{ usuellement exprimé en mol.L}^{-1}$$

Les concentrations molaires à un instant t s'expriment alors en fonction de la concentration initiale C_k^0 et de l'avancement volumique ξ_V : $C_k(t) = C_k^0 + v_k \xi_V(t)$ avec v_k le coefficient stœchiométrique algébrique.

L'avancement volumique peut permettre de remplir un tableau d'avancement volumique, c'est-à-dire dans lequel apparaissent les concentrations des constituants.

Vitesse d'une réaction chimique

Considérons une réaction chimique à laquelle on associe une équation stœchiométrique algébrique de la forme : $0 = \sum_k v_k A_k$.

Définitions

La **vitesse** de la réaction, notée usuellement v et exprimée en mol.s⁻¹ à un instant donné est :

$$v(t) = \frac{d\xi}{dt} \text{ avec } \xi(t) \text{ l'avancement de la réaction}$$

L'unité de temps peut aussi être la minute de symbole « min » ou plus rarement l'heure de symbole « h ».



Les vitesses volumiques de réaction seront alors bien souvent simplement appelées « vitesses de réaction » et notées v_1, v_2, v_3, \dots comme les vitesses non volumiques.

La **vitesse volumique** de la réaction, exprimée en mol.m⁻³.s⁻¹ ou mol.L⁻¹.s⁻¹ à un instant donné est la vitesse de la réaction rapportée au volume :

$$\frac{1}{V(t)} \frac{d\xi}{dt} \text{ avec } \xi(t) \text{ l'avancement de la réaction}$$

Si le volume est constant : $\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\xi}{V} \right) = \frac{d\xi_V}{dt}$ et la vitesse volumique de la réaction s'exprime directement en fonction de son avancement volumique.

En pratique, toutes les réactions considérées se déroulent à volume constant, ce qui justifie l'usage des vitesses volumiques plutôt que des vitesses.

Relations entre les vitesses pour une seule réaction

Considérons un système comportant une **unique** réaction chimique. Alors les quantités de matière des constituants A_k du système sont données par la relation :

$$n_k(t) = n_k^0 + v_k \xi(t)$$

En dérivant par rapport au temps, n_k^0 étant une constante, on obtient :

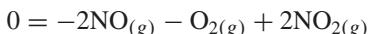
$$\frac{dn_k}{dt} = v_k \frac{d\xi}{dt} \implies \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_k} \frac{dn_k}{dt}$$

La vitesse de la réaction s'exprime en fonction de la vitesse de formation d'un constituant A_k et vice-versa :

$$v(t) = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_k} \frac{dn_k}{dt} \quad \text{ou} \quad \frac{dn_k}{dt} = v_k v(t)$$

Exemple

Considérons la réaction dont l'équation stœchiométrique associée est :



La vitesse de la réaction peut donc s'exprimer en fonction de chacune des vitesses de formation des constituants :

$$v(t) = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{NO}}}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{NO}_2}}{dt}$$

En divisant la relation précédente par le volume du système, supposé constant, nous avons une relation similaire entre la vitesse volumique de la réaction et les vitesses volumiques de formation des constituants :

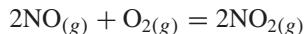
$$v(t) = \frac{d\xi_V}{dt} = \frac{1}{v_k} \frac{d[A_k]}{dt} \quad \text{ou} \quad \frac{d[A_k]}{dt} = v_k v(t)$$



En pratique, l'équation de la réaction ne sera jamais écrite sous forme algébrique, mais il faut alors penser à faire précéder d'un signe négatif les coefficients stœchiométriques des réactifs.

Exemple

Considérons la réaction dont l'équation stoechiométrique associée est :



La vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer en fonction de chacune des vitesses de formation des constituants (ou des vitesses de disparition puisque c'est la même chose au signe près) :

$$v(t) = \frac{d\xi_V}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

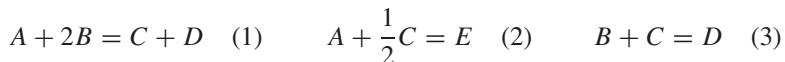
Relations entre les vitesses dans le cas de plusieurs réactions

La proportionnalité entre vitesse d'une réaction et vitesse de formation d'un constituant n'est valable que dans le cas d'une unique réaction.

Si le système est siège de **plusieurs** réactions, il faut tenir compte de la contribution de chacune des réactions à la variation de la concentration d'un constituant. Il faut donc considérer que le constituant est *a priori* formé ou consommé par plusieurs réactions.

Exemple

Considérons un système dans lequel se déroulent les trois réactions dont les équations stoechiométriques sont les suivantes :



Notons $\xi_{V,1}$, $\xi_{V,2}$ et $\xi_{V,3}$ les avancements volumiques respectifs des réactions et v_1 , v_2 et v_3 leurs vitesses volumiques.

Le constituant A est consommé par les réactions (1) et (2) avec à chaque fois un coefficient stoechiométrique algébrique égal à (-1) donc sa vitesse volumique de formation est :

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_2 = -1 \frac{d\xi_{V,1}}{dt} - 1 \frac{d\xi_{V,2}}{dt} \text{ soit } \frac{d[A]}{dt} = -v_1 - v_2$$

De la même façon, on exprime directement les vitesses volumiques de formation des espèces B , C , D et E :

$$\frac{d[B]}{dt} = -2v_1 - v_3 ; \frac{d[C]}{dt} = v_1 - \frac{1}{2}v_2 - v_3 ; \frac{d[D]}{dt} = v_1 + v_3 ; \frac{d[E]}{dt} = v_2$$



La vitesse volumique de formation de E est proportionnelle (et même égale car le coefficient stoechiométrique vaut 1) à la vitesse volumique de la réaction (2) car elle est la seule réaction qui contribue à modifier sa concentration.

4.2 Facteurs influençant la vitesse de réaction

4.2.1 Influence des concentrations

Loi de vitesse

Soit un système siège d'une réaction chimique à laquelle on associe une équation stœchiométrique.

Définition

La loi de vitesse de la réaction est l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des constituants A_k , qui dépendent a priori du temps : $v(t) = f([A_1]_{(t)}, [A_2]_{(t)}, \dots, [A_k]_{(t)}, \dots)$

La loi de vitesse de la réaction est déterminée **expérimentalement** par l'étude de l'influence des concentrations sur la vitesse volumique d'une réaction chimique.

L'expression obtenue fait souvent intervenir des coefficients positifs k, k', \dots qui ne dépendent pas du temps.

Toutes les concentrations des constituants du système physico-chimique sont susceptibles d'influencer la vitesse d'une réaction chimique, et pas seulement celles des réactifs ou les produits de la réaction chimique. Pour autant, ce sont le plus souvent les réactifs de la réaction qui interviennent dans la loi de vitesse.



Si le constituant accélère la réaction, et n'est ni un réactif ni un produit, on parle de **catalyseur** de la réaction. Inversement, si un constituant ralentit la réaction, et n'est ni un réactif, ni un produit, on parle d'**inhibiteur** de la réaction.

Exemple

On procède à l'étude expérimentale en phase gaz à $T = 700$ K de la réaction d'équation stœchiométrique : $H_{2(g)} + Br_{2(g)} = 2HBr_{(g)}$

On établit expérimentalement que la vitesse volumique vérifie la loi de vitesse suivante :

$$v(t) = \frac{k[H_2]_{(t)}[Br_2]_{(t)}^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]_{(t)}}{[Br_2]_{(t)}}} \text{ notée plus simplement } v = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

La vitesse de la réaction dépend dans cet exemple des concentrations des réactifs et des produits.



Si la concentration en bromure d'hydrogène (HBr) augmente, la vitesse de la réaction diminue. C'est le produit même de la réaction qui en diminue la vitesse. On parle dans ce cas d'auto-inhibition.

Notion d'ordre d'une réaction

Les lois de vitesse peuvent être assez complexes, mais il existe des cas relativement simples : les cas où la réaction admet un ordre.

Définition

Une réaction chimique associée à une équation stoechiométrique **admet un ordre** si la loi de vitesse s'écrit sous la forme :

$$v = k_{(T)} \prod_k [A_k]^{\alpha_k}$$

avec v la vitesse volumique de la réaction considérée à l'instant t ,

avec $[A_k]$ la concentration d'un constituant A_k à l'instant t ,

avec α_k un réel positif sans dimension pas forcément entier,

et avec $k_{(T)}$ un coefficient positif qui ne dépend que de la température.

Alors, on appelle :

- le coefficient α_k l'**ordre partiel** de la réaction par rapport au constituant A_k ,
- la somme des ordres partiels $\alpha = \sum_k \alpha_k$ l'**ordre (global)** de la réaction,
- et le coefficient $k_{(T)}$ la **constante de vitesse** ou **constante cinétique** de la réaction.



L'appellation de constante de vitesse est d'usage, même si c'est peu judicieux pour une grandeur qui varie en fonction de la température... Cette appellation sera peut-être un jour remplacée par le terme de coefficient de vitesse, mais ce n'est pas encore le cas.

Les ordres partiels par rapport à un constituant, lorsqu'ils existent, sont souvent entiers ou demi-entiers et n'ont *a priori* aucune raison d'être égaux aux coefficients stoechiométriques, même si c'est parfois le cas.

La dimension de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction et s'exprime usuellement en $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-\alpha} \cdot \text{s}^{-1}$, unité que l'on retrouve par analyse dimensionnelle dans chaque cas.

Exemple 1

Pour la réaction de iodation de la propanone en solution aqueuse, dont l'équation est : $\text{CH}_3\text{COCH}_3(aq) + \text{I}_2(aq) \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I}(aq) + \text{H}^+(aq) + \text{I}^-(aq)$, l'expérience montre une loi de vitesse de la forme $v = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+]$.

La réaction suit donc une cinétique d'ordre global 2 et les ordres partiels sont 0 par rapport au diiode, bien que ce soit un réactif, 1 par rapport à la propanone, et 1 par rapport au proton, bien que ce ne soit pas un réactif, mais un produit.

Notons C le symbole dimensionnel d'une concentration molaire, N celui d'une quantité de matière, T celui d'un temps, et V celui d'un volume.

$$v = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+] \implies [v] = [k]C^2 \implies N \cdot V^{-1} \cdot T^{-1} = [k](N \cdot V^{-1})^2$$

$$\implies N \cdot V^{-1} \cdot T^{-1} = [k]N^2 \cdot V^{-2} \implies [k] = V \cdot N^{-1} \cdot T^{-1} \implies \text{L'unité adaptée est : L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exemple 2

Soit la réaction d'équation : $\text{CH}_4(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(g) + \text{HCl}(g)$

L'étude expérimentale indique une loi de vitesse de la forme $v = k'[\text{CH}_4][\text{Cl}_2]^{1/2}$. Autrement dit, la réaction présente un ordre partiel 1 par rapport au méthane CH_4 et un ordre partiel 1/2 par rapport au dichlore Cl_2 , soit un ordre global 3/2.

Exemple 3

Parfois, une réaction qui n'admet pas d'ordre au cours du temps – on parle d'**ordre courant**, peut néanmoins admettre un **ordre initial**, c'est-à-dire un ordre lorsque la réaction est peu avancée.

Ainsi, pour la réaction d'équation $\text{H}_2(g) + \text{Br}_2(g) = 2\text{HBr}(g)$.

La loi de vitesse : $v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'\frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$ indique que la réaction *n'a pas d'ordre*.

Néanmoins, si la réaction est peu avancée, il y a très peu de produit formé et la concentration en HBr est très faible devant celle en Br_2 : $[\text{HBr}] \ll [\text{Br}_2]$. On en

déduit $1 + k'\frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]} \approx 1$ et au début de la réaction, la loi de vitesse s'écrit

$v_0 = [\text{H}_2]_0[\text{Br}_2]_0^{1/2}$, avec la vitesse initiale v_0 de la réaction et les concentrations initiales des constituants. On peut alors constater expérimentalement que la réaction admet un ordre global initial 3/2, même si elle n'admet pas d'ordre courant.

4.2.2 Influence de la température – Loi expérimentale d'Arrhenius

L'expérience montre avant tout que la plupart des réactions chimiques sont **accélérées** par une **augmentation de température** du système. C'est assez intuitif au sens où une température plus élevée correspond à une agitation thermique plus importante, donc à plus de chocs entre les molécules.

Pour certaines réactions, l'étude expérimentale montre que la loi d'Arrhenius est vérifiée. Svante August Arrhenius (1859-1927) était un chimiste suédois.



Arrhenius a obtenu le prix Nobel de chimie en 1903 pour ses travaux sur les solutions.

Loi d'Arrhenius

Une réaction associée à une équation stœchiométrique **admettant un ordre** suit la **loi expérimentale d'Arrhenius** si sa constante de vitesse k dépend de la température suivant :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

avec A une constante positive appelé **facteur préexponentiel**,

avec E_a une constante (presque toujours positive) appelée **énergie d'activation**,

avec T la température absolue exprimée en kelvin (K),

avec R la constante des gaz parfaits qui vaut environ $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

(A a la même dimension que k et E_a s'exprime en J.mol^{-1})

Une réaction chimique qui n'a pas d'ordre ne peut pas vérifier la loi d'Arrhenius puisqu'on ne peut pas définir une constante de vitesse pour une réaction qui n'a pas d'ordre !

Le facteur préexponentiel A et l'énergie d'activation E_a sont caractéristiques de la réaction.

La relation d'Arrhenius peut s'écrire sous forme logarithmique : $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

ou sous forme différentielle obtenue par dérivation : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

Une réaction chimique qui admet un ordre ne vérifie pas forcément la loi d'Arrhenius ! Néanmoins, en limitant l'étendue du domaine de température considéré, la loi expérimentale peut être souvent vérifiée.

Si l'énergie d'activation est positive, ce qui est presque toujours le cas, la constante de vitesse augmente avec la température (donc la vitesse de la réaction aussi).

Exemples



On peut remarquer les ordres de grandeurs importants pour les facteurs préexponentiels et les énergies d'activation. Ces dernières valent de quelques dizaines à quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La réaction d'ordre 1 d'équation : $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ suit la loi d'Arrhenius et on obtient les valeurs des paramètres d'Arrhenius : $A = 4,9 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ et $E_a = 103 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La réaction d'ordre 2 d'équation $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{CH}_3\text{I} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{I}^-$ suit la loi d'Arrhenius et on obtient les valeurs des paramètres d'Arrhenius : $A = 2,4 \cdot 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et $E_a = 82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Méthode 1 Détermination des valeurs des paramètres d'Arrhenius

On donne des valeurs de la constante de vitesse pour une réaction (qui donc admet un ordre) en fonction de différentes températures. Il s'agit de montrer que la réaction vérifie la loi d'Arrhenius, et d'en déduire les valeurs de l'énergie d'activation ainsi que du facteur préexponentiel.

1. Effectuez l'hypothèse que la réaction suit la loi d'Arrhenius.

Alors sa constante de vitesse k s'exprime par la relation d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \iff \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

2. Calculez les valeurs de $\ln k$ et $1/T$ à partir des données.

3. Effectuez une régression linéaire à la calculatrice sur la fonction $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$.



La régression linéaire à la calculatrice peut éventuellement être remplacée par une représentation graphique à la main sur une feuille, mais cela prend plus de temps.

4. Regardez la valeur du coefficient de corrélation R :

- Si $|R|$ est très différent de 1, alors les points ne sont pas alignés suivant une droite moyenne, ce qui prouve que la réaction ne suit pas la loi d'Arrhenius.
- Si $|R|$ est proche de 1 (en gros $\geq 0,98$), alors les points sont alignés suivant une droite moyenne, ce qui prouve que la réaction suit la loi d'Arrhenius.

5. Si l'hypothèse que la réaction suit la loi d'Arrhenius est validée, alors :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

– l'ordonnée à l'origine de la droite moyenne est égale à $\ln A$,

– et la pente de la droite moyenne est égale à $\left(-\frac{E_a}{R} \right)$,

ce qui permet d'en déduire les valeurs des paramètres d'Arrhenius (E_a et A).

Exemple d'application

On considère une réaction de décomposition de l'éthanal entre 700 K et 1 000 K, décrite par l'équation stœchiométrique : $\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)} = \text{CH}_4_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$

Expérimentalement, on obtient la loi de vitesse suivante : $v = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2$

La réaction est donc d'ordre 2. L'évaluation de la constante de vitesse pour différentes températures conduit aux résultats suivants :

T (K)	700	790	840	940	1 000
k (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	0,011	0,343	2,17	20,0	145

Si la température est exprimée en °C dans les données, il faut penser à la convertir en K, car il s'agit de la température absolue dans la relation d'Arrhenius ! On rappelle la conversion : $(T \text{ en } ^\circ\text{C} + 273) \Leftrightarrow (T \text{ en K})$.

Solution

Étape 1 : Supposons que la réaction suit la loi d'Arrhenius entre 700 K et 1000 K. Alors :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}.$$

Étape 2 : Les valeurs sont reportées dans le tableau suivant :

$1/T$ (K ⁻¹)	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
$\ln k$ (k en L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	-4,51	-1,07	0,775	3,00	4,97

Étape 3 : Une régression linéaire conduit à une droite moyenne d'équation :

$$\ln k = 26,1 - 21,4 \cdot 10^3 \times \frac{1}{T}$$

avec un coefficient de corrélation R tel que $R^2 \approx 0,995$.

Étape 4 : La valeur de $|R|$ est proche de 1, donc les points sont alignés suivant une droite moyenne, ce qui prouve que la réaction suit la loi d'Arrhenius.

Étape 5 : L'ordonnée à l'origine vaut :

$$\ln A = 26,1 \implies A = e^{26,1} \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ L.mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

La pente de la droite vaut :

$$-\frac{E_a}{R} = -21,4 \cdot 10^3 \text{ K}$$

$$\implies E_a = 21,4 \cdot 10^3 \times 8,314 = 178 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} = 178 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4.2.3 Catalyse

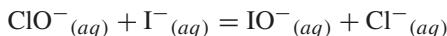
Définitions

Un **catalyseur** est par définition un constituant du système physico-chimique qui accélère une réaction chimique (thermodynamiquement possible) sans figurer dans l'équation bilan de la réaction. L'augmentation de vitesse par un catalyseur est appelée **catalyse**.

Le catalyseur accélère la réaction, donc la concentration en catalyseur apparaît en principe dans la loi de vitesse obtenue expérimentalement. Si elle n'apparaît pas, c'est que l'influence de la concentration en catalyseur n'a pas été étudiée en détails.

Exemple

Considérons la réaction en solution aqueuse basique dont l'équation est :



La loi de vitesse est : $v = k[\text{ClO}^-][\text{I}^-][\text{H}^+]$

Les ions $\text{H}^+(aq)$ ont ainsi un rôle catalytique, car la vitesse est proportionnelle à leur concentration, alors qu'ils n'apparaissent pas dans le bilan de matière de la réaction.

4.3 Lois de vitesse et cinétique formelle

Cette partie vise à établir la façon dont varient les concentrations des espèces présentes en supposant connues les réactions qui ont lieu dans le milieu.

4.3.1 Cas d'une seule réaction globale

Dans les cas où le système comporte une unique réaction globale, nous considérons les cas les plus simples où la réaction est d'ordre global 1, 2 ou 0 (plus rare), et où seules les concentrations des réactifs interviennent dans l'expression des lois de vitesse.

Réaction d'ordre 1

Soit une réaction chimique à laquelle est associée l'équation stoechiométrique suivante : $aA + bB + \dots = \text{produits}$, avec a, b, \dots les coefficients stoechiométriques des réactifs A, B, \dots

Considérons que la réaction présente un **ordre global 1**, avec un ordre partiel 1 par rapport au réactif A supposé limitant, et un ordre partiel 0 par rapport à tous les autres constituants du système. Autrement dit, la loi de vitesse de la réaction s'écrit : $v = k[A]$. La vitesse volumique de la réaction s'exprime aussi en fonction de la vitesse volumique de disparition du réactif A : $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$.

$$\implies v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \implies \frac{d[A]}{dt} + ak[A] = 0$$



Il est possible de résoudre cette équation différentielle par une méthode qui est aussi utilisée en physique : expression générale de la solution puis utilisation de la condition initiale.

La concentration $[A]$ est donc solution d'une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants.

En chimie, l'usage est souvent d'utiliser la méthode de **séparation des variables** : il s'agit de séparer les variables $[A]$ et t de part et d'autre de l'égalité, puis d'intégrer chaque membre entre l'instant initial $t = 0$ et un instant t quelconque :

$$\frac{d[A]}{dt} + ak[A] = 0 \implies \frac{d[A]}{[A]} = -ak dt \implies \int_{t=0}^t \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t=0}^t (-ak) dt$$

$$\implies [\ln [A]]_{t=0}^t = -ak [t]_{t=0}^t$$

Soit en notant $[A]_0$ la concentration initiale et $[A]$ la concentration à l'instant t :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -akt \quad \text{ou} \quad [A] = [A]_0 \exp(-akt)$$

La concentration en A diminue donc exponentiellement jusqu'à tendre vers zéro, ce qui est logique car c'est le réactif limitant.

C'est seulement si le coefficient stœchiométrique noté a est égal à 1 dans l'équation stœchiométrique que le temps de demi réaction a pour expression $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.



Les réactions de désintégration nucléaire sont d'ordre 1 par rapport au noyau qui se désintègre, et le temps de demi réaction est pour ces réactions appelé temps de demi vie d'un élément radioactif, comme vous l'avez vu l'an dernier.

Définition

Pour toute réaction, on appelle **temps de demi réaction** et on note $\tau_{1/2}$ le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommée : $[A]_{(t=\tau_{1/2})} = \frac{[A]_0}{2}$.

Dans ce cas : $[A]_{(t=\tau_{1/2})} = \frac{[A]_0}{2} \implies \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \exp(-akt_{1/2}) \implies \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$

Le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale pour un ordre 1.

Réaction d'ordre 2, ordre partiel 2 par rapport à un réactif

Soit une réaction chimique à laquelle est associée l'équation stœchiométrique suivante : $aA + bB + \dots = \text{produits}$, avec a, b, \dots les coefficients stœchiométriques des réactifs A, B, \dots

Considérons que la réaction présente un **ordre global 2**, avec un ordre partiel 2 par rapport au réactif A supposé limitant, et un ordre partiel 0 par rapport à tous les autres constituants du système. Alors, la loi de vitesse s'écrit : $v = k[A]^2$.

La vitesse volumique de la réaction s'exprime aussi en fonction de la vitesse volumique de disparition de A : $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$.

$$\implies v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \implies \frac{d[A]}{dt} + ak[A]^2 = 0$$

La concentration $[A]$ est donc solution d'une équation différentielle *non* linéaire, qui peut être intégrée par la méthode de séparation des variables.

$$\frac{d[A]}{dt} + ak[A]^2 = 0 \implies -\frac{d[A]}{[A]^2} = ak dt \implies \int_{t=0}^t \left(-\frac{1}{[A]^2} \right) d[A] = \int_{t=0}^t ak dt$$

$$\implies \left[\frac{1}{[A]} \right]_{t=0}^t = ak [t]_{t=0}^t \implies \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt \implies \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$$



On dit aussi qu'il s'agit d'une équation différentielle à variables séparables.

La fonction $1/[A]$ est une fonction affine du temps.

$$\text{Et } [A]_{(t=\tau_{1/2})} = \frac{[A]_0}{2} \implies \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + ak\tau_{1/2} \implies \tau_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

Le temps de demi réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale en réactif limitant pour cet ordre 2.

Réaction d'ordre 2, ordres partiels 1 et 1 par rapport à deux réactifs

Soit une réaction chimique à laquelle est associée l'équation stœchiométrique suivante : $aA + bB + \dots = \text{produits}$, avec a, b, \dots les coefficients stœchiométriques des réactifs A, B, \dots

Considérons que la réaction présente un **ordre global 2**, avec un ordre partiel 1 par rapport au réactif A , un ordre partiel 1 par rapport au réactif B , et un ordre partiel 0 par rapport à tous les autres constituants du système. Supposons de plus que A et B sont initialement dans les **proportions stœchiométriques** : $\frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b}$.

Alors, la loi de vitesse s'écrit : $v = k[A][B]$. A et B sont initialement dans les proportions stœchiométriques de la réaction. Comme ils sont consommés dans les proportions stœchiométriques, ils restent à tout instant dans les proportions stœchiométriques :

$$\frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b}. \text{ On déduit : } v = k \frac{b}{a} [A]^2.$$

La vitesse volumique de la réaction s'exprime aussi en fonction de la vitesse volumique de disparition de A : $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$.

$$\implies v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \frac{b}{a} [A]^2 \implies \frac{d[A]}{dt} + bk[A]^2 = 0$$

Nous sommes ramenés au cas précédent, du point de vue mathématique :

$$\implies \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + bkt \quad \text{et} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{bk[A]_0}$$

Réaction d'ordre 0

Soit une réaction chimique à laquelle est associée l'équation stœchiométrique suivante : $aA + bB + \dots = \text{produits}$, avec a, b, \dots les coefficients stœchiométriques des réactifs A, B, \dots

Considérons que la réaction présente un **ordre global 0**, donc un ordre partiel 0 par rapport à tous les constituants du système et supposons que A est le réactif limitant. Autrement dit, la loi de vitesse s'écrit : $v = k$.

La vitesse volumique de la réaction s'exprime aussi en fonction de la vitesse volumique de disparition de A : $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \implies v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$

$$\implies d[A] = -akdt \implies \int_{t=0}^t 1 d[A] = -ak \int_{t=0}^t 1 dt \implies [A] = [A]_0 - akt$$

La concentration en réactif A est une fonction affine du temps.

$$\text{Et } [A]_{(t=\tau_{1/2})} = \frac{[A]_0}{2} \implies \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - akt_{1/2} \implies \tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

Si A et B ne sont pas initialement dans les proportions stœchiométriques, la résolution de l'équation différentielle est beaucoup plus délicate et ce cas ne sera pas considéré.



Si nécessaire, la concentration de $[B]$ peut se déduire de l'égalité :

$$\frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b}.$$



La vitesse est constante puisqu'elle ne dépend pas des concentrations des constituants !

Le temps de demi réaction est proportionnel à la concentration initiale en réactif limitant pour un ordre 0.

4.3.2 Cas de deux réactions globales

Nous allons traiter des exemples relativement simples faisant intervenir deux réactions globales non indépendantes.

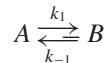
Réactions inverses (ou opposées)



Par exemple, une réaction d'estérification n'est pas totale et est limitée par la réaction inverse d'hydrolyse de l'ester.

Une réaction chimique peut être **renversible** : dans ce cas, la réaction inverse de formation des réactifs à partir des produits, est possible. L'état final de l'évolution d'un système est alors un état d'**équilibre chimique** où coexistent réactifs et produits de la réaction. On dit aussi que la réaction directe est **limitée** par la réaction inverse (ou réaction opposée).

Considérons par exemple une réaction renversible d'équation :



Elle peut en fait être considérée comme la réaction directe (1) d'équation $A \rightarrow B$ couplée avec la réaction inverse (-1) d'équation $B \rightarrow A$.

On suppose que les réactions (1) et (-1) sont d'ordre 1 par rapport au réactif, soit $v_1 = k_1[A]$, avec k_1 constante de vitesse de la réaction directe et $v_{-1} = k_{-1}[B]$, avec k_{-1} constante de vitesse de la réaction inverse. On suppose aussi que la concentration initiale en B est nulle.

Exprimons la vitesse volumique de formation de B en fonction des vitesses des réactions : $\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = v_1 - v_{-1} \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$

C'est une équation différentielle que l'on peut intégrer en utilisant l'avancement volumique x de la réaction 1 à un instant t pour exprimer les concentrations :

$$[A] = [A]_0 - x \text{ et } [B] = [B]_0 + x = x$$

On en déduit :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) - k_{-1}x \Rightarrow \frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1[A]_0$$

Pour un temps infini, on atteint un état d'équilibre, pour lequel les concentrations et l'avancement volumique ne varient plus. L'avancement volumique atteint donc une valeur d'équilibre x_{eq} telle que :

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=+\infty} = 0 = k_1([A]_0 - x_{eq}) - k_{-1}x_{eq} \Rightarrow x_{eq} = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_{-1}}.$$

Comme pour tout équilibre chimique, on peut définir une constante d'équilibre K° telle que

$$K^\circ = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{[B]_0 + x_{eq}}{[A]_0 - x_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \Rightarrow K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}}$$



Les vitesses de formation de A et de B sont opposées car B est formé à la même vitesse que A est consommé !



L'écriture d'une constante d'équilibre a été abordée en TS et sera revue au chapitre 14.

On a établi : $\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) - k_{-1}x$ et $0 = k_1([A]_0 - x_{\text{éq}}) - k_{-1}x_{\text{éq}}$

En soustrayant la deuxième équation à la première, on obtient une équation à variables séparables : $\frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_{-1})(x - x_{\text{éq}}) \implies \frac{dx}{x_{\text{éq}} - x} = (k_1 + k_{-1})dt$

$$\implies \int_{t=0}^t \frac{dx}{x_{\text{éq}} - x} = \int_{t=0}^t (k_1 + k_{-1})dt \implies \ln \left(\frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{éq}} - x} \right) = (k_1 + k_{-1})t$$

On peut déduire les expressions des concentrations de A et B à partir de celle de l'avancement volumique x : $[A] = [A]_0 - x$ et $[B] = x$.

À l'équilibre, les concentrations ne varient plus donc les vitesses de formation des constituants sont nulles : $\frac{d[B]}{dt} \Big|_{\text{éq}} = \frac{d[A]}{dt} \Big|_{\text{éq}} = 0 = v_1 - v_{-1} \implies v_1 = v_{-1}$.

Les réactions opposées se font à même vitesse. Et $v_1 = v_{-1} \implies k_1[A]_{\text{éq}} = k_{-1}[B]_{\text{éq}}$

$$\text{On retrouve ainsi la constante d'équilibre : } K^\circ = \frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

L'état d'équilibre obtenu est un état d'**équilibre dynamique**, au sens où les deux réactions se font à la même vitesse : leurs effets se compensent et la composition du système ne change plus.

Réactions parallèles

Deux réactions sont parallèles si elles ont chacune au moins un réactif en commun. Prenons l'exemple de deux réactions parallèles notées (1) et (2) auxquelles sont associées les équations stœchiométriques suivantes :

$A \rightarrow B$ de loi de vitesse : $v_1 = k_1[A]$, avec k_1 constante de vitesse

$A \rightarrow C$ de loi de vitesse : $v_2 = k_2[A]$, avec k_2 constante de vitesse

Considérons aussi qu'initialement n'est présent que le réactif A à la concentration initiale $[A]_0$.

Exprimons la vitesse volumique de formation de A :

$$\frac{d[A]}{dt} = -v_1 - v_2 = -(k_1 + k_2)[A] \implies \frac{d[A]}{dt} + (k_1 + k_2)[A] = 0$$

C'est une équation à variables séparables :

$$\implies \frac{d[A]}{[A]} = -(k_1 + k_2)dt \implies \int_{t=0}^t \frac{d[A]}{[A]} = -(k_1 + k_2) \int_{t=0}^t dt \implies \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -(k_1 + k_2)t \implies [A] = [A]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

 L'évolution de la concentration en A est similaire au cas d'une réaction d'ordre 1, mais c'est la somme des constantes de vitesse qui intervient car A est consommé par les deux réactions en parallèle.

Exprimons la vitesse volumique de formation de B :

$$\frac{d[B]}{dt} = v_1 = k_1[A] = k_1[A]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

$$\implies \frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

$$\implies \int_{t=0}^t \frac{d[B]}{dt} dt = k_1[A]_0 \int_{t=0}^t \exp[-(k_1 + k_2)t] dt$$

$$\implies [B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - \exp[-(k_1 + k_2)t])$$

On déduit pour C une expression analogue car le problème est le même que pour B en

inversant les indices 1 et 2 : $[C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - \exp[-(k_1 + k_2)t])$

À tout instant, $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$. Donc le produit majoritaire à tout instant est celui qui est formé par la réaction qui a la plus grande constante de vitesse, comme on pouvait le prévoir intuitivement.

Réactions successives (ou consécutives)

Deux réactions sont successives si l'un des produits de la première est consommé par la seconde. Prenons l'exemple de deux réactions successives notées 1 et 2 auxquelles sont associées les équations stœchiométriques suivantes :

$A \rightarrow B$ de loi de vitesse : $v_1 = k_1[A]$, avec k_1 constante de vitesse

$B \rightarrow C$ de loi de vitesse : $v_2 = k_2[B]$, avec k_2 constante de vitesse

Considérons aussi qu'initialement n'est présent que le réactif A à la concentration initiale $[A]_0$.

Exprimons la vitesse volumique de formation de A :

$$\frac{d[A]}{dt} = -v_1 = -k_1[A] \implies \frac{d[A]}{dt} + k_1[A] = 0 \implies [A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

Exprimons la vitesse volumique de formation de B :

$$\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B] \implies \frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t)$$

Cette équation n'est pas à variables séparables. La solution de cette équation différentielle s'écrit comme la somme d'une solution de l'équation sans second membre et d'une solution particulière de l'équation avec second membre.

Considérons d'abord l'équation sans second membre : $\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = 0$.

La solution générale de cette équation s'écrit $K \exp(-k_2 t)$, avec K une constante à déterminer ensuite avec les conditions initiales.

Cherchons une solution particulière de l'équation $\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t)$ sous la forme du second membre, c'est-à-dire sous la forme $P \exp(-k_1 t)$, avec P une

constante à déterminer. $P \exp(-k_1 t)$ est solution de l'équation différentielle, donc elle vérifie l'équation : $\frac{d}{dt}[P \exp(-k_1 t)] + k_2 P \exp(-k_1 t) = k_1 [A]_0 \exp(-k_1 t)$

$$\implies -k_1 P \exp(-k_1 t) + k_2 P \exp(-k_1 t) = k_1 [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

$$\implies (P(k_2 - k_1) - k_1 [A]_0) \exp(-k_1 t) = 0 \implies P(k_2 - k_1) - k_1 [A]_0 = 0$$

(car $\exp(-k_1 t) \neq 0$) $\implies P = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1}$. On déduit la solution générale de l'équation :

$$[B] = K \exp(-k_2 t) + \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t)$$

K est une constante à déterminer avec la condition initiale :

$$[B]_{(t=0)} = 0 \implies K = -\frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \implies$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 [\exp(-k_1 t) + \exp(-k_2 t)]$$

Pour obtenir la concentration en C , le plus simple est de considérer la conservation de la concentration initiale en A au cours du temps : $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$.

$$\implies [C] = [A]_0 \left[1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} \exp(-k_1 t) - \frac{k_1}{k_1 - k_2} \exp(-k_2 t) \right]$$

Au cours du temps, $[A]$ décroît, $[B]$ croît puis décroît, et $[C]$ croît.

La concentration $[B]$ croît puis décroît, donc $[B]$ passe par un maximum à l'instant t_{\max} où sa dérivée s'annule : $\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{t=t_{\max}} = 0$. On obtient : $t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$.

4.4 Détermination expérimentale des ordres

4.4.1 Différentes méthodes expérimentales

Diverses méthodes expérimentales sont possibles pour déterminer les ordres d'une réaction chimique (en supposant que la réaction considérée admet un ordre). Ces méthodes permettent donc d'établir les lois de vitesses des réactions.

Méthode différentielle

Soit une réaction chimique pour laquelle on suppose que la loi de vitesse est de la forme : $v = k[A]^\alpha$ avec A un réactif ou un produit de la réaction.

$$\implies \ln v = \ln(k[A]^\alpha) \implies \ln v = \ln k + \alpha \ln [A]$$

Supposons que l'on mesure la concentration de l'espèce A au cours du temps.

Soit v le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce A dans l'équation de la réaction. La vitesse volumique v de la réaction s'exprime en fonction de la vitesse volumique de formation de A :

$$v = \frac{1}{|v|} \frac{d[A]}{dt} \implies v = \frac{1}{|v|} \left| \frac{d[A]}{dt} \right|$$

La représentation graphique de $[A] = f(t)$ nous permet de déterminer la vitesse volumique à une date t comme la valeur absolue de la tangente à la courbe, à la valeur absolue du coefficient stoechiométrique près.

À partir des valeurs obtenues, il s'agit ensuite de tracer la représentation graphique de la fonction : $\ln v = f(\ln [A])$.

L'obtention éventuelle d'une droite moyenne correspond alors à la relation affine $\ln v = \ln k + \alpha \ln [A]$ et valide la loi de vitesse que l'on a supposée. La pente de la droite est égale à l'ordre α de la réaction, et l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir la valeur de la constante de vitesse à la température de l'expérience.

Cette méthode peut être utilisée en travaux pratiques, mais sa mise en œuvre prend beaucoup de temps à cause de l'exploitation graphique.

Méthode de la vitesse initiale



Cette méthode est plus facile à mettre en œuvre que la précédente car elle ne nécessite pas une exploitation graphique fastidieuse.

Soit une réaction chimique pour laquelle on suppose que la loi de vitesse est de la forme : $v = k[A]^\alpha$ avec A un réactif ou un produit de la réaction.

$$\implies \ln v = \ln(k[A]^\alpha) \implies \ln v = \ln k + \alpha \ln [A]$$

Supposons que l'on mesure la vitesse initiale v_0 de la réaction en fonction de différentes valeurs de la concentration initiale $[A]_0$. L'égalité précédente est vraie aussi à l'instant initial : $\ln v_0 = \ln k + \alpha \ln [A]_0$. La représentation graphique (ou une régression linéaire) sur la fonction $\ln v_0 = f(\ln [A]_0)$ conduit à une droite moyenne de pente α et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

Méthode intégrale – exploitation de la concentration en réactif limitant



La vitesse initiale de la réaction est la vitesse évaluée au tout début de la réaction.



Si le nombre de mesures expérimentales est limité, il ne faut pas faire une exploitation graphique, mais plutôt une démonstration par le calcul. Voir l'exercice d'application n° 4.18.

Méthode 2 Méthode intégrale, concentration en réactif limitant

Soit une réaction chimique associée à l'équation :



L'utilisation de la méthode intégrale suppose que l'on soit dans l'une des situations relativement simples traitées en cinétique formelle au paragraphe 4.3.1.

1. Faites l'hypothèse d'un ordre 1, 2 ou 0 pour la réaction (souvent suggérée par l'énoncé).
2. Établissez l'équation différentielle dont la concentration du réactif est solution.
3. Intégrez l'équation différentielle sous la forme d'une fonction affine du temps.
4. Effectuez une régression linéaire afin de valider ou d'infirmer l'hypothèse sur l'ordre de la réaction.
5. Exploitez éventuellement l'équation de la droite moyenne pour en déduire des caractéristiques sur la réaction, notamment la valeur de la constante de vitesse.

On rappelle les fonctions affines correspondantes, qu'il faut redémontrer dans chaque cas :

Ordre 1	Ordre 2 (2 et 0)	Ordre 2 (1 et 1) (et proportions stœchiométriques)	Ordre 0
$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -akt$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + bkt$	$[A] = [A]_0 - akt$

Méthode intégrale – exploitation du temps de demi réaction

Méthode 3 Méthode intégrale, temps de demi réaction

Soit une réaction chimique associée à l'équation :



L'utilisation de la méthode intégrale suppose que l'on soit dans l'une des situations relativement simples traitées en cinétique formelle au paragraphe 4.3.1.

1. Faites l'hypothèse d'un ordre 1, 2 ou 0 pour la réaction (souvent suggérée par l'énoncé).
2. Établissez l'équation différentielle dont la concentration du réactif est solution.
- 3 Intégrez l'équation différentielle sous la forme d'une fonction affine du temps.
4. Déduisez-en l'expression du temps de demi réaction.
5. Effectuez une régression linéaire afin de valider ou d'infirmer l'hypothèse sur l'ordre de la réaction.

Si pour une réaction, le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale, on pourra souvent directement affirmer que la réaction est d'ordre 1, sans autre justification. Il faut regarder comment la question est formulée.

6. Exploitez éventuellement l'équation de la droite moyenne pour en déduire des caractéristiques sur la réaction, notamment la valeur de la constante de vitesse.

On rappelle les expressions des temps de demi réaction, pour une vitesse de réaction qui ne dépend que de la concentration en A :

Ordre 1	Ordre 2	Ordre 0
$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{ak} \frac{1}{[A]_0}$	$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$



Parfois la méthode des temps de demi réactions est utilisée rapidement, sans faire de régression linéaire, à partir de quelques mesures seulement. Voir l'exercice d'application n°4.19.

Exemple d'application

Soit la réaction des ions hydroxyde sur le bromoéthane en solution aqueuse à 25 °C : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}_{(aq)} + \text{OH}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(aq)} + \text{Br}^{-}_{(aq)}$. Considérons que les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, et notons $[A]$ la concentration de l'un des deux, sachant qu'elles sont donc égales. On évalue le temps de demi réaction $\tau_{1/2}$ en fonction de la concentration initiale $[A]_0$:

$[A]_0 (\text{mmol.L}^{-1})$	10	25	50	75	100
$\tau_{1/2} (\text{min})$	1 110	425	220	150	110

Le temps est en minute ! Donc l'unité de temps dans les résultats numériques qui seront obtenus sera la minute.

Solution

Étape 1 : Faisons l'hypothèse que la réaction est d'ordre global 2.



Cette hypothèse est suggérée par le fait que le temps de demi réaction diminue lorsque la concentration en réactif augmente !

Étape 2 : Dans le cadre de cette hypothèse, la loi de vitesse est : $v = k[A]^2$.

De plus, la vitesse volumique s'exprime par $v = -\frac{d[A]}{dt} \implies \frac{d[A]}{dt} + k[A]^2 = 0$

Étape 3 : Il s'agit d'une équation différentielle à variables séparables.

$$\implies -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt \implies \int_{t=0}^t \left(-\frac{1}{[A]^2}\right) d[A] = \int_{t=0}^t k dt \implies \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Étape 4 : Le temps de demi réaction est atteint lorsque la moitié du réactif limitant est consommée :

$$[A]_{(t=\tau_{1/2})} = \frac{[A]_0}{2} \implies \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k\tau_{1/2} \implies \tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Étape 5 : Effectuons une régression linéaire sur la fonction $\tau_{1/2} = f\left(\frac{1}{[A]_0}\right)$.

Calculons les valeurs :

$\frac{1}{[A]_0}$ (L.mmol ⁻¹)	1,0.10 ⁻¹	4,0.10 ⁻²	2,0.10 ⁻²	1,3.10 ⁻²	1,0.10 ⁻²
$\tau_{1/2}$ (min)	1 110	425	220	150	110

Une régression linéaire conduit à une droite moyenne d'équation :

$$\tau_{1/2} = 1,11.10^4 \times \frac{1}{[A]_0}$$

avec un coefficient de corrélation R tel que $R^2 \approx 0,9995$. La valeur de $|R|$ est proche de 1, donc les points sont alignés suivant une droite moyenne, ce qui valide l'hypothèse initiale : la réaction est d'ordre 2.

Étape 6 : La pente de la droite est égale à l'inverse de la constante de vitesse :

$$\frac{1}{k} = 1,11.10^4 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \implies k = 9,0.10^{-5} \text{ L.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Soit une constante de vitesse de la réaction à la température de 25 °C qui vaut :

$$k = 9,0.10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Méthode de la dégénérescence de l'ordre

Parfois appelée méthode d'isolement d'Ostwald, la **méthode de dégénérescence de l'ordre** trouve une grande utilité pour la détermination de l'ordre partiel par rapport à un constituant du système.

Elle consiste, pour déterminer l'ordre partiel par rapport à un constituant, à se placer dans des conditions expérimentales telles que tous les autres constituants du système sont en **large excès** par rapport à ce constituant. Les concentrations de ces derniers ne

En pratique, des concentrations au moins 10 ou 20 fois supérieures peuvent être considérées comme un « large excès ».

varient alors pas de façon significative par rapport à leurs concentrations initiales et peuvent être considérées constantes.

Tout se passe comme si les constituants introduits en large excès n'avaient plus d'influence sur la vitesse de la réaction, même s'ils conservent en fait une influence constante.

Méthode 4 Méthode de dégénérescence de l'ordre

Soit une réaction chimique associée à l'équation :



Supposons que la réaction admet un ordre et que la vitesse volumique de la réaction s'écrit sous la forme : $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ avec α et β les ordres partiels par rapport aux constituants A et B . La réaction est donc d'ordre global $\alpha + \beta$.

Si l'on cherche à déterminer la valeur de α , on se place en situation où l'on introduit un large excès de B par rapport à A .

Les concentrations à l'instant t sont les suivantes en fonction de l'avancement volumique x :

$$[A] = [A]_0 - ax \quad \text{et} \quad [B] = [B]_0 - bx$$

A est le réactif limitant donc x vaut au plus $\frac{[A]_0}{a}$ donc $bx < b\frac{[A]_0}{a}$.

Et comme B est en large excès devant A on a : $b\frac{[A]_0}{a} \ll [B]_0$ soit $bx \ll [B]_0$.

Finalement : $[B] = [B]_0 - bx \approx [B]_0$ donc la concentration de B ne varie pas de façon significative par rapport à sa concentration initiale.

$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \implies v = k[B]_0^\beta[A]^\alpha$ soit $v = k_{app}[A]^\alpha$ en posant $k_{app} = k[B]_0^\beta$ la **constante de vitesse apparente** de la réaction.

Il ne faut pas dire que B n'est pas consommé par rapport à A ... En effet, A et B sont autant consommés l'un que l'autre par la réaction, aux coefficients stœchiométriques près !

Dans les conditions de l'expérience, la réaction se comporte comme une réaction d'ordre apparent α et non comme une réaction d'ordre $\alpha + \beta$. L'ordre est diminué, on parle de **dégénérescence de l'ordre**.



Il y a toujours dégénérescence de l'ordre par rapport au solvant, qui est en large excès par rapport aux autres constituants du système.

Il suffit ensuite de déterminer l'ordre apparent α par une des méthodes précédentes.

Enfin, on peut déterminer l'ordre partiel β par rapport à B de la même façon, en introduisant A en large excès par rapport à B . Et on en déduit finalement l'ordre global $\alpha + \beta$ de la réaction.

4.4.2 Techniques expérimentales de suivi cinétique

Pour effectuer le suivi cinétique d'une réaction, il faut pouvoir accéder à l'évolution de la composition du système au cours du temps.

Différentes techniques instrumentales peuvent ainsi permettre de suivre l'évolution cinétique d'une réaction chimique. Les principales sont très brièvement présentées, mais la liste n'est pas exhaustive.

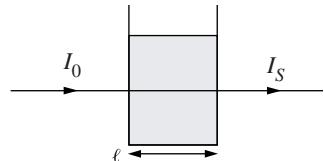
La spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Lorsqu'une solution absorbe de la lumière monochromatique dans l'UV ou le visible, on peut définir à partir des intensités incidente I_0 et transmise à la sortie I_S :

- la **transmittance** $T = \frac{I_S}{I_0}$;
- l'**absorbance** $A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I_S}$.



Comme $I_S < I_0$, l'absorbance est une grandeur positive. De plus, elle est adimensionnée et s'exprime sans unité.



Pour des solutions suffisamment diluées, la **loi de Beer-Lambert** est observée expérimentalement : l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce X qui吸erce et à la longueur de cuve : $A = \varepsilon \ell [X]$.

Le coefficient de proportionnalité ε est appelé **coefficient d'absorption molaire** de l'espèce qui absorbe. Sa valeur dépend des conditions expérimentales : longueur d'onde, solvant, température.

Si plusieurs espèces absorbent, il faut tenir compte des contributions de toutes les

$$\text{espèces et l'absorbance de la solution devient : } A = \ell \sum_i \varepsilon_i [X_i]$$

La conductimétrie

Une solution aqueuse qui contient des ions dissous est un électrolyte, c'est-à-dire un milieu conducteur dans lequel le déplacement des ions est à l'origine du courant électrique.

La **conductivité** σ d'une solution est une grandeur proportionnelle à la conductance G d'une portion de solution présente entre les deux électrodes de platine platiné (platine finement divisé) qui constitue une **cellule conductimétrique**. La conductance G est l'inverse de la résistance donc s'exprime en siemens ($S = \Omega^{-1}$).

$$\sigma = k_{cell} \cdot G$$

La conductivité s'exprime en S.m^{-1} . La constante de proportionnalité k_{cell} est appelée **constante de cellule** et s'exprime donc en m^{-1} .

La conductivité d'une solution peut s'exprimer en fonction de la contribution de chacun des ions, qui est plus importante s'ils sont plus concentrés :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ [X_i] \text{ avec } \sigma \text{ en } \text{S.m}^{-1}, [X_i] \text{ en } \text{mol.m}^{-3}, \text{ et } \lambda_i^\circ \text{ en } \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

Les coefficients λ_i° sont les conductivités ioniques molaires limites, c'est-à-dire dont les valeurs sont utilisables pour des solutions suffisamment diluées.

- **Seuls les ions** présents dans la solution conduisent le courant électrique, il ne faut pas tenir compte des espèces neutres !
- **Tous les ions** présents dans la solution conduisent le courant électrique, et pas seulement les ions qui interviennent dans la réaction chimique considérée !

La concentration est exprimée en mol.m^{-3} , dans les unités du système international. C'est un cas assez exceptionnel car il est d'usage en chimie de considérer des concentrations exprimées en mol.L^{-1} .



Cette méthode est destructive, contrairement aux méthodes physiques précédentes.

Titrage d'un constituant

L'avancement d'une réaction chimique peut être suivi par **titrage** d'un des réactifs ou produits. Bien évidemment, la réaction de titrage doit être plus rapide que la réaction étudiée. Après prélèvement des échantillons, une **trempe** (par dilution ou brusque abaissement de la température) permet de ralentir fortement la réaction dont la cinétique est étudiée et rend possible la réalisation du titrage.

Synthèse

Savoirs

On considère un système chimique fermé, homogène et de volume constant.

- La vitesse volumique de formation d'un constituant est égale à la dérivée de sa concentration par rapport au temps. Sa vitesse volumique de disparition est l'opposée de sa vitesse volumique de formation.
- La vitesse (volumique) d'une réaction est définie comme la dérivée de son avancement (volumique) par rapport au temps.
- Les vitesses de formation des constituants peuvent s'exprimer en fonction des vitesses des réactions qui consomment ou forment ce constituant.
- La loi de vitesse d'une réaction est l'expression de sa vitesse volumique en fonction des concentrations des constituants.
- Une réaction admet un ordre si sa loi de vitesse est de la forme :

$$v = k_{(T)} \prod_k [A_k]^{\alpha_k}$$

Savoir-faire

- Vérifier si une réaction (qui admet un ordre) suit la loi d'Arrhenius et, le cas échéant, déterminer les valeurs des paramètres d'Arrhenius de la réaction (méthode 1).
- Mettre en œuvre une méthode intégrale (méthodes 2 et 3).

avec α_k l'ordre partiel de la réaction par rapport au constituant A_k , l'ordre global de la réaction étant la somme des ordres partiels et $k_{(T)}$ est la constante de vitesse de la réaction.

- Une réaction qui admet un ordre suit la loi d'Arrhenius si sa constante de vitesse se met sous la forme :

$$k_{(T)} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

avec A le facteur préexponentiel et E_a l'énergie d'activation, grandeurs caractéristiques de la réaction considérée.

- L'intégration des lois de vitesse simples (ordres 1, 2 ou 0) permet d'obtenir les expressions des concentrations en fonction du temps.

Mots-clés

- Vitesse de formation ou de disparition d'un constituant
- Réaction, équation stœchiométrique, avancement
- Vitesse (volumique) de réaction, loi de vitesse
- Ordre d'une réaction, ordre global, ordre partiel, dégénérescence de l'ordre
- Temps de demi réaction
- Température, loi d'Arrhenius, facteur préexponentiel, énergie d'activation
- Catalyse, catalyseur
- Spectrophotométrie d'absorption UV-visible, absorbance, loi de Beer-Lambert
- Conductimétrie, conductivité
- Titrage, trempe

Tests de connaissances

- 4.1** La vitesse volumique de formation d'un constituant...
- a. est une grandeur positive.
 - b. peut s'exprimer en mol.L⁻¹.s⁻¹.
 - c. peut s'exprimer en fonction des vitesses volumiques des réactions qui le forment.
 - d. est la dérivée par rapport au temps de la concentration du constituant.
- 4.2** La vitesse volumique d'une réaction...
- a. est une grandeur positive.
 - b. est définie comme la dérivée par rapport au temps de son avancement.
 - c. peut s'exprimer en mol.m⁻³.min⁻¹.
 - d. peut dépendre des concentrations des constituants et de la température.
- 4.3** La loi de vitesse d'une réaction...
- a. indique que la réaction admet un ordre.
 - b. est aussi appelée loi cinétique de la réaction.
 - c. précise l'influence des concentrations des constituants sur la vitesse volumique de la réaction.
 - d. est d'origine expérimentale.
- 4.4** Une réaction chimique...
- a. qui admet un ordre possède une constante de vitesse.
 - b. dont on peut étudier la cinétique est relativement lente par rapport à la méthode utilisée pour suivre l'évolution de la composition du système.
 - c. peut être accélérée par une trempe du milieu réactionnel.
 - d. voit sa vitesse diminuer par ajout d'un catalyseur.
- 4.5** La constante de vitesse d'une réaction...
- a. peut s'exprimer en s⁻¹ pour une réaction d'ordre 1.
 - b. n'est définie que si la réaction admet un ordre.
 - c. dépend de la température du système.
 - d. s'exprime par la relation d'Arrhenius.
- 4.6** L'énergie d'activation d'une réaction...
- a. n'est définie que si la réaction suit la loi d'Arrhenius.
 - b. est une barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour conduire aux produits.
 - c. est une constante caractéristique de la réaction.

- d. a un ordre de grandeur de quelques dizaines à quelques centaines de joules.

4.7 Cochez les réponses vraies

- a. le temps de demi réaction d'une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif est indépendant de la concentration initiale du réactif.
- b. si le temps de demi réaction d'une réaction ne dépend pas de la concentration initiale d'un réactif, alors cette réaction est d'ordre 1 par rapport à ce réactif.
- c. si le temps de demi réaction d'une réaction dépend de la concentration initiale d'un réactif, alors cette réaction est d'ordre 2 ou 0 par rapport à ce réactif.
- d. si la vitesse d'une réaction est constante au cours du temps, la réaction est d'ordre 0 par rapport à ses réactifs ou à ses produits.

4.8 Un peu d'ordre

Parmi les lois de vitesse suivantes, où X, Y et Z sont des constituants, quelles sont celles qui correspondent à une réaction qui admet un ordre ?

- a. $v = \frac{k_1[X]}{1 + k_2[Y]}$
- b. $v = k[X][Y]^{\frac{1}{2}}$
- c. $v = k \frac{[X][Y]}{[Z]}$
- d. $v = k_1[X](1 + k_2[Y])$

4.9 La catalyse...

- a. consiste à ajouter une espèce chimique pour accélérer la vitesse d'une réaction.
- b. nécessite que le catalyseur soit consommé progressivement au cours du temps.
- c. est le seul moyen d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique.
- d. est au niveau industriel un excellent moyen de faire des réactions hautement sélectives.

4.10 Cochez les affirmations correctes

- a. l'unité d'une constante de vitesse dépend de l'ordre de la réaction.
- b. les réactions d'ordre 1 sont les seules réactions pour lesquelles le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en réactif limitant.
- c. dans la relation d'Arrhenius, la dimension de la constante de vitesse est la même que celle du facteur pré-exponentiel.

- d. un facteur pré-exponentiel a souvent une valeur importante, quelle que soit la réaction considérée.

4.11 Cochez les affirmations correctes

- a. pour des réactions d'ordre 1 et inverses l'une de l'autre, les proportions des espèces présentes à l'équilibre dépendent des proportions initiales.
- b. pour des réactions parallèles d'ordre 1, les produits sont à tout instant dans des proportions correspondant aux constantes de vitesse.
- c. à l'équilibre, les vitesses de deux réactions opposées sont nécessairement égales.
- d. deux réactions successives ont un produit en commun.

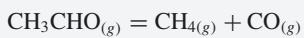
4.12 Cochez les affirmations correctes

- a. la méthode des vitesses initiales utilise des valeurs de la vitesse de la réaction mesurées alors que la réaction est très peu avancée.
- b. dans la méthode de dégénérescence de l'ordre, pour déterminer plus facilement l'ordre partiel par rapport à un réactif, on met ce réactif en large excès par rapport à tous les autres.
- c. les méthodes intégrales sont des démarches par hypothèse.
- d. la dégénérescence de l'ordre d'une réaction dans certaines conditions expérimentales illustre bien le fait que la notion d'ordre est expérimentale.

Exercices d'application

4.13 Ordre initial et ordre courant

La pyrolyse de l'éthanal correspond à la décomposition de l'éthanal sous l'effet d'une élévation de température. On associe à cette réaction l'équation stoechiométrique suivante :



Dans certaines conditions expérimentales, on étudie la cinétique de cette réaction.

- a. Au tout début de l'expérience, la vitesse de la réaction (vitesse initiale) se met sous la forme : $v_0 = k[\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{3/2}$. La réaction admet-elle un ordre initial ?
- b. Au bout d'une heure, on observe que la vitesse de la réaction à un instant t se met sous la forme : $v = k'[\text{CH}_3\text{CHO}]^2$. La réaction admet-elle un ordre courant ?
- c. Comment nomme-t-on k et k' ? Quelle est la dimension de k ? Et de k' ?
- d. Que peut-on prévoir pour l'ordre de la réaction après son démarrage et avant une heure ?

4.14 Loi d'Arrhenius

L'étude cinétique d'une réaction chimique admettant un ordre, à laquelle on a associé une équation stoechiométrique, a donné les résultats suivants :

T (°C)	0	18	27	37
k (s^{-1})	1,97	14,6	30,0	80,0

- a. Quel est l'ordre de la réaction ?
- b. Prouver que la réaction vérifie la loi d'Arrhenius sur le domaine de température considéré.

- c. On donne la valeur $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. En déduire les valeurs du facteur préexponentiel A et de l'énergie d'activation E_a .

4.15 Méthode intégrale

Les anions peroxydisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène pour former des ions sulfate (SO_4^{2-}) suivant une réaction supposée totale d'équation :



L'étude de la cinétique de cette réaction est effectuée par suivi de l'évolution d'une solution de peroxydisulfate de sodium de concentration initiale $C_0 = 10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ et à 80 °C. Voici l'évolution de la concentration C en ions peroxydisulfate :

t (min)	50	100	150	200
C (mmol.L^{-1})	7,80	6,05	4,72	3,68

- a. Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1.
- b. Déterminer la valeur de la constante de vitesse à la température de l'expérience.

4.16 Cinétique formelle

Soit une réaction chimique, que l'on suppose d'ordre global n par rapport à l'un des réactifs noté A . On note α le coefficient stoechiométrique de A dans l'équation associée à la réaction :

$$\alpha A + \dots = \text{produits}$$

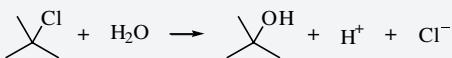
Le réactif A est limitant et est initialement à la concentration C_0 . On note C la concentration molaire volumique de A au cours du temps.

- Établir l'équation différentielle dont C est solution.
- En déduire les expressions de C en fonction du temps.
- En déduire les expressions du temps du demi réaction.
- Retrouver les résultats concernant les cas usuels d'ordres entiers 1, 2 ou 0.

4.17 Conductivité

Les réactions de solvolysé sont des réactions où le substrat réagit avec le solvant. Lorsque le solvant contient de l'eau, on parle de réaction d'hydrolyse.

La réaction étudiée est l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane. Cette réaction de substitution nucléophile est d'ordre 1 par rapport au substrat chloré, que l'on pourra noter RCl. Voici l'équation stoechiométrique de la réaction, supposée totale :



Établir une relation entre la conductivité de la solution à un instant t , notée σ , la conductivité de la solution en fin de réaction, notée σ_∞ , la constante de vitesse k de la réaction et le temps t .

4.18 Mesure de vitesses initiales

Soit la réaction correspondant à l'équation stoechiométrique suivante :



On suppose que la loi de vitesse se met sous la forme : $v = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]^\alpha[\text{HO}^-]^\beta$.

Déterminer les ordres partiels α et β à partir des mesures de la vitesse initiale v_0 pour différentes valeurs initiales des concentrations des réactifs.

Expérience	1	2	3
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_0$ (mol.L ⁻¹)	0,20	0,010	0,50
$[\text{HO}^-]_0$ (mol.L ⁻¹)	0,10	0,050	0,10
$10^5.v_0$ (mol.L ^{-1.s} ⁻¹)	2,27	0,0567	5,67

4.19 Mesure du temps de demi réaction

On étudie la cinétique de la réaction d'oxydoréduction entre Fe^{3+} et Sn^{2+} . On suppose que la réaction admet un ordre et que seuls les réactifs interviennent dans la loi de vitesse.

- Écrire l'équation stoechiométrique de cette réaction sachant qu'il se forme des ions Sn^{4+} et Fe^{2+} .

On évalue le temps de demi réaction $t_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales :

Expérience	$[\text{Fe}^{3+}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{Sn}^{2+}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
n° 1	1,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,0
n° 2	1,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	2,0
n° 3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,0	300
n° 4	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,0	150
n° 5	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$?

- Déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions Sn^{2+} .
- Déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions Fe^{3+} .
- Déterminer la valeur de la constante de réaction.
- Déterminer enfin la valeur numérique manquante dans le tableau.

4.20 Mesure de la densité d'un mélange de gaz

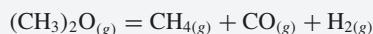
La densité d d'un mélange de gaz est définie par :

$$d = \frac{\bar{M}}{M_{air}}, \text{ avec } M_{air} = 29 \text{ g.mol}^{-1} \text{ la masse molaire de l'air}$$

\bar{M} , la masse molaire moyenne du mélange de gaz s'exprime en fonction des masses molaires M_i de chacun des gaz i et des fractions molaires x_i :

$$\bar{M} = \sum_i x_i M_i \quad \text{et} \quad x_i = \frac{n_i}{n_{total}} = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

La décomposition en phase gaz du méthoxyméthyle est d'ordre 1 par rapport au réactif et l'on associe à la réaction l'équation stoechiométrique suivante :



Le méthoxyméthyle est initialement seul dans le mélange en une quantité n_0 . La mesure de la densité du mélange de gaz après 30 minutes de réaction conduit à $d_{30} = 0,56$. Soit $M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse molaire du méthoxyméthyle.

- Exprimer et calculer numériquement la densité initiale d_0 .
- Soit ξ l'avancement de la réaction. Exprimer la densité d du mélange à tout instant t en fonction de d_0 , n_0 et ξ . On remarquera que la somme des masses molaires des produits est égale à M .
- En intégrant la loi de vitesse, déterminer la valeur de la constante cinétique de la réaction.

4.21 Un peu de pression

Dans un réacteur de volume constant V , on introduit de l'éthanal pur qui se décompose selon la réaction totale en phase gazeuse :



La pression totale P du mélange gazeux maintenu à $T = 477^\circ\text{C}$ est mesurée au cours du temps. On fera l'hypothèse de gaz parfaits.

t (min)	0	4,0	9,0	14,0	20,0
P (hPa)	283	297	312	326	340
t (min)	26,5	34,0	42,5	53,0	
P (hPa)	354	368	382	397	

- a. Déterminer l'ordre de la réaction, en supposant que seul l'ordre par rapport à l'éthanal est non nul.
- b. Calculer le temps de demi réaction.

4.22 Une isomérisation limitée

En solution, un énol E s'isomérise en cétone C suivant une réaction renversable à laquelle on associe l'équation stoechiométrique suivante :



On suppose que les réactions directe et inverse sont d'ordre 1 par rapport au réactif et on note k_1 et k_{-1} les constantes de vitesse respectives.

Dans un litre de solution, on introduit une quantité initiale 1,00 mol de E . On note $[E]_0$ la concentration initiale en énol. On mesure l'avancement volumique x de la réaction en fonction du temps et on reporte les valeurs dans le tableau suivant :

t (min)	0,0	6,0	10,0	15,0
x (mol.L ⁻¹)	0,0	0,15	0,23	0,33
t (min)	26,0	50,0	100,0	∞
x (mol.L ⁻¹)	0,49	0,72	0,88	0,93

- a. Exprimer la vitesse volumique de formation de C et en déduire l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1[E]_0$$

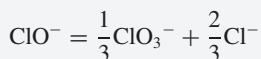
- b. Que devient cette équation différentielle lorsque l'avancement volumique atteint sa valeur d'équilibre x_{eq} ? En déduire l'expression de x_{eq} .
- c. À l'équilibre, les concentrations ne varient plus. Peut-on dire pour autant que « rien de ne passe » dans le milieu réactionnel ?
- d. Intégrer l'équation différentielle pour obtenir une expression de x en fonction de t , k_1 , k_{-1} et $[E]_0$.
- e. Vérifier que l'expression trouvée est en accord avec les mesures expérimentales.
- f. Déduire des données expérimentales les valeurs de k_1 et k_{-1} .

Exercices d'approfondissement

4.23 Dismutation des ions hypochlorite

(D'après ESTP)

Donnée : constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. À température suffisamment élevée, les ions hypochlorite de formule ClO^- peuvent se dismuter selon la réaction totale, d'équation :



La vitesse volumique de disparition des ions ClO^- suit une loi de vitesse du second ordre.

- a. Préciser l'évolution au cours du temps de la concentration en ions ClO^- dans une solution où l'on provoque cette réaction chimique.

On dispose à l'instant initial $t = 0$ d'une solution contenant des ions ClO^- à la concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On

suppose que la réaction suit la loi d'Arrhenius dans le domaine de température de 300 à 400 K.

- b. Cette solution est portée à la température de 343 K pour laquelle la valeur de la constante de vitesse est $k = 3,1.10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Au bout de combien de temps aura-t-on obtenu la disparition de 30 % des ions ClO^- ?
- c. L'énergie d'activation de la réaction vaut 47 kJ.mol^{-1} . Quel serait, à 363 K, le temps nécessaire pour obtenir un même taux d'avancement de 30 %, à partir de la même solution initiale ?

4.24 Cinétique de l'oxydation des ions iodure

(D'après Enstim)

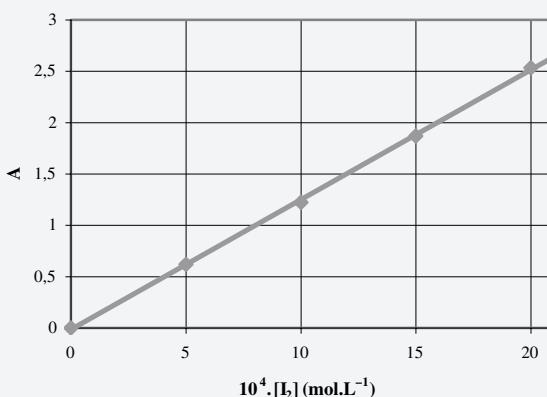
On procède à l'étude cinétique de l'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en milieu aqueux. On associe à cette réaction d'oxydoréduction supposée totale l'équation stoechiométrique suivante :



De toutes les espèces présentes en solution, seul le diiode apparaît coloré et donne à la solution une couleur brun jaune. L'évolution de la réaction est suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps.

- Enoncer la loi de Beer-Lambert pour une solution aqueuse diluée de diiode I_2 , en précisant les grandeurs introduites.
- Si l'on souhaite vérifier cette loi, comment choisit-on en général la longueur d'onde de mesure ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde ?

Pour une longueur d'onde de 454 nm on mesure l'absorbance A de différentes solutions de diiode, préparées à partir d'une solution mère de concentration $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$. On obtient la courbe suivante :



- Faire le lien entre la longueur d'onde et la couleur du diiode.
- La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ? Justifier brièvement.

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

- Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction.
- Montrer très simplement que ces conditions initiales peuvent permettre de déterminer l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxydisulfate. Donner alors l'expression de la constante de vitesse apparente.
- Exprimer à un instant t la concentration en ions peroxydisulfate en fonction de la concentration en diiode.

h. En supposant la réaction d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfate, établir de quelle fonction il faut effectuer la représentation graphique pour le vérifier.

i. Expliquer brièvement comment à partir de la mesure de l'absorbance A du mélange au cours du temps, on pourra déterminer à tout instant la concentration en ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Les résultats sont les suivants :

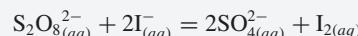
t (min)	0,0	4,0	8,0	12,0	16,0
A	0,00	0,35	0,67	0,94	1,18

j. Montrer que c'est en accord avec une cinétique d'ordre 1 et déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente.

4.25 Réduction des ions peroxydisulfate

(D'après Enstis)

Donnée : constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. On considère ici une réaction en phase aqueuse. L'ion peroxydisulfate (anciennement appelé persulfate) de formule $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est un oxydant puissant qui peut être réduit en ion sulfate selon la réaction d'équation stoechiométrique :



La constante d'équilibre de cette réaction chimique vaut $K = 10^{46}$ donc la réaction peut être considérée comme totale dans le sens direct.

Dans un bêcher, on introduit $V_0 = 50$ mL d'une solution d'iodure de concentration C_0 inconnue. On titre par une solution de peroxydisulfate de concentration $C_1 = 0,10$ mol.L $^{-1}$. L'équivalence se produit pour un volume versé $V_1 = 10$ mL.

- Définir l'équivalence d'un titrage.
- En déduire la valeur de la concentration C_0 .
- Citer une méthode permettant de repérer l'équivalence de ce titrage.

La réaction est une réaction lente (donc le titrage précédent prend un certain temps) dont on veut étudier la cinétique. Par une méthode que l'on n'exposera pas ici, il est possible de mesurer la vitesse initiale v_0 de cette réaction. On suppose que la réaction admet un ordre par rapport aux réactifs. On détermine cette vitesse pour différentes concentrations initiales en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- . Les résultats sont les suivants. (voir tableau page suivante)

- En exploitant une série d'expériences, déterminer l'ordre partiel par rapport à I^- .
- Déterminer de même l'ordre partiel par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse de la réaction en exploitant l'ensemble des expériences afin de diminuer l'incertitude expérimentale.

n°	$[S_2O_8^{2-}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[I^-]_0$ (mol.L ⁻¹)	v_0 (mol.L ^{-1.s} ⁻¹)
1	0,100	0,100	$5,00 \cdot 10^{-4}$
2	0,100	0,050	$2,45 \cdot 10^{-4}$
3	0,100	0,025	$1,26 \cdot 10^{-4}$
4	0,050	0,100	$2,50 \cdot 10^{-4}$
5	0,025	0,100	$1,24 \cdot 10^{-4}$

On part des concentrations initiales de l'expérience n° 4 dans le tableau précédent.

g. Déterminer l'évolution de la concentration en $S_2O_8^{2-}$ au cours du temps.

h. Exprimer et calculer le temps de demi réaction.

Il est possible d'augmenter la vitesse de réaction en introduisant des ions Fe^{2+} dans la solution. Il se produit alors un mécanisme en deux étapes dont le bilan redonne la réaction principale. On précise que Fe^{2+} joue le rôle d'un catalyseur à travers le couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+}

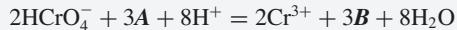
i. Proposer une écriture du mécanisme.

La valeur de la constante de vitesse double lorsqu'on passe de 25 °C à 35 °C.

j. Estimer la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction.

4.26 Oxydation du propanol (D'après CCP)

On se propose de réaliser l'étude cinétique de l'oxydation du propan-2-ol par le dichromate en milieu acide. En solution aqueuse acide, l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ se transforme en $HCrO_4^-$. C'est ce dernier qui oxyde le propan-2-ol (noté A) en propanone (notée B) selon la réaction :



Cette réaction, qui n'est pas une réaction élémentaire mais qui admet un ordre global entier, est réalisée dans les conditions suivantes : la réaction est totale, la température est constante $T = 313$ K, le volume est constant, le milieu réactionnel est homogène. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux 1 et 2. Les notations sont

$[i]$ pour une concentration initiale et $[i]$ pour une concentration à l'instant t .

• Tableau 1 :

$[A]_0 = 0,080$ mol.L⁻¹, $[HCrO_4^-]_0 = 1,08 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et $[H^+]_0 = 0,270$ mol.L⁻¹.

t (min)	0	20	40	60	80
$[HCrO_4^-]$ (10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	10,8	6,71	4,17	2,59	1,61

• Tableau 2 :

$[A]_0 = 15 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[HCrO_4^-]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et $[H^+]_0 = 0,405$ mol.L⁻¹.

t (min)	0	40	160	270	450
$[Cr^{3+}]$ (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	0	2,87	6,16	7,31	8,19

Pour simplifier l'écriture, on pourra noter $a = [A]_0$, $b = [HCrO_4^-]_0$ et $x = [Cr^{3+}]$.

a. Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des vitesses volumiques de formation des espèces qui apparaissent dans l'équation stoechiométrique.

b. Donner une expression générale la loi de vitesse, sachant qu'elle est indépendante des concentrations des produits de la réaction.

c. En considérant les données du tableau 1, montrer que l'expression de la vitesse de la réaction se met sous une forme simplifiée.

d. Montrer alors l'ordre partiel de la réaction par rapport à $HCrO_4^-$ vaut 1 et calculer numériquement la constante de vitesse apparente de la réaction que l'on notera k_1 .

e. À l'aide du tableau 2, montrer que l'ordre partiel de la réaction par rapport au propan-2-ol A vaut 1 et calculer numériquement la constante de vitesse apparente de la réaction que l'on notera k_2 .

f. Déduire des résultats précédents l'ordre partiel de la réaction par rapport à H^+ .

g. Déterminer enfin la valeur de la constante de vitesse de la réaction.

4.1

Bonnes réponses : **b., d.**

- a.** Non, elle est négative si la concentration du constituant diminue au cours du temps.
- c.** Non, de toutes les réactions où le constituant apparaît en tant que réactif ou en tant que produit.
- d.** Vrai pour les cas usuels où le volume du système considéré est constant.

4.2

Bonnes réponses : **a., c., d.**

- a.** Oui car les réactions considérées usuellement avancent dans le sens de l'écriture de l'équation donc leurs avancements augmentent au cours du temps.

4.3

Bonnes réponses : **b., c., d.**

4.4

Bonnes réponses : **a., b.**

4.5

Bonnes réponses : **a., b., c.**

- d.** Non, seulement si la réaction suit la loi d'Arrhenius dans le domaine de température considéré.

4.6

Bonnes réponses : **a., c.**

- b.** Non, cette interprétation n'est possible que si la réaction globale se traduit à l'échelle des molécules par un seul acte élémentaire. Voir chapitre suivant.

- d.** Non, l'énergie d'activation est une énergie molaire, dont l'unité usuelle est le J.mol⁻¹.

4.7

Bonnes réponses : **a., b., d.**

- b.** Nous l'admettons comme une évidence, même si c'est seulement la réciproque qui a été justifiée.

- c.** Non ce peut être n'importe quel ordre (sauf un ordre 1), voire même une réaction qui n'admet pas d'ordre !

4.8

Bonne réponse : **b.**

- c.** Les ordres partiels sont positifs ou nuls. Donc même si la vitesse se met sous la forme $v = k[X][Y][Z]^{-1}$, la réaction n'a pas d'ordre car un ordre partiel (-1) par rapport à Z n'est pas possible.

4.9

Bonnes réponses : **a., d.**

4.10

Toutes les réponses sont correctes.

- d.** Indépendamment de l'ordre de la réaction, les valeurs numériques ont des puissances de 10 souvent très supérieures à 1.

4.11

Bonnes réponses : **b., c.**

4.12

Bonnes réponses : **a., c., d.**

4.13**Ordre initial et ordre courant**

- a.** La réaction admet un ordre initial 3/2 par rapport à l'éthanol.

- b.** La réaction admet un ordre courant 2 par rapport à l'éthanol.

- c.** k et k' sont par définition des constantes de vitesse. Procérons par analyse dimensionnelle pour déterminer la dimension de k . On note C une concentration molaire volumique.



Les symboles dimensionnels respectifs d'une quantité de matière, d'une longueur et d'un temps sont notés N , L et T .

$$\text{Pour } k : v_0 = k[\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{3/2} \implies$$

$$[v_0] = [k][C]_0^{3/2} \implies N \cdot L^{-3} \cdot T^{-1} = [k](N \cdot L^{-3})^{3/2} \implies$$

$$N \cdot L^{-3} \cdot T^{-1} = [k]N^{3/2} \cdot L^{-9/2} \implies [k] = L^{3/2} \cdot N^{-1/2} \cdot T^{-1}.$$

$$\text{De même pour } k' : v = k'[\text{CH}_3\text{CHO}]^2 \implies$$

$$[v] = [k'][C]^2 \implies N \cdot L^{-3} \cdot T^{-1} = [k'](N \cdot L^{-3})^2 \implies$$

$$T^{-1} = [k']N \cdot L^{-3} \implies [k'] = L^3 \cdot N^{-1} \cdot T^{-1}$$



La notation L désigne le symbole dimensionnel d'une longueur et ne doit pas être confondu avec le symbole L utilisé pour désigner l'unité de volume qu'est le litre.

- d.** La réaction admet un ordre au démarrage et après une heure, mais ils sont différents. Il existe donc sans doute une période entre ces deux moments durant laquelle la réaction n'a pas d'ordre.

4.14**Loi d'Arrhenius**

(Utilisation de la méthode n° I)

- a.** La constante de vitesse s'exprime dans les données en s^{-1} donc elle est homogène à l'inverse d'un temps. Cela indique que c'est une réaction d'ordre 1.

- b.** Faisons l'hypothèse que la réaction suit la loi d'Arrhenius dans le domaine de température considéré. La constante de vitesse k dépend de la température T de la façon suivante :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ avec } A \text{ le facteur préexponentiel et } E_a$$

l'énergie d'activation, deux grandeurs caractéristiques de la réaction. Or :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \iff \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Il s'agit d'effectuer une régression linéaire sur la fonction $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Calculons les valeurs nécessaires. Il faut convertir la température en K :

T (K)	273	291	300	310
$1/T$ (K ⁻¹)	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$3,44 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$	$3,23 \cdot 10^{-3}$
$\ln k$ (avec k en s ⁻¹)	0,678	2,68	3,40	4,38

On obtient par régression linéaire une équation $\ln k = -8400 \frac{1}{T} + 31,47$ avec un coefficient de corrélation R tel que $R^2 = 0,99$. $|R| \approx 1$ donc les points sont bien alignés selon la droite moyenne, ce qui prouve que la réaction suit la loi d'Arrhenius.

c. La pente de la droite est égale à $(-E_a/R)$, donc on en déduit la valeur numérique de l'énergie d'activation :

$$E_a = 8400 \times 8,314 = 69,8 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}, \text{ soit}$$

$E_a = 69,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'ordonnée à l'origine est égale à $\ln A$, donc on en déduit la valeur numérique du facteur préexponentiel : $A \approx e^{31,47} = 4,6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

4.15 Méthode intégrale

a. Faisons l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Dans le cadre de cette hypothèse, la loi de vitesse de la réaction est $v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = kC$. D'après l'équation, la vitesse volumique de la réaction est aussi égale à la vitesse volumique de disparition de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:

$$v = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = -\frac{dC}{dt} \implies \frac{dC}{dt} + kC = 0.$$

Les solutions générales de cette équation sont de la forme $C = Pe^{-kt}$ avec P une constante indéterminée. Traduisons la condition initiale : $C = C_0$ quand $t = 0 \implies C_0 = P$ donc $C = C_0 e^{-kt}$ ou encore $\ln C = \ln C_0 - kt$. Il s'agit d'effectuer une régression linéaire sur la fonction $\ln C = f(t)$. Calculons les valeurs :

t (min)	50	100	150	200	250
C (mmol.L ⁻¹)	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86
$\ln C$	2,05	1,80	1,55	1,30	1,05

La régression linéaire conduit à une équation $\ln C = 2,3 - 5,0 \cdot 10^{-3} \times t$ avec un coefficient de corrélation R tel que $|R| \approx 1$, ce qui valide l'hypothèse d'un ordre 1.

b. La pente de la droite est l'opposée de la constante de vitesse donc à 80 °C : $k = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

4.16 Cinétique formelle

a. La loi de vitesse est de la forme : $v = kC^n$. De plus, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer en fonction de la vitesse volumique de disparition de A : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{dC}{dt}$. D'où :

$$v = kC^n = -\frac{1}{\alpha} \frac{dC}{dt} \implies \frac{dC}{dt} + \alpha k C^n = 0.$$

b. Il faut résoudre cette équation différentielle en distinguant les cas $n = 1$ et $n \neq 1$:

• Cas $n = 1$, méthode de séparation des variables :

$$\frac{dC}{dt} + \alpha k C = 0 \implies \frac{dC}{C} = -\alpha k dt$$

$$\implies \int_{t=0}^t \frac{dC}{C} = \int_{t=0}^t -\alpha k dt \implies \ln \frac{C}{C_0} = -\alpha k t$$

• Cas $n \neq 1$, méthode de séparation des variables :

$$\frac{dC}{dt} + \alpha k C^n = 0 \implies \frac{dC}{C^n} = -\alpha k dt \implies$$

$$\implies \int_{t=0}^t C^{-n} dC = \int_{t=0}^t -\alpha k dt$$

$$\implies \left[\frac{1}{1-n} C^{1-n} \right]_{t=0}^t = -\alpha k t \text{ (avec } n \neq 1 !!)$$

$$\implies \frac{1}{1-n} (C^{1-n} - C_0^{1-n}) = -\alpha k t$$

c. Le temps de demi réaction $t_{1/2}$ correspond à la moitié du réactif limitant consommé, donc la concentration en A est divisée par 2 par rapport à la concentration initiale :

• Cas $n = 1$:

$$\ln \frac{C_0/2}{C_0} = -\alpha k t_{1/2} \implies -\ln 2 = -\alpha k t_{1/2} \implies t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$$

$$\bullet \text{ Cas } n \neq 1 : \frac{1}{1-n} \left[\left(\frac{C_0}{2} \right)^{1-n} - C_0^{1-n} \right] = -\alpha k t_{1/2}$$

$$\implies \frac{1}{1-n} \left[\frac{1}{2^{1-n}} - 1 \right] C_0^{1-n} = -\alpha k t_{1/2}$$

$$\implies t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k} \frac{1}{1-n} \left[1 - \frac{1}{2^{1-n}} \right] C_0^{1-n}$$

d. Pour $n = 1$, on retrouve effectivement les résultats pour l'ordre 1.

Avec $n = 0$, on obtient : $C - C_0 = -\alpha k t$ et $t_{1/2} = \frac{C_0}{2 \alpha k}$. On retrouve les résultats pour l'ordre 0.

Avec $n = 2$,

$$\text{on obtient : } \frac{1}{-1}(C^{-1} - C_0^{-1}) = -\alpha k t \implies \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \alpha k t \text{ et}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k} \frac{1}{-1} \left[1 - \frac{1}{2^{-1}} \right] C_0^{-1} \implies t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k C_0}. \text{ On retrouve les résultats pour l'ordre 2.}$$

4.17 Conductivité

Construisons un tableau d'avancement volumique x , en notant C la concentration initiale en substrat chloré :

	RCl	+ H ₂ O	→ ROH	+ H ⁺	+ Cl ⁻
$t = 0$	C	//	0	0	0
t	$C - x$	//	x	x	x
$t = \infty$	0	//	C	C	C



On rappelle que SEULS les ions conduisent le courant dans une solution, il ne faut donc pas prendre en compte les espèces neutres.

On peut supposer que la conductivité est nulle initialement, même si l'autoprotolyse de l'eau entraîne la présence d'un peu de H⁺ et de HO⁻. À tout instant, on a : $\sigma = \lambda_{\text{H}^+}^\circ [\text{H}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ [\text{Cl}^-]$, soit $\sigma = (\lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) x$. En particulier : $\sigma_\infty = (\lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) C$.

La réaction est d'ordre 1 donc $v = k[\text{RCl}] = k(C - x)$. De plus, par définition : $v = \frac{dx}{dt} \implies k(C - x) = \frac{dx}{dt}$. Intégrons cette équation différentielle par la méthode de séparation des variables :

$$\frac{dx}{(C - x)} = k dt \implies k = \int_{t=0}^t \frac{dx}{(C - x)} = k \int_{t=0}^t dt$$

$$\implies [-\ln(C - x)]_{t=0}^t = kt \implies \ln \frac{C}{C - x} = kt$$

$$\implies \boxed{\ln \frac{\sigma_\infty}{\sigma_\infty - \sigma} = kt}$$



À partir de mesures expérimentales, la représentation graphique de la fonction $\ln \frac{\sigma_\infty}{\sigma_\infty - \sigma} = f(t)$ doit conduire à une droite moyenne passant par l'origine et de pente égale à la valeur de la constante de vitesse k à la température de l'expérience.

4.18 Mesure de vitesses initiales

Exprimons les vitesses initiales pour les expériences 1 et 3, pour lesquelles la concentration initiale en ions hydroxyde est la même, car le calcul est plus simple.

$$v_0^{\text{exp1}} = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp1}}^\alpha [\text{HO}^-]_{0,\text{exp1}}^\beta$$

$$\text{et } v_0^{\text{exp3}} = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp3}}^\alpha [\text{HO}^-]_{0,\text{exp3}}^\beta$$

$$\begin{aligned} \implies \frac{v_0^{\text{exp1}}}{v_0^{\text{exp3}}} &= \frac{k[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp1}}^\alpha [\text{HO}^-]_{0,\text{exp1}}^\beta}{k[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp3}}^\alpha [\text{HO}^-]_{0,\text{exp3}}^\beta} \\ \implies \frac{v_0^{\text{exp1}}}{v_0^{\text{exp3}}} &= \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp1}}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp3}}} \right)^\alpha \left(\frac{[\text{HO}^-]_{0,\text{exp1}}}{[\text{HO}^-]_{0,\text{exp3}}} \right)^\beta \\ \implies \frac{v_0^{\text{exp1}}}{v_0^{\text{exp3}}} &= \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp1}}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp3}}} \right)^\alpha \\ \implies \ln \frac{v_0^{\text{exp1}}}{v_0^{\text{exp3}}} &= \ln \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp1}}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp3}}} \right)^\alpha \\ &= \alpha \ln \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp1}}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp3}}} \end{aligned}$$

$$\implies \boxed{\alpha = \frac{\ln \frac{v_0^{\text{exp1}}}{v_0^{\text{exp3}}}}{\ln \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp1}}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp3}}}}} \implies \text{AN : } \alpha \approx 0,999,$$

$$\text{soit } \alpha = 1.$$

On déduit la valeur de β par un calcul similaire pour les expériences 1 et 2 :

$$\begin{aligned} \implies \frac{v_0^{\text{exp1}}}{v_0^{\text{exp2}}} &= \frac{k[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp1}}^1 [\text{HO}^-]_{0,\text{exp1}}^\beta}{k[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp2}}^1 [\text{HO}^-]_{0,\text{exp2}}^\beta} \quad (\alpha \text{ vaut 1}) \\ \implies \frac{v_0^{\text{exp1}}}{v_0^{\text{exp2}}} &= \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp1}}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp2}}} \left(\frac{[\text{HO}^-]_{0,\text{exp1}}}{[\text{HO}^-]_{0,\text{exp2}}} \right)^\beta \\ \implies \ln \frac{v_0^{\text{exp1}}}{v_0^{\text{exp2}}} &= \ln \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp1}}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp2}}} + \beta \ln \frac{[\text{HO}^-]_{0,\text{exp1}}}{[\text{HO}^-]_{0,\text{exp2}}} \\ \implies \boxed{\beta = \frac{\ln \frac{v_0^{\text{exp1}}}{v_0^{\text{exp2}}} - \ln \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp1}}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}]_{0,\text{exp2}}}}{\ln \frac{[\text{HO}^-]_{0,\text{exp1}}}{[\text{HO}^-]_{0,\text{exp2}}}}} } \end{aligned}$$

$$\implies \text{AN : } \beta \approx 1,001, \text{ soit } \beta = 1.$$

4.19 Mesure du temps de demi réaction

(Utilisation des méthodes n° 3 et 4)

a. En solution aqueuse : $2\text{Fe}_{(aq)}^{3+} + \text{Sn}_{(aq)}^{2+} = 2\text{Fe}_{(aq)}^{2+} + \text{Sn}_{(aq)}^{4+}$

b. D'après l'énoncé, la loi de vitesse de la réaction s'écrit sous la forme : $v = k[\text{Fe}^{3+}]^a [\text{Sn}^{2+}]^b$, avec a et b les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs qu'il s'agit de déterminer. Pour les expériences n° 1 et 2, il y a un large excès de Fe³⁺ par rapport à Sn²⁺, donc il s'agit d'une situation de dégénérescence de l'ordre par rapport à Fe³⁺ : $[\text{Fe}^{3+}] \approx [\text{Fe}^{3+}]_0 \implies v = k_{app} [\text{Sn}^{2+}]^b$ avec $k_{app} = k[\text{Fe}^{3+}]_0^a$ la constante de vitesse apparente de la réaction. Dans les conditions de ces deux expériences, l'ordre apparent de la réaction est b . Or $t_{1/2}$ ne dé-

pend pas de la concentration initiale en Sn^{2+} , donc il s'agit d'un ordre 1, soit $b = 1$.

c. La loi de vitesse s'écrit donc maintenant sous la forme : $v = k[\text{Fe}^{3+}]^a[\text{Sn}^{2+}]$.

Pour les expériences n° 3 et 4, il y a un large excès de Sn^{2+} par rapport à Fe^{3+} , donc il s'agit d'une situation de dégénérescence de l'ordre par rapport à Sn^{2+} : $[\text{Sn}^{2+}] \approx [\text{Sn}^{2+}]_0 \Rightarrow v = k'_\text{app}[\text{Fe}^{3+}]^a$ avec $k'_\text{app} = k[\text{Sn}^{2+}]_0$. Pour ces expériences, l'ordre apparent est a . Or lorsque la concentration initiale en Fe^{3+} double, la valeur de $t_{1/2}$ est divisée par 2, donc $t_{1/2}$ semble inversement proportionnel à la concentration initiale en Fe^{3+} . Autrement dit, il s'agit d'un ordre 2, soit $a = 2$.

d. La loi de vitesse est donc : $v = k[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{Sn}^{2+}]$. Pour l'expérience n° 1, il s'agit d'un ordre apparent 1, donc : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_\text{app}}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k[\text{Fe}^{3+}]_0^2} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}[\text{Fe}^{3+}]_0^2}$$

$$\Rightarrow \text{AN : } k = 0,35 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

e. Pour l'expérience n° 5, on remarque $\frac{[\text{Fe}^{3+}]_0}{2} = [\text{Sn}^{2+}]_0$ et il s'agit des proportions stoechiométriques. Donc les réactifs sont à tout instant dans les proportions stoechiométriques :

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{2} = [\text{Sn}^{2+}]$$

$$\text{Donc } v = k[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{Sn}^{2+}] \Rightarrow v = \frac{k}{2}[\text{Fe}^{3+}]^3$$

$$\text{De plus, } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt}, \text{ donc } \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} + k[\text{Fe}^{3+}]^3 = 0$$

Par intégration après séparation des variables, on a :

$$\frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]^2} - \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]_0^2} = 2kt$$

$$\text{Lorsque } t = t_{1/2}, \text{ alors } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_0}{2}$$

$$\text{d'où } t_{1/2} = \frac{3}{2k[\text{Fe}^{3+}]_0^2} \Rightarrow \text{AN : } t_{1/2} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ s}$$

4.20

Mesure de la densité d'un mélange de gaz

a. Initialement, seul est présent le méthoxyméthyle, donc la densité initiale est égale à la densité du gaz méthoxyméthyle pur, soit : $d_0 = \frac{M}{M_{\text{air}}} \Rightarrow \text{AN : } d_0 = 1,59$

b. Construisons un tableau d'avancement entre l'instant initial et un instant t quelconque, en notant n_{tot} la quantité de matière totale en gaz.

$(\text{CH}_3)_2\text{O}_{(g)} = \text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$					n_{tot}
$t = 0$	n_0	0	0	0	n_0
t	$n_0 - \xi$	ξ	ξ	ξ	$n_0 + 2\xi$

À l'instant t , on a :

$$\begin{aligned} M &= \frac{n_0 - \xi}{n_{\text{tot}}} M + \frac{\xi}{n_{\text{tot}}} M_{\text{CH}_4} + \frac{\xi}{n_{\text{tot}}} M_{\text{CO}} + \frac{\xi}{n_{\text{tot}}} M_{\text{H}_2} \\ &\Rightarrow \overline{M} = \frac{1}{n_{\text{tot}}} [(n_0 - \xi)M + \xi (\underbrace{M_{\text{CH}_4} + M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2}}_{=M})] \\ &\Rightarrow \overline{M} = \frac{n_0}{n_{\text{tot}}} M \text{ soit encore : } \overline{M} = \frac{n_0}{n_0 + 2\xi} M \end{aligned}$$

D'où :

$$d = \frac{\overline{M}}{M_{\text{air}}} \Rightarrow d = \frac{M}{M_{\text{air}}} \frac{n_0}{n_0 + 2\xi} \Rightarrow d = d_0 \frac{n_0}{n_0 + 2\xi}$$

c. La loi de vitesse est de la forme : $v = k[(\text{CH}_3)_2\text{O}]$. Soit en notant C la concentration en méthoxyméthyle : $v = kC$. De plus, la vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction de la vitesse de disparition du méthoxyméthyle :

$$\begin{aligned} v &= -\frac{dC}{dt} \Rightarrow v = kC = -\frac{dC}{dt} \Rightarrow \frac{dC}{C} = -kdt \\ &\Rightarrow \int_{t=0}^t \frac{dC}{C} = \int_{t=0}^t -kdt \Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -kt. \end{aligned}$$

Et le rapport des concentrations est égal au rapport des quantités de matière :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \ln \frac{n_0 - \xi}{n_0} &= -kt \Rightarrow \ln \frac{1 - \frac{\xi}{n_0}}{1} = -kt \\ \Rightarrow \ln \left(1 - \frac{\xi}{n_0}\right) &= -kt \end{aligned}$$

La relation établie à la question précédente permet d'exprimer le rapport ξ/n_0 :

$$\begin{aligned} d &= d_0 \frac{n_0}{n_0 + 2\xi} \Rightarrow \frac{d}{d_0} = \frac{n_0}{n_0 + 2\xi} \\ &\Rightarrow \frac{d_0}{d} = \frac{n_0 + 2\xi}{n_0} = 1 + 2 \frac{\xi}{n_0} \Rightarrow \frac{\xi}{n_0} = \frac{d_0}{2d} - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \ln \left(1 - \frac{\xi}{n_0}\right) &= -kt \Rightarrow \ln \left[1 - \left(\frac{d_0}{2d} - \frac{1}{2}\right)\right] = -kt \\ &\Rightarrow k = -\frac{1}{t} \ln \left(\frac{3}{2} - \frac{d_0}{2d}\right) \end{aligned}$$

Cette relation est vérifiée en particulier pour $t = 30$ min où la densité vaut 0,56. $\Rightarrow \text{AN : } k = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

4.21

Un peu de pression

(Utilisation de la méthode n° 2)



L'énoncé ne suggère pas l'ordre de la réaction. Il faut donc faire une hypothèse sur l'ordre de la réaction, sachant que les ordres les plus courants sont 1 ou 2.

a. Faisons l'hypothèse d'un ordre 2 par rapport à l'éthanal. La loi de vitesse est donc la suivante : $v = k[H_3CCHO]^2$. Considérons un tableau d'avancement volumique x , puisque le volume du réacteur est constant :

<chem>H3CCHO -> CH4 + CO</chem>			
Concentrations à $t = 0$	C_0	0	0
Concentrations à t	$C_0 - x$	x	x



L'équation d'état des gaz parfaits est applicable à chacun des gaz i , soit en notant p_i sa pression partielle et n_i sa quantité de matière : $p_i V = n_i RT$.

À tout instant, la pression totale est la somme des pressions partielles :

$$\begin{aligned} P &= p_{H_3CCHO} + p_{CH_4} + p_{CO} \\ \implies P &= n_{H_3CCHO} \frac{RT}{V} + n_{CH_4} \frac{RT}{V} + n_{CO} \frac{RT}{V} \\ \implies P &= C_{H_3CCHO} RT + C_{CH_4} RT + C_{CO} RT \\ \implies P &= (C_0 - x)RT + xRT + xRT \\ \implies P &= (C_0 + x)RT \end{aligned}$$

Cette égalité est vraie en particulier initialement, où l'on choisit de noter la pression totale P_0 et où l'avancement volumique est nul : $P_0 = C_0 RT$ avec C_0 la concentration initiale.

Exprimons la vitesse de la réaction de deux façons. Par définition : $v = \frac{dx}{dt}$ et de plus : $v = k[H_3CCHO]^2 = k(C_0 - x)^2$

$$\begin{aligned} \implies \frac{dx}{dt} &= k(C_0 - x)^2 \\ \implies \frac{dx}{(C_0 - x)^2} &= kdt \implies \int_{t=0}^t \frac{dx}{(C_0 - x)^2} = k \int_{t=0}^t dt \\ \implies \left[\frac{1}{C_0 - x} \right]_{t=0}^t &= kt \implies \frac{1}{C_0 - x} - \frac{1}{C_0} = kt \end{aligned}$$

Il faut maintenant transposer cette relation sur les pressions :

$$P_0 = C_0 RT \implies C_0 = \frac{P_0}{RT}$$

et $P = (C_0 + x)RT \implies P = C_0 RT + xRT = P_0 + xRT$

$$\implies x = \frac{P - P_0}{RT}. D'où : \frac{1}{C_0 - x} - \frac{1}{C_0} = kt$$

$$\implies \frac{1}{\frac{P_0}{RT} - \frac{P - P_0}{RT}} - \frac{1}{\frac{P_0}{RT}} = kt$$

$$\implies \frac{RT}{2P_0 - P} - \frac{RT}{P_0} = kt.$$

Et finalement

$$\frac{1}{2P_0 - P} = \frac{k}{RT}t + \frac{1}{P_0}$$

Effectuons alors la représentation graphique de la fonction :

$$\frac{1}{2P_0 - P} = f(t). P_0 \text{ est la valeur de la pression à l'instant initial : } P_0 = 283 \text{ hPa} = 283.10^2 \text{ Pa}$$

t (min)	0	4,0	9,0
$\frac{1}{2P_0 - P}$ (Pa ⁻¹)	$3,53.10^{-5}$	$3,72.10^{-5}$	$3,94.10^{-5}$
t (min)	14,0	20,0	26,5
$\frac{1}{2P_0 - P}$ (Pa ⁻¹)	$4,17.10^{-5}$	$4,43.10^{-5}$	$4,72.10^{-5}$
t (min)	34,0	42,5	53,0
$\frac{1}{2P_0 - P}$ (Pa ⁻¹)	$5,05.10^{-5}$	$5,43.10^{-5}$	$5,92.10^{-5}$

On obtient par régression linéaire une équation :

$$\frac{1}{2P_0 - P} = 4,48.10^{-7}t + 3,53.10^{-5} \text{ avec } R^2 = 1$$

$|R| = 1$, donc l'hypothèse d'un ordre 2 est vérifiée.

b. Le temps de demi réaction correspond à un avancement volumique égal à la moitié de l'avancement maximal, donc ici la moitié de la concentration initiale en éthanal : $x_{(t=\tau_{1/2})} = \frac{C_0}{2}$

$$\implies \frac{1}{C_0 - C_0/2} - \frac{1}{C_0} k\tau_{1/2} \implies \tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k}.$$

$$\text{Et avec } C_0 = \frac{P_0}{RT}, \text{ on obtient : } \tau_{1/2} = \frac{RT}{k} \frac{1}{P_0}.$$

On remarque que $\frac{RT}{k}$ est l'inverse du coefficient directeur de la droite moyenne tracée, donc $\frac{RT}{k} = \frac{1}{4,48.10^{-7}}$ min.Pa

$$\implies \text{AN : } \tau_{1/2} = 78,9 \text{ min}$$

4.22

Une isomérisation limitée

a. D'après l'énoncé : $v_1 = k_1[E]$ et $v_{-1} = k_{-1}[C]$. La vitesse volumique de formation de C est :

$$\frac{d[C]}{dt} = v_1 - v_{-1} \implies \frac{d[C]}{dt} = k_1[E] - k_{-1}[C]$$

Les concentrations à l'instant t sont : $[E] = [E]_0 - x$ et $[C] = [C]_0 + x = x$. Donc

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[E] - k_{-1}[C] \implies \frac{dx}{dt} = k_1([E]_0 - x) - k_{-1}x$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1[E]_0}$$

b. À l'équilibre, l'avancement ne varie plus, donc $\frac{dx}{dt} \Big|_{x=x_{\text{éq}}} = 0$

$$\Rightarrow 0 = (k_1 + k_{-1})x_{\text{éq}} - k_1[E]_0 \Rightarrow \boxed{x_{\text{éq}} = \frac{k_1[E]_0}{k_1 + k_{-1}}}$$



Ne pas confondre valeur de la dérivée à l'équilibre et dérivée de la valeur à l'équilibre. Il faut noter $\frac{dx}{dt} \Big|_{x=x_{\text{éq}}} = 0$ et pas $\frac{dx_{\text{éq}}}{dt} = 0$,

car la dérivée d'une constante est évidemment nulle.

c. Les concentrations sont inchangées au niveau macroscopique, mais les deux réactions opposées ont constamment lieu au niveau microscopique avec des vitesses égales. Leurs vitesses se compensent, ce qui fait que la composition du système n'évolue plus, mais il s'agit d'un équilibre dynamique.

d. À partir des équations $\frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1[E]_0$ et $0 = (k_1 + k_{-1})x_{\text{éq}} - k_1[E]_0$, on somme la seconde à la première : $\frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_{-1})(x - x_{\text{éq}})$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(x_{\text{éq}} - x)} = (k_1 + k_{-1})dt$$

$$\Rightarrow \int_{t=0}^t \frac{dx}{(x_{\text{éq}} - x)} = \int_{t=0}^t (k_1 + k_{-1})dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{éq}} - x} = (k_1 + k_{-1})t$$

$$\Rightarrow x = x_{\text{éq}} [1 - \exp(-(k_1 + k_{-1})t)] \text{ ou}$$

$$\boxed{x = \frac{k_1[E]_0}{k_1 + k_{-1}} [1 - \exp(-(k_1 + k_{-1})t)]}$$

e. Prenons pour valeur $x_{\text{éq}} = 0,93$ obtenue pour un temps infini. Une régression linéaire sur la fonction $\ln \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{éq}} - x} = f(t)$ doit conduire à une droite moyenne de pente $(k_1 + k_{-1})$. Voici le tableau des valeurs :

t (min)	0,0	6,0	10,0	15,0
$\ln \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{éq}} - x}$	0,0	0,18	0,28	0,44
t (min)	26,0	50,0	100,0	∞
$\ln \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{éq}} - x}$	0,75	1,5	2,9	-

On obtient l'équation de la droite moyenne :

$\ln \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{éq}} - x} = 0,0293 t$ avec un coefficient de corrélation R tel que $R^2 = 0,999$. $|R| \approx 1$, donc les mesures expérimentales valident l'expression obtenue.

f. La pente de la droite nous donne : $k_1 + k_{-1} = 2,93 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Et la valeur de l'avancement à l'équilibre peut nous permettre de trouver la valeur du rapport des constantes de vitesses :

$$x_{\text{éq}} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} [E]_0 \Rightarrow x_{\text{éq}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_1}} [E]_0 \Rightarrow$$

$$\frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E]_0}{x_{\text{éq}}} - 1 \Rightarrow \text{AN} : \frac{k_{-1}}{k_1} = 7,53 \cdot 10^{-2}. \text{ Des deux équations, on déduit : } k_1 = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ et } k_{-1} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

4.23

Dismutation des ions hypochlorite

a. Selon l'énoncé, la loi de vitesse de la réaction est $v = k[\text{ClO}^-]^2$. De plus, la vitesse de la réaction est la vitesse de disparition de ClO^- : $v = -\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt}$.

$$\Rightarrow -\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = k[\text{ClO}^-]^2 \Rightarrow -\frac{d[\text{ClO}^-]}{[\text{ClO}^-]^2} = kdt$$

$$\Rightarrow \int_{t=0}^t -\frac{d[\text{ClO}^-]}{[\text{ClO}^-]^2} = \int_{t=0}^t kdt$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[\text{ClO}^-]} = \frac{1}{[\text{ClO}^-_0]} + kt} \text{ avec } [\text{ClO}^-_0] \text{ la concentration initiale en ClO}^-.$$

b. À l'instant τ considéré, la concentration est égale à 70 % de la concentration initiale, soit 0,70 fois la concentration initiale : $[\text{ClO}^-]_{t=\tau} = 0,70 \times [\text{ClO}^-_0]$

$$\Rightarrow \frac{1}{0,70 \times [\text{ClO}^-_0]} = \frac{1}{[\text{ClO}^-]} + k\tau$$

$$\Rightarrow \tau = \left(\frac{1}{0,70} - 1 \right) \frac{1}{k[\text{ClO}^-_0]}$$

$$\Rightarrow \text{AN} : \tau = \left(\frac{1}{0,70} - 1 \right) \frac{1}{3,1 \cdot 10^{-3} \times 0,10} \approx 1382 \text{ s}$$

$$\Rightarrow \tau = 23 \text{ min.}$$

c. Soit τ' le temps nécessaire à cette nouvelle température et k' la valeur de la constante de vitesse de la réaction. Comme précédemment : $\tau' = \left(\frac{1}{0,70} - 1 \right) \frac{1}{k'[\text{ClO}^-_0]}$. En faisant le quotient membres à membres, les concentrations initiales étant égales, on a : $\frac{\tau'}{\tau} = \frac{k}{k'} \Rightarrow \tau' = \tau \frac{k}{k'}$. De plus, la relation d'Arrhenius est valable à $T = 343 \text{ K}$ et $T' = 363 \text{ K}$. On note A le facteur préexponentiel et E_a l'énergie d'activation de la réaction :

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \text{ et } k' = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT'} \right)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{k}{k'} &= \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT'}\right)} \\ \Rightarrow \frac{k}{k'} &= \exp\left(\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right]\right) \\ \Rightarrow \tau' &= \tau \exp\left(\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right]\right) \\ \Rightarrow \text{AN : } \tau' &= 9,3 \text{ min.} \end{aligned}$$

4.24 Cinétique de l'oxydation des ions iodure (Utilisation des méthodes n° 1 et 4)

a. La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance A de la solution est proportionnelle à la concentration en diiode et à la longueur de portion de solution traversée, en principe la longueur de cuve ℓ : $A = \varepsilon\ell[I_2]$. Le coefficient de proportionnalité ε est le coefficient d'absorption molaire du diiode, qui dépend essentiellement de la longueur d'onde de travail et de la température, mais aussi du solvant.

b. On choisit souvent pour longueur d'onde de travail celle qui correspond au maximum d'absorption de l'espèce considérée. Cela augmente la précision. Pour déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption, il faut tracer le spectre d'absorption de l'espèce considérée, c'est-à-dire le graphe de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

c. La longueur d'onde de 454 nm correspond au domaine du bleu-violet. Or la couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur absorbée. Le diiode en solution aqueuse apparaît de couleur brun jaune, ce qui correspond bien à une absorption des longueurs d'onde du domaine du bleu et du violet.

d. D'après la représentation graphique, on obtient une droite moyenne passant par l'origine, donc l'absorbance est proportionnelle à la concentration en diiode et la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

e. Les concentrations initiales des ions sont égales aux concentrations apportées en solides : $[I^-]_0 = \frac{25,0 \times 0,250}{25,0 + 15,0}$

$$\Rightarrow [I^-]_0 = 0,156 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = \frac{15,0 \times 6,25 \cdot 10^{-3}}{25,0 + 15,0}$$

$$\Rightarrow [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

f. On a $\frac{[I^-]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} = 67 \gg 1$, donc les ions iodure sont introduits en large excès. La concentration en ions iodure ne varie donc pas de façon significative et reste constante en apparence et égale à la concentration initiale : $[I^-] \approx [I^-]_0$.

On en déduit : $v = k[I^-]^p[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^n \approx k[I^-]_0^p[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^n$. Soit :

$v = k_{app}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^n$, en posant $k_{app} = k[I^-]_0^p$ la constante de vitesse apparente de la réaction. Dans les conditions de l'expérience, il y a dégénérescence de l'ordre de la réaction et la loi de vitesse ne fait apparaître que l'ordre partiel par rapport aux ions peroxydisulfate, que l'on peut déterminer.

g. On peut faire un tableau d'avancement volumique x :

	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \text{ (aq)}$	$+ 2\text{I}^- \text{ (aq)}$	$\longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} \text{ (aq)}$	$+\text{I}_2 \text{ (aq)}$
$t = 0$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$	$[\text{I}^-]_0$	0	0
t	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - x$	$[\text{I}^-]_0 - 2x$	$2x$	x

$$\text{On a : } [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - x \text{ et } [\text{I}_2] = x$$

$$\Rightarrow [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - [\text{I}_2].$$

h. Faisons une hypothèse d'ordre 1. Alors : $v = k_{app}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$.

$$\text{De plus : } v = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt},$$

$$\text{d'où : } -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k_{app}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \Rightarrow \text{Par intégration :}$$

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} = -k_{app}t. \text{ On peut donc effectuer la repré-}$$

sentation graphique de la fonction $\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} = f(t)$ qui doit conduire à une droite moyenne qui passe par l'origine si l'hypothèse sur l'ordre est juste.

i. On a $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - [\text{I}_2]$ et $A = \varepsilon\ell[I_2]$

$$\Rightarrow [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - \frac{A}{\varepsilon\ell}$$

Il s'agit seulement de déterminer la valeur de $\varepsilon\ell$ à l'aide du graphe qui traduit la loi de Beer-Lambert, comme la valeur de la pente de la droite moyenne :

$$\varepsilon\ell = \frac{2,50 - 0}{20,0 \cdot 10^{-4} - 0} \Rightarrow \varepsilon\ell = 1,25 \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$$

Nous sommes ainsi en mesure de calculer les valeurs des rapports $\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}$ par la relation suivante :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - \frac{A}{\varepsilon\ell}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} = 1 - \frac{A}{\varepsilon\ell} \frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}$$

j. Calculons les valeurs :

$t \text{ (min)}$	0,0	4,0	8,0	12,0	16,0
$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}$	0,0	-0,13	-0,26	-0,39	-0,52

Une régression linéaire conduit à l'équation suivante :

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} = -0,0325t \quad \text{avec } R^2 = 1$$

Le coefficient de corrélation R est tel que $|R| = 1$, donc cela confirme l'hypothèse d'un ordre 1. La constante de vitesse apparente est l'opposée de la pente de la droite moyenne, soit : $k_{app} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

4.25

Réduction des ions peroxodisulfate

a. L'équivalence d'un titrage est l'instant du titrage où les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques de la réaction de titrage.

b. À l'équivalence du titrage, nous avons donc :

$$n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^{\text{introduit}} = \frac{n_{\text{I}^-}^{\text{initial}}}{2}, \text{ soit en traduisant sur les concentrations et}$$

$$\text{volumes : } C_1 V_1 = \frac{C_0 V_0}{2} \implies C_0 = \frac{2C_1 V_1}{V_0}$$

$$\implies \text{AN : } C_0 = 0,040 \text{ mol.L}^{-1}$$

c. Un titrage d'oxydoréduction peut être suivi par potentiométrie, c'est-à-dire mesure d'une différence de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence (de potentiel constant).



Un titrage colorimétrique n'est pas possible puisque le diiode est coloré et se forme dès le début du titrage.

d. La réaction admet un ordre par rapport aux réactifs, donc la loi de vitesse se met sous la forme $v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^a[\text{I}^-]^b$ avec a et b les ordres partiels. En particulier : $v_0 = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^a[\text{I}^-]_0^b$. Pour les expériences n° 1, 2 et 3, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ est constante alors que $[\text{I}_2]_0$ varie. Or $v_0 = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^a[\text{I}^-]_0^b$

$$\implies \ln v_0 = \ln(k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^a) + b \ln [\text{I}^-]_0.$$

La représentation graphique de la fonction $\ln v_0 = f(\ln [\text{I}^-]_0)$ doit conduire à une droite moyenne de pente b . Calculons les valeurs :

n°	$\ln [\text{I}^-]_0$	$\ln v_0$
1	-2,30	-7,60
2	-3,00	-8,31
3	-3,69	-8,98

La régression linéaire conduit à une équation $\ln v_0 = 0,9929 \ln [\text{I}^-]_0 - 5,32$ avec un coefficient de corrélation R tel que $R^2 \approx 1$. Donc l'ordre partiel par rapport à I^- est $b = 1$.

e. On procède de la même manière avec les expériences n° 1, 4 et 5 où seule $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ varie. $v_0 = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^a[\text{I}^-]_0^b$.

$$\implies \ln v_0 = \ln(k[\text{I}^-]_0^b) + a \ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$$

La représentation graphique de la fonction $\ln v_0 = f(\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0)$ doit conduire à une droite moyenne de pente a . Calculons les valeurs :

n°	$\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$	$\ln v_0$
1	-2,30	-7,60
2	-3,00	-8,29
3	-3,69	-9,00

La régression linéaire conduit à une équation $\ln v_0 = 1,007 \ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - 5,28$ avec un coefficient de corrélation R tel que $R^2 \approx 1$. Donc l'ordre partiel par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est $a = 1$.

f. Nous avons donc $v_0 = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0[\text{I}^-]$

$\implies k = \frac{v_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0[\text{I}^-]}$. Pour chaque expérience, il s'agit de calculer la valeur de la constante de vitesse et de faire la moyenne des valeurs obtenues : $k = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

g. L'expérience 4 correspond aux proportions stoechiométriques de la réaction : $\frac{[\text{I}^-]_0}{2} = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$. Donc à tout instant :

$$\frac{[\text{I}^-]}{2} = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \text{ et } v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-] \implies v = 2k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

$$\text{De plus, } v = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} \text{ d'où } -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = 2k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^2$$

$$\implies -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^2} = 2kdt$$

$$\implies \int_{t=0}^t -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^2} = \int_{t=0}^t 2kdt$$

$$\implies \frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} = \frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} + 2kt$$

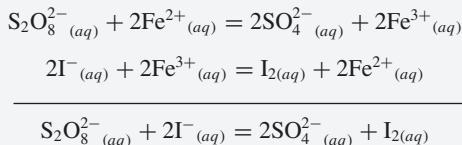
h. Le temps de demi réaction $t_{1/2}$ correspond à une concentration égale à la moitié de la concentration initiale, soit

$$\implies \frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0/2} = \frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0} + 2kt_{1/2}$$

$$\implies t_{1/2} = \frac{1}{2k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}$$

$$\implies \text{AN : } t_{1/2} = 2,0 \cdot 10^2 \text{ s.}$$

i. Dans le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Fe^{2+} est un réducteur, donc il réagit dans un premier temps avec l'oxydant $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ selon : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\text{Fe}^{2+}{}_{(aq)} = 2\text{SO}_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\text{Fe}^{3+}{}_{(aq)}$. Puis Fe^{3+} formé est un oxydant qui peut réagir avec I^- selon $2\text{I}^-{}_{(aq)} + 2\text{Fe}^{3+}{}_{(aq)} = \text{I}_2{}_{(aq)} + 2\text{Fe}^{2+}{}_{(aq)}$. La somme de ces équations permet bien de retrouver le bilan :



j. La relation d'Arrhenius est vérifiée à 25 °C et à 35 °C. Notons $T_1 = 298$ K et $T_2 = 308$ K les températures absolues correspondantes et k_1 et k_2 les valeurs de la constante de vitesse à ces températures :

$$\begin{aligned} k_1 &= A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right) \text{ et } k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right) \\ \implies \frac{k_2}{k_1} &= \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]\right) \\ \implies E_a &= \frac{R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \\ \implies \text{AN avec } \frac{k_2}{k_1} &= 2 \text{ donne } E_a = 53 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

4.26 Oxydation du propanol

(Utilisation des méthodes n° 2 et 4)

a. On a :

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{8} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \\ &= \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt} \end{aligned}$$



L'eau étant le solvant, elle n'apparaît pas car la concentration en solvant n'est pas accessible.

b. On note k la constante de vitesse de la réaction, et α , β et γ les ordres partiels par rapport aux différents réactifs : $v = k[\text{HCrO}_4^-]^\alpha [A]^\beta [\text{H}^+]^\gamma$.

c. Les concentrations initiales sont telles que : $\frac{[A]_0}{[\text{HCrO}_4^-]_0} \approx 74$ et $\frac{[\text{H}^+]_0}{[\text{HCrO}_4^-]_0} \approx 250$. Un large excès de A et de H^+ par rapport à $[\text{HCrO}_4^-]$ se traduit par une situation de dégénérescence de l'ordre par rapport à A et H^+ . On peut considérer que leurs concentrations restent approximativement constantes : $[A] \approx [A]_0$ et $[\text{H}^+] \approx [\text{H}^+]_0$.

D'où : $v = k[\text{HCrO}_4^-]^\alpha [A]^\beta [\text{H}^+]^\gamma \approx k[\text{HCrO}_4^-]^\alpha [A]_0^\beta [\text{H}^+]_0^\gamma$
 $\implies v = k_1[\text{HCrO}_4^-]^\alpha$ avec k_1 une constante de vitesse apparente de la réaction : $k_1 = [A]_0^\beta [\text{H}^+]_0^\gamma$. L'ordre de la réaction,

qui était $(\alpha + \beta + \gamma)$ devient α dans les conditions de l'expérience.

$$\begin{aligned} \mathbf{d.} \text{ Faisons l'hypothèse d'un ordre partiel 1 par rapport à HCrO}_4^-. \text{ Alors } v &= k_1[\text{HCrO}_4^-]. \text{ De plus, } v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt}, \\ \text{donc } -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt} &= k_1[\text{HCrO}_4^-] \\ \implies \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{HCrO}_4^-]} &= -2k_1 dt \\ \implies \int_{t=0}^t \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{HCrO}_4^-]} &= - \int_{t=0}^t 2k_1 dt \\ \implies \boxed{\ln [\text{HCrO}_4^-] = -2k_1 t + \ln [\text{HCrO}_4^-]_0} \end{aligned}$$

La représentation graphique de la fonction $\ln [\text{HCrO}_4^-] = f(t)$ doit conduire à une droite moyenne. Calculons les valeurs avec la concentration en mol.L⁻¹ :

t (min)	0	20	40	60	80
$\ln [\text{HCrO}_4^-]$	-6,83	-7,31	-7,78	-8,26	-8,73

La régression linéaire donne une équation $\ln [\text{HCrO}_4^-] = -0,0238 t - 6,832$ avec un coefficient de corrélation R tel que $R^2 = 1$, ce qui valide l'hypothèse d'ordre 1 : $\alpha = 1$.

De plus, nous déduisons de la pente la valeur de la constante de vitesse apparente : $2k_1 = 0,0238 \text{ min}^{-1}$

$$\implies k_1 = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

e. Cette fois-ci, il n'y a dégénérescence de l'ordre que par rapport à H^+ car il est le seul à être en large excès devant les autres réactifs, donc $[\text{H}^+] \approx [\text{H}^+]_0$ et alors

$$v = k[\text{HCrO}_4^-][A]^\beta [\text{H}^+]^\gamma \approx k[\text{HCrO}_4^-][A]^\beta [\text{H}^+]_0^\gamma$$

$\implies v = k_2[\text{HCrO}_4^-][A]^\beta$ avec k_2 une constante de vitesse apparente de la réaction : $k_2 = k[\text{H}^+]_0^\gamma$. L'ordre de la réaction, qui était $(1 + \beta + \gamma)$ devient $(1 + \beta)$ dans les conditions de l'expérience.

De plus, les réactifs restants sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction. En effet, nous avons $\frac{[A]_0}{3} = \frac{[\text{HCrO}_4^-]_0}{2}$, soit $\frac{a}{3} = \frac{b}{2}$. Donc à tout instant :

$$\frac{[A]}{3} = \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{2}. \text{ Et alors}$$

$$v = k_2[\text{HCrO}_4^-][A]^\beta \implies v = \frac{2}{3}k_2[A]^{\beta+1}.$$

Enfin, les données sont $x = [\text{Cr}^{3+}]$, mais l'on doit pouvoir faire le lien avec $[A]$ grâce à un tableau d'avancement volumique. Notons y l'avancement volumique de la réaction (et pas x car la notation x est déjà utilisée !!).

	2HCrO ₄ ⁻	+ 3A	+ 8H ⁺	= 2Cr ³⁺	+ 3B	+ 8H ₂ O	
$t = 0$	2/3 × a	a	//	0	0	//	
t	2/3 × a - 2y	a - 3y	//	2y = x	3y	//	

D'où $v = \frac{2}{3}k_2[A]^{\beta+1} \implies v = \frac{2}{3}k_2(a - 3y)^{\beta+1}$

 $\implies v = \frac{2}{3}k_2(a - \frac{3}{2}x)^{\beta+1}$. Faisons alors l'hypothèse d'un ordre partiel 1 par rapport à A : $v = \frac{2}{3}k_2(a - \frac{3}{2}x)^2$. De plus, $v = \frac{1}{2}\frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dx}{dt} \implies v = \frac{1}{2}\frac{dx}{dt} = \frac{2}{3}k_2(a - \frac{3}{2}x)^2$. Il s'agit d'intégrer cette équation différentielle :
 $\implies \frac{dx}{(a - \frac{3}{2}x)^2} = \frac{4}{3}k_2 dt$
 $\implies \int_{t=0}^t \frac{dx}{(a - \frac{3}{2}x)^2} = \int_{t=0}^t \frac{4}{3}k_2 dt$
 $\implies \left[\frac{2}{3} \frac{1}{a - \frac{3}{2}x} \right]_{t=0}^t = \frac{4}{3}k_2 t$
 $\implies \boxed{\frac{1}{a - \frac{3}{2}x} = 2k_2 t + \frac{1}{a}}$

La représentation graphique de la fonction $\frac{1}{a - \frac{3}{2}x} = f(t)$ doit conduire à une droite moyenne représentative de cette fonction affine. Calculons les valeurs avec : $a = 15.10^{-3}$ mol.L⁻¹

t (min)	0	40	160	270	450
$\frac{1}{a - \frac{3}{2}x}$ (L.mol ⁻¹)	66,7	93,5	174	248	368

La régression linéaire donne une équation $\frac{1}{a - \frac{3}{2}x} =$

0,6705 $t + 66,6$ avec un coefficient de corrélation R tel que $R^2 = 1$, ce qui valide l'hypothèse d'ordre partiel 1 : $\beta = 1$. De plus, nous déduisons de la pente la valeur de la constante de vitesse apparente : $2k_2 = 0,6705$ L.mol⁻¹.min⁻¹

$\implies k_2 = 0,335$ L.mol⁻¹.min⁻¹.

f. À partir des expressions des constantes de vitesse apparentes : $k_1 = k[A]_{0,\text{exp1}}[\text{H}^+]_{0,\text{exp1}}^\gamma$ et $k_2 = k[\text{H}^+]_{0,\text{exp2}}^\gamma$, faisons le quotient membres à membres :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k[A]_{0,\text{exp1}}[\text{H}^+]_{0,\text{exp1}}^\gamma}{k[\text{H}^+]_{0,\text{exp2}}^\gamma} = \frac{[A]_{0,\text{exp1}}[\text{H}^+]_{0,\text{exp1}}^\gamma}{[\text{H}^+]_{0,\text{exp2}}^\gamma}$$

$$\implies \frac{k_1}{k_2[A]_{0,\text{exp1}}} = \left(\frac{[\text{H}^+]_{0,\text{exp1}}}{[\text{H}^+]_{0,\text{exp2}}} \right)^\gamma$$

$$\implies \boxed{\gamma = \frac{\ln \left(\frac{k_1}{k_2[A]_{0,\text{exp1}}} \right)}{\ln \left(\frac{[\text{H}^+]_{0,\text{exp1}}}{[\text{H}^+]_{0,\text{exp2}}} \right)}}$$

$\implies \text{AN} : \gamma \approx 2,0023 \text{ soit } \gamma = 2$

g. Il est possible de l'évaluer avec les expressions des constantes de vitesse apparentes :

$k_1 = k[A]_{0,\text{exp1}}[\text{H}^+]_{0,\text{exp1}}^\gamma$ ou $k_2 = k[\text{H}^+]_{0,\text{exp2}}^\gamma$ soit encore $k_1 = k[A]_{0,\text{exp1}}[\text{H}^+]_{0,\text{exp1}}^2$ ou $k_2 = k[\text{H}^+]_{0,\text{exp2}}^2$

$$\text{Par exemple : } k = \frac{k_2}{[\text{H}^+]_{0,\text{exp2}}^2}$$

$\implies \text{AN} : k = 2,04$ L³.mol⁻³.min⁻¹



L'unité de k est celle d'une constante de vitesse d'une réaction d'ordre global 4, avec les concentrations en mol.L⁻¹ et le temps en min dans les calculs numériques.

La cinétique du point de vue microscopique

CHAPITRE 5

Plan

5.1 Actes élémentaires	83
5.2 Mécanismes réactionnels	91
Tests et exercices	102
Corrigés des exercices	108

Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en place des méthodes d'étude de la cinétique de réactions chimiques du point de vue macroscopique, c'est-à-dire la réaction chimique globale et son équation stoechiométrique associée.

Nous allons maintenant considérer la cinétique de la réaction chimique du point de vue microscopique. Très souvent, la réaction globale observée traduit un ensemble de plusieurs **processus élémentaires** à l'échelle microscopique. L'ensemble de ces processus élémentaires constitue le **mécanisme de la réaction**.

Aborder le point de vue microscopique vise à comprendre les résultats obtenus par l'étude expérimentale (macroscopique) de la cinétique des réactions chimiques.

Prérequis

- Notions de cinétique macroscopique (chapitre 4)
- Molécules, choc (ou collision) intermoléculaire

Objectifs

- Comprendre les notions d'acte élémentaire (ou processus élémentaire) et de mécanisme réactionnel.
- Connaître les concepts de cinétique microscopique.
- Savoir étudier un mécanisme réactionnel pour retrouver les caractéristiques de la réaction globale.

5.1 Actes élémentaires

5.1.1 Première approche

Nécessité des actes élémentaires

Plusieurs raisons obligent à considérer que la réaction globale observée à l'échelle macroscopique correspond au bilan d'un ensemble de réactions qui ont lieu entre les molécules même, à l'échelle microscopique. Considérons quelques exemples.



L'adjectif « microscopique » est consacré par l'usage, mais l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule est 10^{-10} à 10^{-9} m et pas 10^{-6} m, donc il faudrait plus justement parler d'une échelle nanoscopique.

Exemple 1

Considérons par exemple trois réactions globales en phase gaz, apparemment similaires, dont les équations stœchiométriques sont : $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) = 2\text{HI}(g)$, $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) = 2\text{HCl}(g)$ et $\text{H}_2(g) + \text{Br}_2(g) = 2\text{HBr}(g)$

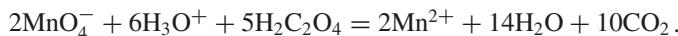
Ces trois réactions observées dans des conditions analogues ne présentent pas du tout des lois de vitesse identiques. On observe respectivement :

- $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$; la réaction admet un ordre global 2.
- $v = k[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$; la réaction admet un ordre global 3/2.
- $v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$; la réaction n'admet pas d'ordre.

Ces différences montrent nécessairement que ces trois réactions globales ne correspondent pas à un même déroulement à l'échelle des molécules.

Exemple 2

Considérons un autre exemple, la réaction chimique dont l'équation stœchiométrique est la suivante :



Si ce bilan de matière correspondait à ce qui se produit réellement à l'échelle microscopique, il faudrait la rencontre simultanée de 13 entités (ions et molécules) en un point de l'espace, accompagnée de modifications des structures moléculaires très importantes (par exemple la rupture des 4 liaisons manganèse oxygène dans l'ion MnO_4^-). C'est impossible !

Nécessairement, cette réaction ne rend compte que du bilan de matière macroscopique de la réaction et pas de ce qui se déroule à l'échelle des molécules.

Définitions et exemples

Une réaction globale est forcément le reflet à l'échelle macroscopique de processus qui ont lieu à l'échelle des molécules.

Définitions

Un **acte élémentaire** ou **processus élémentaire** est une réaction se déroulant à l'échelle moléculaire en une seule étape : il n'y a pas formation d'espèces chimiques intermédiaires. Au cours d'un acte élémentaire, le nombre d'espèces intervenant comme réactifs est limité et la modification des structures des molécules est faible.

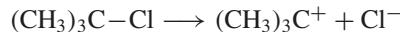
L'ensemble des actes élémentaires qui rend compte des caractéristiques macroscopiques de la réaction globale est le **mécanisme réactionnel**.

Exemples

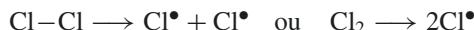
On peut ainsi considérer des actes élémentaires :

- où il y a **rupture hétérolytique** d'une liaison, c'est-à-dire qu'un atome reçoit le doublet d'électrons de la liaison :

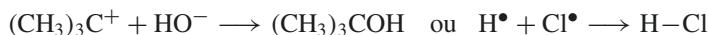
 On reviendra plus précisément sur le mécanisme réactionnel dans le § 5.2 « Mécanismes réactionnels »



- où il y a **rupture homolytique** d'une liaison, c'est-à-dire que les atomes conservent chacun un électron des deux électrons de la liaison :



- où il y a formation d'une liaison :



- où il y a transfert d'un électron :



Les espèces Cl^\bullet , H^\bullet et HO^\bullet notées aussi Cl^\bullet , H^\bullet et HO^- sont des espèces qui possèdent un électron célibataire. Ce sont des **espèces radicalaires ou radicaux**.

5.1.2 Molécularité et ordre

Molécularité

Définitions

On définit la **molécularité** d'un acte élémentaire comme le nombre d'entités intervenant dans la réaction *en tant que réactifs*.

Si une seule entité intervient, l'acte élémentaire est **monomoléculaire**, si deux interviennent, il est **bimoléculaire**, et si trois interviennent, **trimoléculaire**.

Une molécularité égale à 4 (ou au-delà) n'est pas envisageable car la probabilité d'un choc entre quatre entités est trop faible.

Les espèces intervenant dans un acte élémentaire sont nécessairement présentes lors de la réaction *au même moment et au même endroit*. La molécularité vaut ainsi couramment 1 ou 2, et rarement 3 car la probabilité d'une rencontre de trois entités est faible.

Exemples

- Acte monomoléculaire : $Cl-Cl \longrightarrow Cl^\bullet + Cl^\bullet$
- Acte bimoléculaire : $(CH_3)_3C^+ + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH$



Un acte bimoléculaire résulte du choc entre deux molécules. Si le choc est efficace, il y a réaction. En revanche, un acte monomoléculaire met en jeu une seule molécule, donc il ne peut pas y avoir de choc : ce peut être un apport d'énergie lumineuse extérieure, ou bien les vibrations des liaisons au sein de la molécule qui induisent le processus élémentaire.

Il est important de considérer que l'équation d'un acte élémentaire est valable à l'échelle moléculaire, et qu'elle traduit effectivement le nombre d'entités réactives. *Les coefficients stœchiométriques sont forcément les nombres d'entités et ne sont pas définis à un facteur multiplicatif près*, au contraire des réactions globales qui traduisent un bilan sur un nombre démesuré de molécules (de l'ordre de la mole, soit $\sim 10^{23}$ molécules).

Exemples

- Les écritures $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$ et $2\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{Cl}^\bullet$ ne traduisent pas le même acte élémentaire. Dans le premier cas, une molécule de dichlore se dissocie en deux atomes de chlore. Dans le second cas, il y a un choc entre deux molécules de dichlore, et ce choc entraîne la rupture des deux liaisons chlore-chlore (dans ce dernier cas, c'est trop peu probable).
- L'écriture $\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ ne peut ainsi pas correspondre à un acte élémentaire, mais seulement à une réaction globale. Il y a peu de sens à considérer le choc entre une molécule de monoxyde d'azote et une demie molécule de dioxygène...

Loi de Van't Hoff

Jacobus Henricus Van't Hoff (chimiste néerlandais, 1852-1911) a énoncé la loi suivante, à partir de considérations théoriques :



Van't Hoff a obtenu en 1901 le premier prix Nobel de chimie décerné, en proposant une théorie électrolytique de la dissociation.

Tout acte élémentaire admet un ordre, et l'ordre partiel par rapport à un réactif est égal à son coefficient stoechiométrique (considéré positif) dans l'équation qui traduit l'acte élémentaire.

Les conséquences immédiates de cette loi sont les suivantes :

- on peut définir une constante de vitesse pour tout acte élémentaire ;
- l'ordre global d'un acte élémentaire est égal à sa molécularité.

Et la loi de Van't Hoff permet d'écrire la loi de vitesse d'un acte élémentaire, qui ne dépend donc que des concentrations des réactifs.

Exemples

- Pour l'acte élémentaire d'équation $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$, la loi de vitesse est $v = k[\text{Cl}_2]$.
- Pour l'acte élémentaire d'équation $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{OH}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}$, la loi de vitesse est $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+][\text{HO}^-]$.
- Pour un acte élémentaire d'équation $2\text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Br}_2$, la loi de vitesse est $v = k[\text{Br}^\bullet]^2$.



La loi de Van't Hoff permet d'écrire les lois de vitesse des actes élémentaires, qui ne sont évidemment pas d'origine expérimentale, au contraire des lois de vitesse des réactions globales.

La loi de Van't Hoff est assez intuitive au sens où :

- Pour un acte élémentaire monomoléculaire, on conçoit bien que la vitesse volumique est une fonction croissante de la concentration en réactif, car plus il y a d'entités, et plus il y en a qui peuvent réagir.
- Pour un acte élémentaire bimoléculaire, on peut comprendre que plus les réactifs sont concentrés, et plus il y a de chocs, donc plus la vitesse de la réaction est élevée.

Une équation stoechiométrique pour laquelle la loi de Van't Hoff est vérifiée ne traduit pas forcément à un acte élémentaire et peut correspondre à une réaction globale.

Exemple

La décomposition du pentaoxyde de diazote est d'ordre 1 : $v = k[N_2O_5]$. Et on peut associer à la réaction l'équation suivante : $N_2O_5 = 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$. Le coefficient stoechiométrique égal à 1/2 pour le dioxygène montre que cela correspond à un bilan de matière macroscopique, pas à un acte élémentaire.

5.1.3**Profil réactionnel (ou profil énergétique)****Exemple d'une réaction bimoléculaire**

Considérons le processus élémentaire bimoléculaire suivant :



L'acte élémentaire correspond à la rupture homolytique d'une liaison covalente I-H et à la formation d'une liaison covalente H-Cl.

On suppose, pour simplifier le problème, que les trois espèces sont alignées, sachant que c'est l'approche la plus favorable. Il n'y a ainsi que deux variables à considérer : on note d_1 la distance entre H et I et d_2 la distance entre H et Cl. On peut alors considérer l'énergie potentielle d'interaction des 3 atomes, qui ne dépend que de d_1 et d_2 .

Il est possible de modéliser en mécanique quantique l'interaction entre les trois atomes et d'obtenir la surface représentant l'énergie potentielle du système en fonction de d_1 et d_2 (voir figure 5.1).

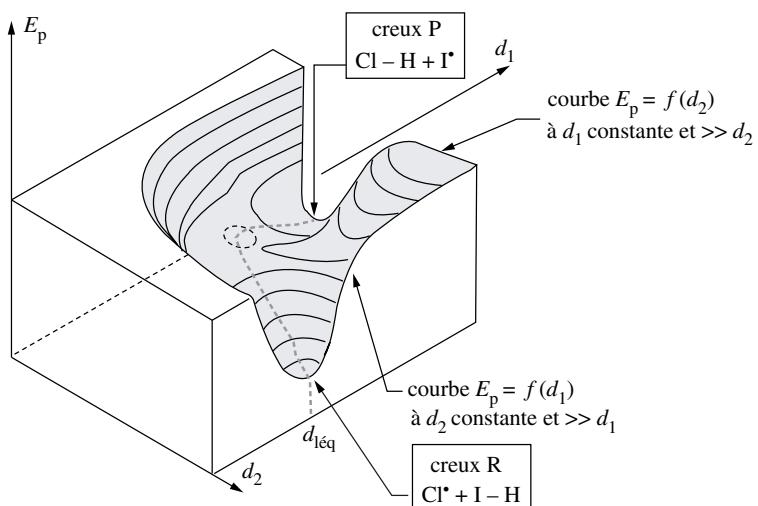


Figure 5.1 La surface d'énergie potentielle accessible au système en évolution.

La surface d'énergie potentielle accessible pour le système en évolution (surface bleutée) présente deux creux reliés par un col.

Les réactifs et les produits sont dans chacun des creux notés R et P.

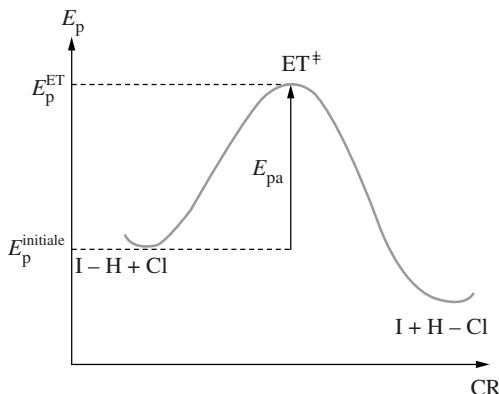


Le chemin réactionnel n'est pas nécessairement suivi par les réactifs pour conduire aux produits, mais c'est le plus probable. Tout autre chemin sur la surface d'énergie potentielle est envisageable, même s'il est moins favorable énergétiquement.

Parmi l'infinité de chemins possibles pour passer des réactifs aux produits, le plus probable est celui qui **minimise l'énergie potentielle**, c'est-à-dire le passage du creux R au creux P par le col (tracé bleu en pointillés). Ce chemin le plus probable est appelé **chemin réactionnel**.

La manipulation de la surface d'énergie potentielle en trois dimensions n'est pas aisée, et il est bien plus pratique de définir un tracé en deux dimensions : le **profil réactionnel**.

Le **profil réactionnel** consiste à représenter l'énergie potentielle du système en évolution en fonction de la **coordonnée réactionnelle** (notée **CR**) c'est-à-dire l'abscisse curviligne le long du chemin réactionnel, mesurée à partir des réactifs. Le profil réactionnel obtenu a l'allure à la figure 5.2.



On peut faire ici une analogie avec la carte de franchissement d'un col lors d'une course cycliste. Le tracé en deux dimensions est obtenu de la même façon à partir du trajet réel effectué dans les trois dimensions de l'espace : l'altitude des coureurs est figurée en ordonnée en fonction de l'abscisse curviligne mesurée le long de la route suivie.

Figure 5.2 Le profil réactionnel obtenu à partir de la figure 5.1.

Le profil réactionnel traduit que l'énergie du système doit augmenter à partir des réactifs le long du chemin réactionnel, puis diminuer pour conduire aux produits de l'acte élémentaire.

Définition



Un état de transition est parfois appelé **complexé activé**.

L'**état de transition** est le système dont l'énergie potentielle est maximale le long du chemin réactionnel. Il correspond ainsi au maximum d'énergie potentielle sur le profil réactionnel. L'état de transition représente un état transitoire dont on ne connaît pas précisément la structure, et que l'on ne peut pas observer expérimentalement car sa durée de vie est très courte ($\sim 10^{-13}$ s).

Dans cet exemple, l'état de transition comporte une liaison en train de se rompre, une autre en train de se former et les atomes sont alignés, donc on peut le représenter ainsi :



Mais il s'agit d'un cas simple, et en général, on ne connaît pas la structure d'un état de transition.

La différence d'énergie potentielle entre l'état de transition (ET) et l'état initial est l'**énergie potentielle d'activation** (notée E_{pa}) de l'acte élémentaire :

$$E_{pa} = E_p^{ET} - E_p^{\text{initialie}}$$

Cette énergie potentielle d'activation représente une **barrière d'énergie** que les réactifs doivent franchir pour conduire aux produits.

Dans le cas d'un acte élémentaire bimoléculaire, la collision (ou choc) est **efficace** si les réactifs :

- ont une énergie cinétique suffisante pour franchir cette barrière d'énergie (**facteur énergétique**),
- et s'approchent en présentant leurs sites réactionnels (**facteur géométrique**).



Parfois, au lieu du symbole « \ddagger » pour symboliser un état de transition, on trouve un symbole « \neq » ou encore un symbole « $\#$ », mais cela est moins rigoureux.



L'énergie potentielle d'activation est souvent exprimée en J (ou en eV) car c'est une énergie d'origine microscopique. Elle peut néanmoins aussi être exprimée en $J \cdot mol^{-1}$, si l'on considère une énergie molaire.

Ainsi, le choc envisagé dans l'exemple précédent n'est efficace que si l'atome de chlore approche du côté de l'atome d'hydrogène, avec lequel il peut former une liaison.

Généralisation

Soit un acte élémentaire quelconque. L'énergie potentielle du système dépend de nombreux paramètres géométriques (distances entre atomes, angles de liaisons,...).

Nous admettons que les définitions et résultats présentés précédemment peuvent être généralisés, quelle que soit la molécularité de l'acte élémentaire.

On distingue alors (figure 5.3) :

- un acte élémentaire **exoénergétique** si l'énergie des produits est plus faible que l'énergie des réactifs ; de l'énergie est alors cédée au milieu extérieur lors du déroulement de l'acte élémentaire ;
- un acte élémentaire **endoénergétique** si l'énergie des produits est plus élevée que l'énergie des réactifs ; de l'énergie est alors reçue du milieu extérieur.

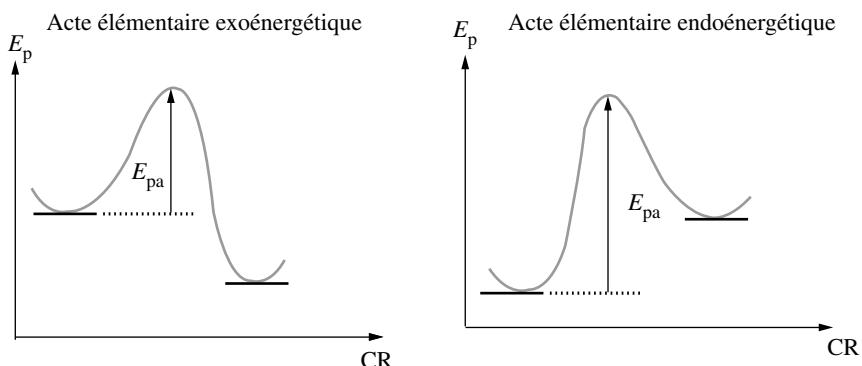


Figure 5.3 Les profils réactionnels d'un acte élémentaire exoénergétique ou endoénergétique.

Relation d'Arrhenius

Des considérations théoriques permettent de montrer que la constante de vitesse d'un acte élémentaire dépend de la température de la façon suivante :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_{pa}}{RT}\right)$$

où A est une constante positive appelé **facteur préexponentiel**

où E_{pa} est l'**énergie potentielle d'activation** de l'acte élémentaire ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

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

La valeur de la constante de vitesse d'un acte élémentaire est donc d'autant plus élevée que son énergie potentielle d'activation est faible, ou que la température est élevée.

Cette relation est du même type que la relation qui apparaît dans la loi d'Arrhenius énoncée pour une réaction globale (voir § 4.2.2). On peut donc parler de relation d'Arrhenius.

Il y a deux différences essentielles : la loi d'Arrhenius est d'origine expérimentale et l'énergie d'activation est une grandeur macroscopique, alors que la relation d'Arrhenius est d'origine théorique et l'énergie potentielle d'activation est une grandeur microscopique.

Dans le cas particulier où l'équation stoechiométrique de la réaction globale traduit un unique acte élémentaire à l'échelle des molécules, l'énergie d'activation et l'énergie potentielle d'activation sont confondues : $E_a = E_{pa}$. En conséquence, et *a priori* seulement dans ce cas particulier, l'énergie d'activation de la réaction globale est nécessairement une grandeur positive et représente effectivement une barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour conduire aux produits.

5.1.4 Postulat de Hammond (option pc)

La durée de vie très faible des états de transition ne permet que très rarement de les observer expérimentalement, donc il n'est pas possible en général de connaître leurs structures. Le **postulat de Hammond** permet de se faire une idée de la structure dans certains cas. George S. Hammond (chimiste américain) a énoncé le postulat qui porte son nom en 1955 : « Si deux états *successifs* sur le chemin réactionnel ont des *énergies très proches*, alors leur interconversion ne demande qu'une faible modification de leurs structures moléculaires. »

Plus concrètement, deux états successifs sur le chemin réactionnel et proches en énergie ont des structures très similaires. En conséquence, l'influence de divers facteurs sur ces deux états successifs est semblable car leurs structures sont semblables.

Le postulat de Hammond n'est utilisable que dans le cas d'un acte élémentaire très endoénergétique ou très exoénergétique :

- acte élémentaire très endoénergétique (figure 5.4, profil réactionnel de droite), la structure de l'état de transition est proche de celle des produits de l'acte élémentaire ;
- acte élémentaire très exoénergétique (figure 5.4, profil réactionnel de gauche), la structure de l'état de transition est proche de celle des réactifs de l'acte élémentaire.

Si l'acte élémentaire n'est que faiblement endoénergétique ou exoénergétique, on ne peut *a priori* rien dire de la structure de l'état de transition, car ce dernier est trop éloigné énergétiquement des réactifs ou des produits de l'acte élémentaire.

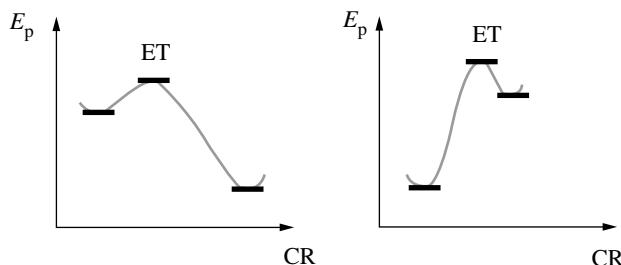


Figure 5.4 Cas où le postulat de Hammond est applicable.



Le réactif ou le produit d'un acte élémentaire peut être un intermédiaire réactionnel (voir cette notion dans la suite du cours).

5.2 Mécanismes réactionnels

5.2.1

Caractéristiques d'un mécanisme réactionnel

Comment est établi un mécanisme réactionnel ?

Définitions

Le **mécanisme réactionnel** est l'ensemble des actes élémentaires qui rend compte des caractéristiques macroscopiques de la réaction chimique globale. La réaction est **simple** si elle se réduit à un unique acte élémentaire, et **complexe** sinon.

Observer une réaction à l'échelle des molécules est le plus souvent impossible, donc le mécanisme réactionnel est un **modèle** qui doit rendre compte au mieux des **caractéristiques de la réaction globale**.

Pour l'essentiel :

- L'équation stœchiométrique de la réaction globale doit être retrouvée à partir des actes élémentaires du mécanisme réactionnel.
- L'étude du mécanisme doit permettre de retrouver la loi de vitesse expérimentale.



D'autres observations expérimentales sont possibles : formation de produits secondaires, influence de la température, marquage isotopique de certains éléments chimiques, etc.

Un mécanisme réactionnel respecte aussi les caractéristiques essentielles d'un acte élémentaire : molécularité 1 ou 2 (et rarement 3) et faible modification des structures des réactifs d'un acte élémentaire pour conduire aux produits.



Pour autant, vous n'aurez pas à établir un mécanisme réactionnel, mais seulement à retrouver les caractéristiques de la réaction globale à partir de l'étude du mécanisme.

Profil réactionnel (ou profil énergétique)

Le mécanisme réactionnel d'une réaction complexe est une succession d'actes élémentaires.

Considérons la réaction globale d'équation stœchiométrique :



Supposons qu'il s'agit d'une réaction complexe dont le mécanisme est constitué de deux actes élémentaires :

- Premier acte élémentaire : $AB \longrightarrow A + B$
- Second acte élémentaire : $B + C \longrightarrow BC$

La somme des équations des actes élémentaires permet bien de retrouver le bilan de matière de la réaction globale. L'espèce B, qui n'est ni un réactif ni un produit de la réaction globale, est un intermédiaire réactionnel.

Définition

Un intermédiaire réactionnel (usuellement noté IR) est une espèce formée, puis consommée au cours du mécanisme réactionnel. Il n'est donc ni un réactif, ni un produit de la réaction globale.

Pour un catalyseur, c'est l'inverse ! Un catalyseur est consommé, puis reformé au cours du mécanisme réactionnel...

Le profil réactionnel (figure 5.5) fait apparaître que l'intermédiaire réactionnel correspond à un **minimum local d'énergie potentielle**. Sa durée de vie est ainsi plus importante que celle d'un état de transition : il peut parfois être observé, voire même être isolé du mélange réactionnel.

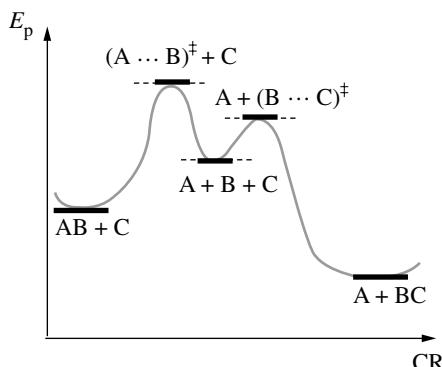


Figure 5.5 Profil réactionnel de cet exemple de réaction complexe.

État de transition versus intermédiaire réactionnel

Il s'agit de ne pas confondre la notion d'état de transition avec celle d'intermédiaire réactionnel. Les intermédiaires réactionnels sont aussi appelés des **centres actifs**.

État de transition	Intermédiaire réactionnel
maximum local d'énergie potentielle	minimum local d'énergie potentielle
durée de vie très faible	durée de vie faible
ne peut pas être observé	parfois observé voire isolé
structure hypothétique supposée	structure chimique connue

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces d'énergies plus élevées que les réactifs ou les produits de la réaction, donc fortement réactives. On peut considérer quelques exemples :

- **Radicaux**, c'est-à-dire des espèces comportant au moins un électron célibataire : H^\bullet , Cl^\bullet , HO^\bullet , ${}^{\bullet}\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$, ...
- **Carbocations**, c'est-à-dire des cations où c'est un atome de carbone qui porte une charge positive : par exemple $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$;
- **Carbanions**, c'est-à-dire des anions où c'est un atome de carbone qui porte une charge négative : par exemple $\text{CH}_3\text{COCH}_2^-$.



Les radicaux sont courants en phase gaz, alors que les ions sont plus souvent observés en solution dans un solvant polaire, qui favorise la rupture hétérolytique des liaisons.

5.2.2

Approximations pour retrouver la loi de vitesse

Retrouver la loi de vitesse à partir du mécanisme réactionnel suppose *a priori* de résoudre autant d'équations différentielles qu'il y a d'espèces intervenant au cours du mécanisme. En effet, on peut exprimer la vitesse de formation de chaque espèce en fonction des vitesses des actes élémentaires dans lesquels l'espèce intervient.

Il existe heureusement deux méthodes d'approximation qui permettent d'aboutir plus facilement à la loi de vitesse à partir du mécanisme.

Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (ou AECD)

L'AECD est applicable dans le cas d'actes élémentaires successifs, c'est-à-dire le plus souvent pour les mécanismes par stades (voir dans la suite du cours).



- L'étape cinétiquement déterminante est aussi appelée étape cinétiquement limitante.
- L'analogie avec l'écoulement d'un liquide dans des canalisations successives de sections de différentes tailles est possible. C'est la canalisation de plus petite section qui impose le débit à la sortie.

Attention au vocabulaire. Il faut éviter de dire que l'étape cinétiquement déterminante est plus lente que toutes les autres étapes. En effet, elle impose sa vitesse à toutes celles qui la suivent, donc elle est en fait aussi rapide que toutes les étapes qui la suivent...

Si, dans une série d'**étapes élémentaires successives** (ou actes élémentaires successifs), une des étapes est beaucoup plus difficile que les autres, alors cette étape, appelée **étape cinétiquement déterminante**, impose sa vitesse aux étapes suivantes, en particulier à la dernière étape de formation des produits, et donc à la réaction globale.

Une étape difficile est une étape dont le temps caractéristique est beaucoup plus important que celui des autres étapes. Pour identifier une étape difficile, il n'est possible de comparer les valeurs des constantes de vitesse que si elles ont la même dimension.

Sur le profil réactionnel, l'étape cinétiquement déterminante est en général celle dont l'énergie potentielle d'activation est la plus élevée.

Exemple

Sur le profil réactionnel figure 5.6 qui correspond à un mécanisme réactionnel constitué de 5 actes élémentaires successifs, l'étape cinétiquement déterminante est l'étape 4, car l'énergie potentielle d'activation est la plus élevée.

La vitesse globale de formation des produits est donc égale à la vitesse de l'étape élémentaire 4 : $v = v_4$.

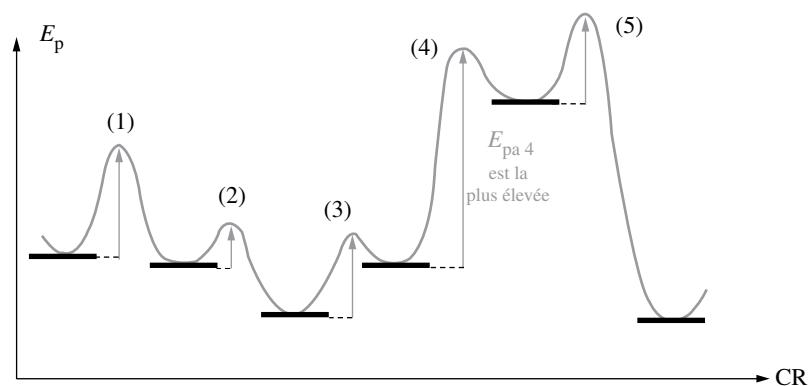
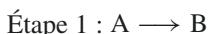


Figure 5.6 Profil réactionnel et étape cinétiquement déterminante.

Approximation des états quasi stationnaires (ou AEQS)

Considérons deux actes élémentaires successifs au cours d'un mécanisme réactionnel :



B est un intermédiaire réactionnel, formé par la première étape et consommé par la seconde.

- Si la seconde étape est plus difficile que la première, alors B peut s'accumuler dans le milieu, avant d'être finalement complètement consommé.
- Au contraire, si la seconde étape est bien plus facile que la première (constante de vitesse bien plus élevée), alors B ne peut pas s'accumuler dans le milieu et, après une brève période où sa concentration augmente, elle reste relativement faible et presque constante : c'est un **état quasi-stationnaire**. Si la concentration en B est à peu près constante, cela revient à dire que sa vitesse de formation est négligeable devant les autres vitesses mises en jeu. On peut formellement considérer qu'elle est nulle et écrire

$$\text{re l'approximation suivante : } \frac{d[B]}{dt} \approx 0$$



Cette approximation est aussi connue sous le nom de **principe de Bodenstein**.

En toute rigueur, l'AEQS n'est pas applicable au tout début de la réaction, car la concentration de l'IR considéré est nulle initialement. Il y a donc une courte période où elle augmente significativement.

Pour un intermédiaire réactionnel formé par une étape difficile (c'est-à-dire avec une E_{pa} relativement élevée) et consommé par une ou plusieurs étapes faciles (avec des E_{pa} relativement faibles), on peut appliquer l'**approximation des états quasi-stationnaires**. On considère que sa concentration reste à peu près constante et on peut effectuer l'approximation que sa vitesse globale de formation est nulle.

En pratique, les espèces pour lesquelles l'AEQS est applicable sont très souvent les radicaux ou tout autre intermédiaire réactionnel très réactif : carbocations, etc.

Revenons sur l'exemple précédent. La vitesse de formation de B s'exprime en fonction des vitesses des actes élémentaires : $\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2$. Or $\frac{d[B]}{dt} \approx 0 \implies v_1 \approx v_2$.

La première étape impose donc sa vitesse à la seconde plus facile. L'AECD et l'AEQS conduisent donc au même résultat.

5.2.3

Différents types de mécanismes réactionnels

Mécanismes par stades

Définition

Un **mécanisme par stades** (aussi appelé **mécanisme en séquence ouverte**) est constitué d'une série d'actes élémentaires, renversables ou non, s'effectuant toujours successivement et dans le même ordre.

Pour un mécanisme par stades, il faut le plus souvent exprimer la vitesse de la réaction globale en fonction de la vitesse de formation des produits de la réaction. En effet, la présence d'une étape intermédiaire cinétiquement déterminante peut permettre que les réactifs soient consommés plus rapidement que les produits ne sont formés. Or c'est la formation des produits, et non la consommation des réactifs, qui caractérise que la réaction globale est effectuée.



De plus, il ne faut jamais choisir une espèce qui intervient dans un équilibre rapide, car la variation de sa concentration n'est pas représentative de la vitesse de la réaction globale. Voir par exemple l'exercice d'application n° 5.10.

Méthode 1 Étude d'un mécanisme par stades

L'étude d'un mécanisme par stades est proposée.

1. Identifiez qu'il s'agit d'un mécanisme par stades.

- S'il y a au plus trois actes élémentaires, c'est très probablement un mécanisme par stades.
- S'il est possible d'identifier une boucle de propagation (voir méthode 2), il s'agit d'un mécanisme en chaîne. Sinon, il s'agit d'un mécanisme par stades.

2. Retrouvez le bilan de matière.

Le bilan de matière se retrouve en sommant les équations des actes élémentaires, avec éventuellement des coefficients multiplicatifs pour éliminer les IR.

3. Exprimez la vitesse volumique de la réaction.

Il faut choisir de l'exprimer en fonction de la vitesse de formation d'un produit, parfois en fonction de la vitesse de disparition d'un réactif.

4. Observer les hypothèses de l'énoncé quant aux actes élémentaires.

- Si l'énoncé indique quels sont les actes élémentaires « faciles » ou « difficiles », ou « rapides » ou « lents », il faut appliquer l'AECD ou l'AEQS.
- Si l'énoncé ne donne aucune précision, on considère le plus souvent qu'aucune approximation n'est possible. Mais parfois, il est nécessaire d'appliquer l'AEQS.

5. Retrouvez la loi de vitesse de la réaction globale.

La vitesse volumique de la réaction globale ne doit pas faire apparaître les concentrations des IR.

6. Traitez les éventuelles questions supplémentaires.

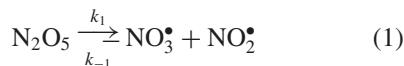
Exemple d'application

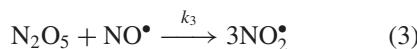
Considérons la décomposition thermique du pentaoxyde de diazote N_2O_5 à l'état gazeux, dont l'équation stoechiométrique associée est :



Expérimentalement, la cinétique est d'ordre 1 par rapport au réactif : $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$, et la réaction suit la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation évaluée à $E_a = 103 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Le mécanisme proposé pour cette réaction est un mécanisme par stades en 3 étapes, dont la première est supposée renversable :



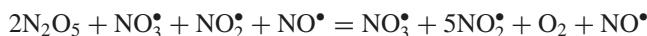


Le dioxyde d'azote NO_2 est un radical stable car c'est l'un des produits de la réaction globale. Mais le monoxyde d'azote NO et le trioxyde d'azote NO_3 sont des radicaux instables car ce sont des intermédiaires réactionnels.

Solution

Étape 1 : L'énoncé indique qu'il s'agit d'un mécanisme par stades.

Étape 2 : La somme des équations des actes élémentaires conduit à :



Soit encore : $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2^\bullet + \text{O}_2$ en accord avec $\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

Étape 3 : Exprimons par exemple la vitesse de la réaction en fonction de la vitesse de formation de O_2 , en tenant compte du coefficient 1/2 qui apparaît dans l'équation de la réaction globale et du fait que O_2 n'est formé que par l'étape élémentaire (2) : $v = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$.

$$\text{D'après le mécanisme : } \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_2 = k_2[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet]$$



Le choix de O_2 est probablement le plus simple dans ce cas, car O_2 n'intervient que dans un seul acte élémentaire, au contraire de N_2O_5 ou NO_2 .

Rappelons que c'est la loi de Van't Hoff qui permet d'exprimer la vitesse volumique d'un acte élémentaire.

Étape 4 : L'énoncé ne donne aucune précision sur les actes élémentaires, donc on suppose qu'on peut appliquer l'AEQS à tous les IR. Appliquons l'AEQS à NO_3^\bullet . Sa concentration est quasi-constante, donc la vitesse de formation est considérée nulle : $\frac{d[\text{NO}_3^\bullet]}{dt} \approx 0$. Or

$$\frac{d[\text{NO}_3^\bullet]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \text{ d'après le mécanisme, donc } v_1 - v_{-1} - v_2 = 0.$$



Appliquer l'AEQS à NO^\bullet est inutile dans cet exemple pour aboutir au résultat.

Étape 5 : On en déduit :

$$\begin{aligned} k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet] - k_2[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet] &= 0 \\ \implies [\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2^\bullet] &= \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[\text{N}_2\text{O}_5] \text{ donc } \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_2 = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[\text{N}_2\text{O}_5]. \end{aligned}$$

Et finalement : $v = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2}[\text{N}_2\text{O}_5]$. On retrouve la loi de vitesse expérimentale avec

$$k = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2}.$$

Étape 6 : Lorsque la constante de vitesse macroscopique est une combinaison par multiplications et divisions de constantes de vitesse microscopiques, on peut exprimer l'énergie d'activation éventuelle en fonction des énergies potentielles d'activation des actes élémentaires.

L'expression obtenue pour la loi de vitesse peut être simplifiée en considérant que l'étape (2) est bien plus difficile que l'étape (-1). En effet, l'étape (-1) n'est que la formation d'une liaison, alors que l'étape (2) nécessite la rupture et la formation de plusieurs liaisons. Dans ce cas, $E_{pa,-1} \ll E_{pa,2}$, d'où $k_{-1} \gg k_2$. On déduit alors l'approximation : $k \approx \frac{2k_1 k_2}{k_{-1}}$.

$$\implies \ln k \approx \ln 2 + \ln k_1 + \ln k_2 - \ln k_{-1}$$

$$\implies \frac{d \ln k}{dT} \approx \frac{d \ln k_1}{dT} + \frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT}$$

La relation d'Arrhenius sous forme différentielle permet de déduire :

$$\frac{E_a}{RT^2} \approx \frac{E_{pa,1}}{RT^2} + \frac{E_{pa,2}}{RT^2} - \frac{E_{pa,-1}}{RT^2} \implies E_a \approx E_{pa,1} + E_{pa,2} - E_{pa,-1}$$

Les valeurs tabulées des énergies potentielles d'activation sont les suivantes :

$E_{pa,1} = 88 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E_{pa,2} = 21 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_{pa,-1}$ négligeable car étape facile.

L'application numérique donne $E_a \approx 109 \text{ kJ.mol}^{-1}$ proche de la valeur expérimentale de 103 kJ.mol^{-1} , ce qui est un argument de plus en faveur du mécanisme proposé.

Mécanismes en chaîne

Définitions

Un **mécanisme en chaîne** (aussi appelé **mécanisme en séquence fermée**) est constitué d'une série d'actes élémentaires, renversables ou non, dont certains se répètent indépendamment des autres.

Un mécanisme en chaîne est toujours caractérisé par les étapes suivantes :

- **initiation** ou **amorçage** : formation des IR (ou centres actifs) ;
- **propagation** : au moins deux actes élémentaires qui conduisent à la formation des produits, et qui régénèrent les IR consommés lors de ces étapes ;
- **terminaison** ou **rupture** : consommation des IR (sans en reformer).

Les étapes de propagation peuvent se produire indépendamment des autres et leurs vitesses sont en général bien plus élevées que celles des autres étapes : on parle de **boucle de propagation** ou de **séquence fermée** ou encore de **maillon de chaîne**. Un IR qui est formé et consommé dans le maillon de chaîne est appelé un **porteur de chaîne**.

Les mécanismes en chaîne sont courants en phase gazeuse et font souvent intervenir des radicaux. Les espèces radicalaires sont formées par l'étape d'**initiation** ou d'**amorçage**, qui comporte nécessairement la rupture homolytique d'une liaison :

- soit sous l'effet d'une élévation de température qui favorise les chocs (**thermolyse**) ;
- soit sous l'effet de la lumière, dont l'absorption, si l'énergie est suffisante, peut rompre la liaison (**photolyse**).

Parfois, la création de radicaux est effectuée par ajout d'une faible quantité d'un **initiateur de radicaux**, c'est-à-dire une molécule qui forme très facilement des radicaux, grâce à la rupture d'une liaison relativement faible. L'exemple le plus courant est les peroxydes, qui comportent une liaison simple O–O. La réaction d'initiation est alors suivie d'au moins une étape de **transfert de centre actif** (ou **transfert**) pour produire un radical intervenant dans la boucle de propagation.

Exemple



R' et RO^{\bullet} sont tous les deux des IR, mais seul R'^{\bullet} est un porteur de chaîne car il intervient, après le transfert, dans la boucle de propagation. RO^{\bullet} est seulement formé lors de l'initiation et consommé lors du transfert, il n'intervient pas dans la boucle de propagation.



Voir un mécanisme avec étape de transfert par exemple dans l'exercice d'application n°5.17.

Méthode 2 Étude d'un mécanisme en chaîne

L'étude d'un mécanisme en chaîne est proposée.

1. Identifiez qu'il s'agit d'un mécanisme en chaîne.

- S'il y a un ensemble d'au moins deux actes élémentaires qui peuvent se produire indépendamment des autres, il s'agit d'une boucle de propagation, caractéristique d'un mécanisme en chaîne.
- Sinon, il s'agit d'un mécanisme par stades.

2. Retrouvez le bilan de matière.

- Le bilan de matière de la réaction globale ou **bilan principal** se retrouve à partir des actes élémentaires de la boucle de propagation, car c'est elle qui est responsable de l'essentiel de la transformation de matière, et surtout qui consomme les réactifs pour former les produits de la réaction globale.
- Parfois, les autres actes élémentaires sont responsables d'une transformation de matière à moindre échelle. On parle de **bilan secondaire**.



- Le bilan de matière principal est aussi appelé bilan majeur.
- Le bilan de matière secondaire est aussi appelé bilan mineur.

3. Exprimez la vitesse volumique de la réaction.

Il est possible d'exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction de la vitesse de formation d'un produit ou de celle de disparition d'un réactif.

4. Appliquez l'AEQS à tous les IR.

On suppose en principe que l'on se trouve en situation où l'AEQS est applicable, c'est-à-dire avec des IR relativement instables (énergie potentielle élevée). On obtient un ensemble d'égalités entre les vitesses $v_1, v_2, v_3 \dots$ des actes élémentaires. Il faut alors simplifier au maximum ces relations entre les vitesses des actes élémentaires.



Il faut simplifier ce système d'égalités sans exprimer préalablement les vitesses des actes élémentaires en fonction des concentrations, car alors on se retrouve avec des concentrations dans tous les sens et on ne sait plus comment s'en sortir.

5. Retrouvez la loi de vitesse de la réaction globale.

La vitesse volumique de la réaction globale ne doit pas faire apparaître les concentrations des IR. Il faut regarder parmi les égalités entre les vitesses des actes élémentaires quelles sont les égalités utiles pour exprimer les concentrations des IR, en ayant en tête la loi de Van't Hoff, qui implique que la vitesse d'un acte élémentaire ne dépend que des concentrations des réactifs.

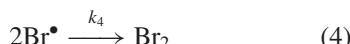
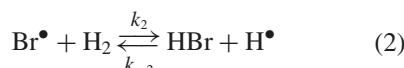
6. Traitez les éventuelles questions supplémentaires.

Exemple d'application

L'étude expérimentale en phase gaz de la réaction d'équation stœchiométrique $H_{2(g)} + Br_{2(g)} = 2HBr_{(g)}$ montre que la réaction n'admet pas d'ordre, car la loi de vitesse se met

$$\text{sous la forme suivante : } v = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Pour expliquer cette observation, le mécanisme suivant est proposé :



Les énergies des liaisons

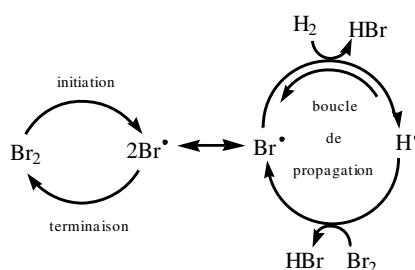
$$D_{Br-Br} = 190 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$< D_{H-H} = 430 \text{ kJ.mol}^{-1}$ justifient que l'initiation soit la rupture de la liaison Br-Br plutôt que H-H dans le mécanisme proposé.

Solution

Étape 1 : L'ensemble (2) + (3) constitue une boucle de propagation, car ces étapes élémentaires peuvent se produire indépendamment des étapes (1) et (4). En effet, les étapes (2) et (3) consomment et reforment les radicaux porteurs de chaîne Br^\bullet et H^\bullet , tout en consommant les réactifs H_2 et Br_2 de la réaction globale et en formant le produit HBr . Il s'agit donc d'un mécanisme en chaîne et l'étape (1) est l'initiation, l'étape (4) la terminaison.

La boucle de propagation peut se réaliser indépendamment de l'initiation et de la terminaison, comme l'illustre pleinement le schéma suivant :



Étape 2 : La somme des équations des étapes de propagation conduit au bilan majeur $H_2 + Br_2 = 2HBr$, qui est bien celui de la réaction globale. Le bilan mineur obtenu par la somme des équations des autres étapes, soit (1) + (4), est nul dans cet exemple.

Étape 3 : Par exemple, exprimons la vitesse de la réaction en fonction de la vitesse de formation de HBr : $v = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt}$.

Or, d'après le mécanisme : $\frac{d[HBr]}{dt} = v_2 - v_{-2} + v_3 \implies v = \frac{1}{2}(v_2 - v_{-2} + v_3)$.



On aurait pu choisir aussi $v = -\frac{d[H_2]}{dt}$ ou $v = -\frac{d[Br_2]}{dt}$, et cela doit conduire au même résultat.

Ne pas exprimer déjà les vitesses des actes élémentaires en fonction des concentrations, mais attendre de voir si l'égalité peut se simplifier.

Étape 4 : Appliquons l'AEQS aux IR radicalaires H^\bullet et Br^\bullet :

$$\frac{d[H^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_{-2} - v_3 \implies v_2 - v_{-2} = v_3 \quad (a)$$

$$\frac{d[Br^\bullet]}{dt} \approx 0 = 2v_1 - v_2 + v_{-2} + v_3 - 2v_4 \quad (b)$$

$$\implies \text{Par différence des équations (a) et (b)} : 2v_1 - 2v_4 = 0, \text{ soit } v_1 = v_4 \quad (c)$$

Ne pas oublier les coefficients stœchiométrique s'ils sont différents de 1.

Étape 5 : Reprenons l'expression de la vitesse de la réaction globale :

$$v = \frac{1}{2}(v_2 - v_{-2} + v_3) = \frac{1}{2}2v_3 = v_3 = k_3[Br_2][H^\bullet]$$

Il faut alors exprimer $[H^\bullet]$ en fonction des concentrations des autres espèces. Les équations (a) et (c) sont deux équations indépendantes où les concentrations en Br^\bullet et H^\bullet apparaissent, donc il est possible d'en sortir $[H^\bullet]$:

$$\begin{cases} v_2 = v_{-2} + v_3 \\ v_1 = v_4 \end{cases} \implies \begin{cases} k_2[H_2][Br^\bullet] = k_{-2}[HBr][H^\bullet] + k_3[Br_2][H^\bullet] \\ k_1[Br_2] = k_4[Br^\bullet]^2 \end{cases} \implies$$

$$[Br^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}[Br_2]} \text{ et}$$

$$[H^\bullet] = \frac{k_2[H_2]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]} [Br^\bullet] \implies [H^\bullet] = \frac{k_2[H_2]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]} \sqrt{\frac{k_1}{k_4}[Br_2]}$$

$$\text{D'où : } v = k_3[Br_2][H^\bullet] = k_3[Br_2] \frac{k_2[H_2]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]} \sqrt{\frac{k_1}{k_4}[Br_2]}$$

$$\implies v = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_{-2}}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

On retrouve donc la loi de vitesse expérimentale avec $k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$ et $k' = \frac{k_{-2}}{k_3}$.

Synthèse

Savoirs

- Une réaction globale est en général le reflet à notre échelle d'un ensemble de processus qui ont lieu à l'échelle moléculaire : les actes élémentaires.
- Un acte élémentaire est caractérisé par une faible molécularité (nombre d'entités réactives) et une faible modification des structures.
- Le passage des réactifs aux produits peut être figuré sur le profil réactionnel, qui fait apparaître une barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour conduire aux produits : l'énergie potentielle d'activation.

- Le mécanisme réactionnel est l'ensemble des actes élémentaires qui rend compte des caractéristiques de la réaction globale.
- Dans un mécanisme par stades, les actes élémentaires se déroulent successivement et dans le même ordre.
- Dans un mécanisme en chaîne, certains actes élémentaires, qui constituent le maillon de chaîne (ou boucle de propagation), se déroulent indépendamment des autres et sont responsables de l'essentiel de la transformation de matière par la réaction.

Savoir-faire

- Tracer ou commenter des profils réactionnels d'actes élémentaires, ou d'un ensemble d'actes élémentaires successifs.
- Distinguer un mécanisme par stades d'un mécanisme en chaîne.

- Savoir étudier un mécanisme pour retrouver les caractéristiques cinétiques de la réaction globale (méthodes 1 et 2)

Mots-clés

- Molécule
- Acte élémentaire, molécularité
- Loi de Van't Hoff, ordre
- Profil réactionnel, énergie potentielle
- Chemin réactionnel, coordonnée réactionnelle
- État de transition, énergie potentielle d'activation
- Relation d'Arrhenius
- Postulat de Hammond
- Mécanisme réactionnel, réaction simple, réaction complexe

- Intermédiaire réactionnel
- Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD)
- Approximation des états quasi-stationnaires (AEQS)
- Mécanisme par stades (ou en séquence ouverte)
- Mécanisme en chaîne (ou en séquence fermée)
- Initiation (ou amorçage), propagation (ou maillon de chaîne), terminaison (ou rupture)
- Porteurs de chaîne
- Initiateur de radicaux, transfert

Tests de connaissances

5.1 Un acte élémentaire...

- a. correspond à une réaction qui se fait directement à l'échelle des molécules.
- b. fait intervenir au plus trois entités réactives.
- c. a une loi de vitesse qui peut être déterminée expérimentalement.
- d. admet un ordre égal à sa molécularité, c'est-à-dire au nombre d'entités réactives.

5.2 Cochez les affirmations correctes

- a. un radical est une espèce chimique qui possède un doublet d'électrons non liant.
- b. la rupture d'une liaison est homolytique lorsqu'elle se fait avec égale répartition des électrons liants.
- c. la molécularité désigne le nombre d'atomes qu'il y a dans les réactifs d'un acte élémentaire.
- d. un état de transition est parfois appelé un complexe activé.

5.3 Lors du déroulement d'un acte élémentaire...

- a. l'évolution du système est figurée par la variation de son énergie potentielle au cours du temps.
- b. l'énergie potentielle du système doit augmenter suffisamment pour que l'obtention des produits soit effective.
- c. il se forme un état transitoire entre les réactifs et les produits appelé intermédiaire réactionnel.
- d. il y a une collision entre deux entités chimiques.

5.4 Un acte élémentaire...

- a. est une réaction qui suit la loi expérimentale d'Arrhenius.
- b. a une constante de vitesse qui s'exprime en fonction de la température du milieu par la relation d'Arrhenius.
- c. a une vitesse qui augmente avec la température du milieu.
- d. a une vitesse qui augmente avec les concentrations des réactifs de l'acte élémentaire.

5.5 Le mécanisme d'une réaction...

- a. est souvent constitué de plusieurs actes élémentaires, et plus rarement d'un seul.
- b. est établi par observation directe des collisions entre les molécules.
- c. est un modèle qui doit rendre compte au mieux de toutes les observations quant à la cinétique de la réaction globale.
- d. fait apparaître un ou plusieurs intermédiaires réactionnels dès lors qu'il y a au moins deux actes élémentaires.

5.6 Un catalyseur d'une réaction...

- a. augmente la vitesse de la réaction sans modifier le bilan de matière.
- b. accélère la réaction sans modifier le mécanisme réactionnel.
- c. apparaît dans la loi de vitesse de la réaction.
- d. est consommé puis reformé au cours du mécanisme réactionnel.

5.7 L'approximation de l'étape cinétiquement déterminante...

- a. concerne éventuellement un ensemble d'actes élémentaires successifs.
- b. est applicable lorsqu'un acte élémentaire est beaucoup plus lent que tous les autres.
- c. indique qu'un acte élémentaire impose sa vitesse aux actes élémentaires qui le suivent, et donc à la réaction globale.
- d. consiste à considérer que les produits de la réaction globale ne peuvent pas être formés plus rapidement que l'intermédiaire réactionnel le plus lentement formé.

5.8 L'approximation des états quasi-stationnaires...

- a. est applicable à tout intermédiaire réactionnel formé par une étape facile et consommé par une ou plusieurs étapes difficiles.
- b. concerne exclusivement les mécanismes en chaîne.
- c. n'est pas valide en toute rigueur au tout début de la réaction.
- d. consiste à considérer que la concentration d'un intermédiaire réactionnel est quasiment constante au cours du temps et donc à négliger sa vitesse de formation devant les vitesses des actes élémentaires.

5.9 Cochez les affirmations correctes

- a. dans un mécanisme en séquence ouverte, les actes élémentaires se font successivement et toujours dans le même ordre.
- b. un mécanisme en chaîne commence par l'initialisation et finit par la terminaison.
- c. dans un mécanisme en séquence fermée, la séquence fermée est responsable de la transformation de matière principale.
- d. les intermédiaires réactionnels d'un mécanisme en chaîne sont appelés des porteurs de chaîne.

Exercices d'application

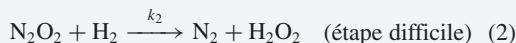
5.10 Réduction du monoxyde d'azote

On considère la réaction chimique dont l'équation stœchiométrique est la suivante :



- a. Cette réaction peut-elle être un acte élémentaire ? Justifier.

On propose pour cette réaction le mécanisme suivant :



La réaction (1) est un équilibre rapide : les réactions directe de constante k_1 et inverse de constante k_{-1} sont suffisamment rapides pour que l'équilibre chimique soit établi à tout instant.



Autrement dit, on considère que les vitesses des réactions directe et inverse sont égales à tout instant.

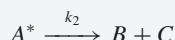
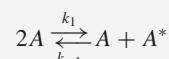
- b. Le mécanisme proposé est-il en accord avec le bilan de matière que traduit la réaction globale ?
 c. À quelle(s) espèce(s) peut-on appliquer l'AEQS (approximation des états quasi-stationnaire) ? Justifier.
 d. Établir l'expression de la vitesse de la réaction globale en fonction des concentrations de NO et H₂. La réaction admet-elle un ordre ?
 e. Retrouver le résultat en utilisant éventuellement une autre approximation que l'AEQS.
 f. Peut-on comparer k_2 et k_3 ? Que prévoit-on ?

5.11 Décomposition en phase gazeuse

On s'intéresse à une réaction de décomposition en phase gazeuse à volume constant. Soit A le gaz considéré, et (*R*) la réaction de décomposition de A :



Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant, avec A* une espèce excitée :



- a. Déterminer l'expression de la vitesse volumique de la réaction globale (*R*). Cette réaction admet-elle un ordre ?
 b. Montrer que cette loi de vitesse permet de tendre vers un ordre 1 par élévation de la pression et vers un ordre 2 par abaissement de la pression.

5.12 Époxydation catalytique des alcènes

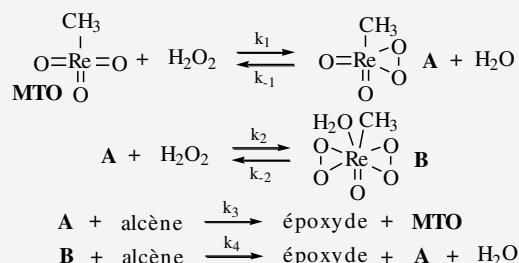
La réaction d'époxydation d'un alcène conduit à la formation d'un oxacyclopropane comme dans l'exemple ci-dessous :



Le peroxyde d'hydrogène peut être utilisé selon l'équation stœchiométrique suivante :



On propose le mécanisme suivant pour la réaction catalysée par le méthyltrioxorhénium ReO₃(CH₃) noté MTO.



Les actes élémentaires renversables sont des équilibres qui s'établissent très rapidement et les actes élémentaires non renversables sont des réactions plutôt difficiles.

- a. Ce mécanisme est-il en accord avec le bilan de matière de la réaction globale ainsi que le rôle catalytique du MTO ?
 b. Quels sont les intermédiaires réactionnels ?
 c. Est-il possible de leur appliquer l'approximation des états quasi-stationnaire (ou AEQS) ? Expliquer.

5.13 Bromation du méthylcyclohexane

(*D'après Enstim*)

On réalise la monobromation radicalaire du méthylcyclohexane noté RH. La réaction, effectuée en présence de lumière, a pour équation stœchiométrique :



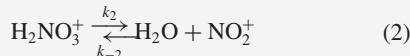
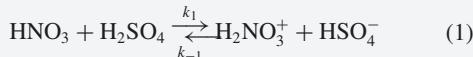
On propose le mécanisme suivant pour la réaction, en notant k_i la constante de vitesse d'un acte élémentaire (i) :



- a. Le brome est un halogène. Justifier que Br^\bullet est un radical.
- b. De quel type de mécanisme s'agit-il ? Justifier et identifier les différents actes élémentaires.
- c. On choisit d'exprimer la vitesse de la réaction globale en fonction de la vitesse de formation de RBr . À l'aide d'approximations éventuelles, que l'on précisera, retrouver la loi de vitesse de la réaction.
- d. La réaction admet-elle un ordre ? Préciser.

5.14 Cinétique d'une nitration (D'après CCP)

L'action de l'acide nitrique sur un noyau aromatique comme celui du benzène conduit à la nitration de la molécule. Le composé aromatique sera désigné par la formule générale ArH . Le mécanisme de la nitration est le suivant :



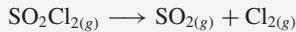
On précise que l'acte élémentaire (1) peut être considéré comme un équilibre rapide dans les sens direct et indirect. On parle de quasi-équilibre.

- a. Est-il possible d'appliquer l'AEQS à H_2NO_3^+ ? Justifier.
- b. À quelle(s) condition(s) peut-on appliquer l'AEQS à NO_2^+ ? On supposera par la suite que cela est possible.
- c. Établir l'expression de la vitesse volumique de disparition du dérivé ArH (assimilée à la vitesse de la réaction de nitration) en fonction des concentrations des produits stables et des constantes de vitesse.
- d. Comment se simplifie cette expression dans le cas d'un dérivé aromatique très réactif, autrement dit d'un dérivé qui réagit très rapidement ? La loi de vitesse présente-t-elle alors un ordre ?

5.15 Décomposition du chlorure de sulfuryle

(D'après Véto)

On étudie la dissociation du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 . C'est un composé peu stable qui se dissocie totalement à haute température en dioxyde de soufre gazeux et dichlore gazeux selon la réaction d'équation stoechiométrique suivante :

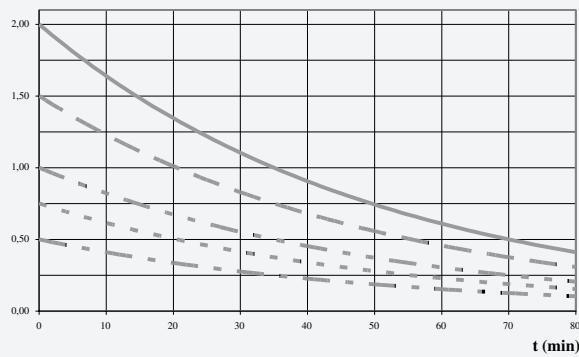


- a. Dans des conditions isothermes, quelle est la relation de proportionnalité qui lie la pression partielle en SO_2Cl_2 ,

notée $P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$, et la concentration en SO_2Cl_2 , notée $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$, dans le mélange ?

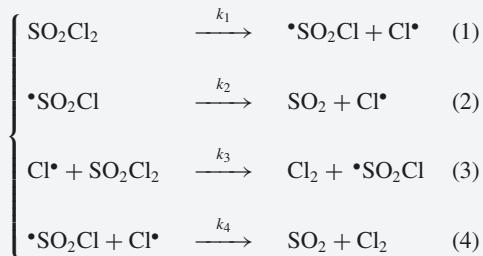
On donne les graphes retraçant l'évolution de la pression partielle en SO_2Cl_2 , $P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$, en fonction du temps t pour différentes pressions partielles initiales en SO_2Cl_2 à une température donnée.

$p(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$ (bar)



- b. À l'aide des courbes, déterminer, pour chaque condition expérimentale proposée, le temps de demi réaction $t_{1/2}$. Justifier
- c. En justifiant succinctement, mais clairement la réponse, en déduire l'ordre de la réaction.
- d. Calculer la constante cinétique k .

Pour cette réaction, le mécanisme suivant a été proposé :



- e. En utilisant l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) ou principe de Bodenstein, donner la loi de vitesse suivie par SO_2Cl_2 et retrouver ainsi l'ordre de la réaction.

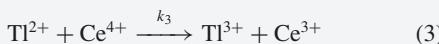
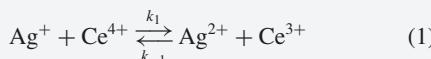
5.16 Oxydation des ions thallium

(D'après Mines-Ponts)

On considère la réaction entre les ions thallium Tl^{3+} et les ions cérium Ce^{4+} en solution aqueuse dans un domaine où n'interviennent que les couples redox $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. La réaction se fait en présence d'ions Ag^+ et la vitesse volumique de cette réaction s'exprime par la relation :

$$v = k \frac{[\text{Ag}^+][\text{Ce}^{4+}][\text{Tl}^+]}{[\text{Ce}^{3+}]}, \text{ avec } k \text{ la constante de vitesse}$$

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :



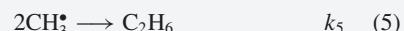
- a. Quelle est l'origine de la loi de vitesse de la réaction ?
- b. La réaction admet-elle un ordre au cours du temps ?
- c. Quel rôle semble jouer l'ion Ag^+ ? Justifier.
- d. Établir l'équation stœchiométrique de la réaction.
- e. Quel est le type de mécanisme réactionnel proposé ? Justifier.
- f. Exprimer la vitesse globale de la réaction, notée v .
- g. Appliquer le principe de Bodenstein (ou AEQS) aux intermédiaires réactionnels.
- h. En déduire l'expression de v en fonction des k_i , $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Tl}^+]$, $[\text{Ce}^{3+}]$ et $[\text{Ce}^{4+}]$.
- i. À quelle condition retrouve-t-on la loi de vitesse proposée dans l'énoncé ? Exprimer alors la constante de vitesse k .

5.17 Pyrolyse de l'éthanal

La pyrolyse de l'éthanal, c'est-à-dire sa décomposition sous l'effet d'une élévation de température, a lieu en phase

gaz et présente un ordre global 2, avec un ordre partiel 3/2 par rapport à l'éthanal et un ordre partiel 1/2 par rapport au dioxygène présent dans l'air.

Pour expliquer les observations expérimentales, on propose le mécanisme suivant :



- a. Quel est le type de mécanisme ? Identifier chacune des étapes élémentaires.
- b. Quels sont les produits de la pyrolyse de l'éthanal ? Établir le bilan de matière majeur de la réaction.
- c. Établir le bilan de matière mineur de la réaction. Quelle observation expérimentale peut contribuer à valider ce mécanisme ?

On choisit d'exprimer la vitesse de la réaction globale en fonction de la vitesse de disparition de l'éthanal.

- d. Exprimer cette vitesse en fonction des constantes de vitesses des actes élémentaires et des concentrations en éthanal et en dioxygène.
- e. Retrouve-t-on la loi de vitesse expérimentale ? À quelle condition ?



Il s'agit de supposer que la vitesse des étapes de propagation est beaucoup plus importante que les vitesses des autres actes élémentaires. Cette condition est vérifiée en pratique et on dit que la longueur de chaîne est importante ou bien que la chaîne réactionnelle est longue.

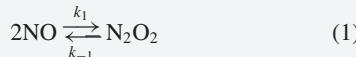
Exercices d'approfondissement

5.18 Oxydation du monoxyde d'azote

On peut étudier la cinétique de l'oxydation du monoxyde d'azote, traduite par l'équation stœchiométrique (*ox*) :



On sait que cette réaction admet un ordre. Le mécanisme proposé est :



L'équilibre (1) est un équilibre rapide de constante K_1 .

- a. Quel est le type de mécanisme ?
- b. Le mécanisme proposé est-il en accord avec l'équation stœchiométrique de la réaction globale ?

- c. Exprimer la vitesse de la réaction en fonction des concentrations. Préciser l'ordre de la réaction et l'expression de la constante de vitesse globale k_{ox} .

Les valeurs de la constante de vitesse k_{ox} sont ensuite évaluées pour différentes températures :

T (K)	150	180	210	230
k_{ox} (L ² .mol ⁻² .s ⁻¹)	1,41.10 ⁴	1,33.10 ³	2,53.10 ²	1,05.10 ²

- d. L'unité de la constante de vitesse est-elle en accord avec l'ordre global de la réaction ?
- e. Montrer que la réaction vérifie la loi d'Arrhenius et déterminer la valeur de son énergie d'activation.
- f. Exprimer l'énergie d'activation de la réaction en fonction des énergies potentielles d'activation des actes élémentaires.

5.19 Dismutation du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 n'est pas stable en solution aqueuse, et peut se dismuter en dioxygène et en eau. Néanmoins des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène (nom commercial : eau oxygénée) existent car la dismutation présente un blocage cinétique. On observe expérimentalement que la présence d'ions Fe^{2+} dans la solution favorise cinétiquement la dismutation. On admet que le mécanisme suivant est en accord avec les observations expérimentales :



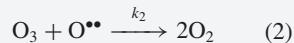
- a. Pourquoi peut-on attribuer à chaque acte élémentaire une constante de vitesse ?
- b. Identifier les espèces A , B et C et réécrire le mécanisme en précisant leurs formules chimiques.
- c. Quel type de mécanisme est-ce ? Justifier.
- d. Établir le bilan de matière principal. Est-il en accord avec les données ?
- e. Établir le bilan de matière secondaire. Fe^{2+} joue-t-il le rôle d'un catalyseur ? Justifier.
- f. On associe à la réaction l'équation stoechiométrique obtenue en d. et on exprime sa vitesse en fonction de la vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène.
- g. Exprimer la vitesse de la réaction en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires et des concentrations.
- h. Réécrire les actes élémentaires du mécanisme sur un schéma en les reliant de façon à faire apparaître la boucle de propagation (ou maillon de chaîne).

5.20 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 permettant de filtrer les rayonnements nocifs arrivant sur Terre.

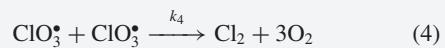
Il s'agit d'étudier ici le mécanisme de la décomposition de l'ozone et l'influence des chlorofluorocarbures (CFC) sur cette décomposition, qui mène au problème encore actuel de ce qui est communément appelé « trou » de la couche d'ozone.

L'ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer suivant la réaction $2\text{O}_{3(g)} \longrightarrow 3\text{O}_{2(g)}$, très lente en l'absence de catalyseur, et pour laquelle on propose 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 $[\text{O}_3]$, $[\text{O}_2]$ et des constantes de vitesse. On appliquera pour cela le principe de Bodenstein, ou des états quasi-stationnaires.
- c. Il est admis que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.

Dans les années 80, 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, qui peut être formé par réaction des CFC dans l'atmosphère. Le mécanisme proposé pour la destruction de l'ozone est le suivant :



Le radical ClO^\bullet est détruit par un acte élémentaire qui ne figure pas dans ce mécanisme, mais qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte.

- d. Quel est le type de mécanisme ? Justifier et préciser la nature de chaque acte élémentaire.
- e. Retrouver le bilan de matière de la réaction globale à partir du mécanisme.

On choisit d'exprimer la vitesse volumique de la réaction par $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt}$.

- f. Montrer à partir du mécanisme que

$$v = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{O}_3]^{3/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}, \text{ en explicitant le raisonnement.}$$

- g. La réaction admet-elle un ordre ? Préciser.
- h. Le dichlore est-il effectivement un catalyseur de la réaction ? Justifier.

On définit la longueur moyenne de chaîne, notée L , par le quotient de la vitesse de la réaction globale par la vitesse d'initiation.

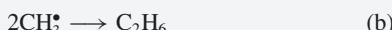
- i. Exprimer la longueur de chaîne en fonction des k_i , $[\text{O}_3]$ et $[\text{Cl}_2]$. Quelle est l'influence de $[\text{Cl}_2]$ sur la longueur de chaîne ?

5.21 Pyrolyse du diméthyléther

(D'après École de l'Air)

Une pyrolyse est une décomposition provoquée par une élévation de température. La pyrolyse du diméthyléther, nom courant du méthoxyméthane, a été étudiée au voisinage de 500 °C. Le diméthyléther répond à la formule chimique CH_3OCH_3 .

Le mécanisme proposé est le suivant :



Données : énergies de liaison pour C–H, 415 kJ.mol⁻¹ et pour C–O, 350 kJ.mol⁻¹.

Constante des gaz parfait : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- a. Rappeler la définition d'un intermédiaire réactionnel.
Identifier les intermédiaires réactionnels dans ce mécanisme.

b. Identifier le type de mécanisme et le réécrire en mettant les actes élémentaires numérotés de (1) à (6) dans l'ordre logique. Préciser la nature de chacun des actes élémentaires. On note k_i la constante de vitesse de l'acte élémentaire (i).

c. Considérons l'acte élémentaire (1). Écrire la formule développée des différents radicaux pouvant se former par rupture homolytique d'une liaison dans la molécule de diméthyléther. Préciser dans chaque cas la liaison rompue.

d. On suppose que les facteurs préexponentiels des deux réactions évoquées à la question précédente sont les mêmes et que l'énergie potentielle d'activation est pratiquement égale à l'énergie de la liaison mise en jeu. Évaluer le rapport des constantes de vitesse à 500 °C. Conclure.

e. Quels sont les porteurs de chaîne ? Quelle est l'équation stœchiométrique de la réaction de pyrolyse ?

f. Quels sont les produits dont on doit observer la formation de traces dans le milieu réactionnel ?

g. Exprimer la vitesse de la réaction de pyrolyse, à partir du mécanisme, en fonction de la concentration en diméthyléther.

h. Cette réaction admet-elle un ordre ?

5.1

Bonnes réponses : **a., b., d.**

c. Non, la loi de vitesse d'un acte élémentaire est écrite grâce à la loi de Van't Hoff.

5.2

Bonnes réponses : **b., d.**

5.3

Bonne réponse : **b.**

a. Non, en fonction de la coordonnée réactionnelle notée CR !

b. Oui elle doit augmenter d'une valeur au moins égale à l'énergie potentielle d'activation.

d. Non, seulement dans le cas d'un acte élémentaire bimoléculaire.

5.4

Bonnes réponses : **b., c., d.**

a. Non, la loi expérimentale d'Arrhenius ne concerne que l'étude expérimentale d'une réaction globale. L'étude expérimentale d'un acte élémentaire n'est pas possible.

c. Oui car l'énergie potentielle d'activation est une grandeur positive.

5.5

Bonnes réponses : **a., c., d.**

5.6

Bonnes réponses : **a., d.**

b. Non, s'il n'y avait aucune modification du mécanisme, la vitesse de la réaction serait inchangée.

c. Pas toujours, mais oui si l'influence de la concentration en catalyseur sur la vitesse de la réaction a été étudiée en détails.

5.7

Bonnes réponses : **a., c., d.**

b. Non, la formulation est incorrecte, puisque les actes élémentaires qui suivent l'étape cinétiquement déterminante se font à la même vitesse. Il faut plutôt affirmer que l'acte élémentaire est beaucoup plus difficile que les autres.

5.8

Bonnes réponses : **c., d.**

c. Vrai car il y a nécessairement une période durant laquelle la concentration en intermédiaire réactionnel augmente de façon significative puisqu'elle est nulle initialement.

5.9

Bonnes réponses : **a., c.**

b. Non, un mécanisme en chaîne commence par une étape d'initiation (!), qu'on peut aussi appeler amorçage.

d. Non, seulement les IR qui interviennent dans le maillon de chaîne, c'est-à-dire la boucle de propagation.

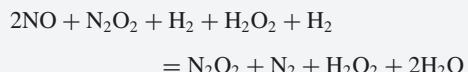
5.10

Réduction du monoxyde d'azote

(Utilisation de la méthode n°1)

a. Ce ne peut pas être un acte élémentaire car une molécularité de 4 est trop importante. Une collision entre quatre entités est trop peu probable.

b. Il s'agit d'un mécanisme par stades car on ne peut pas identifier une boucle de propagation. Le bilan de matière s'obtient par la somme des actes élémentaires (1), (2) et (3) :



Soit plus simplement :



On retrouve bien le bilan de matière correspondant à la réaction globale.

c. L'application de l'AEQS n'est possible qu'aux intermédiaires réactionnels (IR) formés par une étape difficile et consommés par une ou plusieurs étapes faciles. Les IR sont N_2O_2 et H_2O_2 car ils sont formés puis consommés dans le mécanisme. Pour N_2O_2 , l'AEQS n'est pas valide car il est formé par la réaction directe (1) rapide et consommé par la réaction (2) difficile. *A priori* sa concentration augmente dans le milieu et ce n'est pas un état quasi-stationnaire. Pour H_2O_2 , l'AEQS est valide car il est formé par la réaction difficile (2) et consommé par la réaction facile (3). Consommé par (3) siège formé par (2), il ne peut pas s'accumuler dans le milieu et sa concentration reste faible et surtout quasi-constante. Il s'agit d'un état quasi-stationnaire.

d. Nous avons deux possibilités pour exprimer la vitesse volumique de la réaction :

$$v = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} \quad \text{ou} \quad v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

 • Il ne faut pas exprimer la vitesse de la réaction en fonction de la vitesse de disparition de NO car NO intervient dans un équilibre rapide et donc sa variation de concentration n'est pas représentative de la vitesse à laquelle se fait la réaction globale.

• Ce n'est pas gênant de considérer la concentration en H_2O car nous sommes en phase gazeuse et pas en solution aqueuse.

Prenons par exemple la seconde possibilité. D'après le mécanisme réactionnel, la vitesse de formation de H_2O s'exprime en fonction des vitesses des actes élémentaires :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 2v_3 \implies v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = v_3 = k_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2].$$

Il s'agit d'exprimer $[\text{H}_2\text{O}_2]$ car la loi de vitesse ne doit pas faire apparaître les concentrations des IR. Appliquons l'AEQS à H_2O_2 :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} &\approx 0 = v_2 - v_3 \implies v_2 = v_3 \\ &\implies v = v_3 = v_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] \end{aligned}$$

Il s'agit d'exprimer $[N_2O_2]$ car la loi de vitesse ne doit pas faire apparaître les concentrations des IR. Pour la réaction (1), les vitesses des réactions directe et inverse sont égales à tout instant (équilibre rapide) : $v_1 = v_{-1} \implies k_1[N_2O_2]^2 = k_{-1}[NO]^2$

$$\implies K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \text{ avec } K_1 \text{ la constante de réaction.}$$

$$\text{On en déduit : } [N_2O_2] = \frac{k_1}{K_1} [NO]^2$$

$$\implies v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [H_2][NO]^2$$



Le choix $v = \frac{d[N_2]}{dt}$ conduit en fait au même résultat et plus rapidement, mais alors la question e. n'a plus lieu d'être...

e. Il s'agit d'utiliser l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD). Dans ce mécanisme par stades, l'étape (2) est difficile et impose sa vitesse à l'étape (3). La vitesse de la réaction globale est donc égale à celle de l'étape (2) : $v = v_2$. Et cela conduit au même résultat.

f. La comparaison est possible car ces constantes de vitesse ont la même dimension : l'ordre (égal à la molécularité pour un acte élémentaire) des réactions (2) et (3) est en effet le même. Comme l'étape (2) est difficile alors que l'étape (3) est facile, on prévoit : $k_2 \ll k_3$.

5.11 Décomposition en phase gazeuse

a. Exprimons la vitesse de la réaction en fonction de la vitesse de formation d'un des produits, par exemple B , à partir de l'équation (R) : $v = \frac{d[B]}{dt}$. Ensuite, exprimons la vitesse de formation de B à partir du mécanisme :

$$\frac{d[B]}{dt} = v_2 = k_2[A^*] \implies v = k_2[A^*]$$

Il s'agit d'exprimer la concentration en A^* , car c'est un IR. On suppose qu'on peut lui appliquer l'AEQS :

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$$

$$\implies 0 = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*]$$

$$\implies [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}. \text{ Donc finalement :}$$

$$v = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

La loi de vitesse obtenue montre que la réaction n'admet pas d'ordre.



L'AEQS est nécessaire pour répondre à la question, même si l'énoncé ne donne aucune indication sur la validité de son utilisation.

b. La réaction se fait à volume constant, donc si la pression augmente, la concentration des espèces augmente aussi, en particulier celle de l'espèce A .

On peut considérer que la pression peut être suffisamment élevée pour que le terme k_2 soit négligeable devant le terme $k_{-1}[A]$ à tout instant. Dans ce cas :

$$k_2 \ll k_{-1}[A] \implies v = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \approx \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A]}$$

$$\implies v = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}} \text{ et l'on tend donc bien vers une réaction}$$

d'ordre 1 par une élévation de pression.

On peut considérer au contraire que la pression peut être suffisamment faible pour que le terme $k_{-1}[A]$ soit négligeable devant le terme k_2 à tout instant. Dans ce cas :

$$k_{-1}[A] \ll k_2 \implies v = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \approx \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2}$$

$$\implies v = k_1 [A]^2 \text{ et l'on tend donc bien vers une réaction d'ordre 2 par une diminution de pression.}$$

5.12 Époxydation catalytique des alcènes

a. Pour ce mécanisme par stades, le bilan de matière peut être retrouvé en sommant tous les actes élémentaires, de telle sorte que les IR n'apparaissent pas :



À un facteur multiplicatif près, on retrouve bien le bilan de matière de la réaction globale. Le MTO n'apparaît pas dans le bilan, il est consommé puis régénéré au cours du mécanisme réactionnel, en accord avec son rôle catalytique.

b. Les IR sont formés puis consommés au cours du mécanisme, donc il s'agit des espèces A et B .

c. Les IR A et B sont formés par des équilibres rapides et consommés par des étapes plutôt difficiles, donc l'AEQS n'est pas applicable.

5.13 Bromation du méthylcyclohexane

(Utilisation de la méthode n° 2)

a. Étant un halogène, le brome a une configuration de valence en $s^2 p^5$. Avec un nombre impair d'électrons de valence, le brome Br est nécessairement un radical, d'où la notation Br^\bullet .

b. Il s'agit d'un mécanisme en chaîne car les étapes (2) et (3) constituent une boucle de propagation. Elles peuvent en effet se faire indépendamment des autres étapes car elles reforment

dans leur ensemble les IR qu'elles consomment. L'étape (1) est l'initiation (ou amorçage) et l'étape (4) est la terminaison (ou rupture).

c. La vitesse de la réaction globale est : $v = \frac{d[RBr]}{dt}$. D'après

le mécanisme réactionnel : $v = \frac{d[RBr]}{dt} = v_3 = k_3[Br_2][R^\bullet]$.

Il faut exprimer la concentration en R^\bullet , car il s'agit d'un IR. Pour cela, on suppose que les IR Br^\bullet et R^\bullet sont assez instables (formés par une étape difficile et consommés par une ou plusieurs étapes faciles) pour qu'on puisse leur appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires ou AEQS : $\frac{d[R^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_3$ et $\frac{d[Br^\bullet]}{dt} \approx 0 = 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4$

$$\Rightarrow v_2 = v_3 \text{ et par somme des deux équations : } v_1 = v_4$$

Ces deux égalités permettent d'exprimer la vitesse de la réaction globale :

$$v_1 = v_3 = v_2 \Rightarrow v = k_2[RH][Br^\bullet]$$

$$\text{et } v_1 = v_4 \Rightarrow k_1[Br_2] = k_4[Br^\bullet]^2$$

$$\Rightarrow [Br^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Br_2]^{1/2}.$$

$$\text{D'où } v = k_2[RH][Br^\bullet] \Rightarrow v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [RH][Br_2]^{1/2}$$

d. L'expression obtenue montre que la réaction admet un ordre global 3/2, avec un ordre partiel 1 par rapport au méthylcyclohexane et un ordre partiel 1/2 par rapport au dibrome.

5.14

Cinétique d'une nitration

a. L'équilibre (1) est rapide, donc la réaction directe (1) qui forme $H_2NO_3^+$ n'est pas une étape difficile. $H_2NO_3^+$ n'est donc pas en situation d'état quasi-stationnaire.

b. L'AEQS est applicable à NO_2^+ si l'étape (2) qui forme NO_2^+ est nettement plus difficile que les étapes (-2) et (3) qui le consomment.

c. D'après le mécanisme :

$$v = -\frac{d[ArH]}{dt} = v_3 = k_3[NO_2^+][ArH].$$

Appliquons l'AEQS à NO_2^+ : $\frac{d[NO_2^+]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_{-2} - v_3$

$$\Rightarrow 0 = k_2[H_2NO_3^+] - k_{-2}[H_2O][NO_2^+] - k_3[NO_2^+][ArH]$$

$$\Rightarrow [NO_2^+] = \frac{k_2[H_2NO_3^+]}{k_{-2}[H_2O] + k_3[ArH]}$$

$$\text{D'où } v = k_3[NO_2^+][ArH] \Rightarrow v = \frac{k_3[ArH]k_2[H_2NO_3^+]}{k_{-2}[H_2O] + k_3[ArH]}$$

Il s'agit encore d'exprimer la concentration en $H_2NO_3^+$ qui est un IR. La réaction (1) est un équilibre rapide donc $v_1 = v_{-1}$ à tout instant. D'où :

$$k_1[HNO_3][H_2SO_4] = k_{-1}[H_2NO_3^+][HSO_4^-]$$

$$\Rightarrow [H_2NO_3^+] = \frac{k_1[HNO_3][H_2SO_4]}{k_{-1}[HSO_4^-]} \text{ et finalement :}$$

$$v = \frac{k_3[ArH] \times k_1 k_2 \frac{[HNO_3][H_2SO_4]}{k_{-1}[HSO_4^-]}}{k_{-2}[H_2O] + k_3[ArH]}$$

 C'est un peu gênant d'écrire une concentration en eau si c'est le solvant. On peut éventuellement écrire $v_{-2} = k_{-2}[NO_2^+]$ en considérant en quelque sorte une dégénérescence de l'ordre par rapport au solvant. Mais cela ne change pas grand-chose.

d. Si ArH réagit très rapidement au cours du mécanisme réactionnel, c'est que la vitesse de la réaction (3) qui le consomme est très élevée, donc on peut supposer $k_{-2}[H_2O] \ll k_3[ArH]$.

$$\text{Dans ce cas : } v = \frac{k_1 k_2 [HNO_3][H_2SO_4]}{k_{-1} [HSO_4^-]} \text{ et la réaction n'a pas d'ordre.}$$



Les ordres partiels sont nécessairement positifs donc l'écriture $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [HNO_3][H_2SO_4][HSO_4^-]^{-1}$ ne permet pas d'affirmer que la réaction a un ordre.

5.15

Décomposition du chlorure de sulfuryle

a. On utilise le modèle du gaz parfait pour les espèces présentes. L'équation d'état du gaz parfait pour SO_2Cl_2 donne :

$$P_{SO_2Cl_2} V = n_{SO_2Cl_2} RT \Rightarrow P_{SO_2Cl_2} = \frac{n_{SO_2Cl_2}}{V} RT$$

soit $P_{SO_2Cl_2} V = [SO_2Cl_2]RT$, avec (RT) constant dans des conditions isothermes.

b. Soit $[SO_2Cl_2]_0$ la concentration initiale. Le temps de demi réaction est tel que la moitié du réactif limitant est consommé,

soit : $[SO_2Cl_2]_{t=t_{1/2}} = \frac{[SO_2Cl_2]_0}{2}$. Et comme la pression partielle est proportionnelle à la concentration, en notant $P_{1/2}$ la pression partielle en SO_2Cl_2 à l'instant $t_{1/2}$ et P_0 la pression partielle initiale en SO_2Cl_2 : $P_{1/2} = \frac{P_0}{2}$. On peut observer alors

que pour chacune des courbes (donc chaque condition expérimentale), la pression partielle en SO_2Cl_2 est divisée par 2 au temps : $t_{1/2} = 35 \text{ min}$.

c. Le temps de demi réaction ne dépend pas de la pression partielle initiale en SO_2Cl_2 . Celle-ci est proportionnelle à la concentration en SO_2Cl_2 , donc le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale en SO_2Cl_2 . On peut donc affirmer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à SO_2Cl_2 .

d. Pour un ordre 1 : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$

$$\Rightarrow AN : k = 0,020 \text{ min}^{-1}$$



Cette égalité est valable parce que le coefficient stoechiométrique pour SO_2Cl_2 vaut 1 dans l'équation de la réaction. Sinon, il faut faire apparaître le coefficient stoechiométrique.

e. L'énoncé invite à considérer que la vitesse de la réaction est :

$$v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt}.$$

Or d'après le mécanisme, on a : $-\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = v_1 + v_3$ soit : $v = k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] + k_3[\text{SO}_2\text{Cl}_2][\text{Cl}^*]$.

Il faut exprimer $[\text{Cl}^*]$ en fonction des données car il s'agit de la concentration d'un IR. Appliquons l'AEQS aux intermédiaires réactionnels radicalaires ${}^\bullet\text{SO}_2\text{Cl}$ et Cl^* :

$$\frac{d[{}^\bullet\text{SO}_2\text{Cl}]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Cl}^*]}{dt} \approx 0 = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 \quad (2)$$

La somme (1) + (2) donne $0 = 2v_1 - 2v_4$, soit $v_1 = v_4$.

La différence (1) - (2) donne $0 = -2v_2 + 2v_3$, soit $v_2 = v_3$.

Or $v_1 = v_4 \Rightarrow k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = k_4[{}^\bullet\text{SO}_2\text{Cl}][\text{Cl}^*]$

$$\Rightarrow [{}^\bullet\text{SO}_2\text{Cl}] = \frac{k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{k_4[\text{Cl}^*]}.$$

Et $v_2 = v_3 \Rightarrow k_2[{}^\bullet\text{SO}_2\text{Cl}] = k_3[\text{SO}_2\text{Cl}_2][\text{Cl}^*]$

$$\Rightarrow k_2 \frac{k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{k_4[\text{Cl}^*]} = k_3[\text{SO}_2\text{Cl}_2][\text{Cl}^*] \Rightarrow [\text{Cl}^*] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}}.$$

On réinjecte : $v = k_1[\text{SO}_2\text{Cl}_2] + k_3[\text{SO}_2\text{Cl}_2]\sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}}$

$$\Rightarrow v = \left(k_1 + \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} \right) [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

On retrouve bien la loi de vitesse expérimentale, avec un ordre 1.



Le mécanisme est un mécanisme en chaîne, dans lequel les étapes (2) et (3) constituent le maillon de chaîne.

5.16

Oxydation des ions thallium

a. Pour une réaction globale, la loi de vitesse est déterminée expérimentalement.

b. L'expression de la loi de vitesse montre que la réaction n'a pas d'ordre.

c. L'ion Ag^+ joue le rôle d'un catalyseur, car il est présent initialement dans le milieu réactionnel et accélère la vitesse de la réaction car la vitesse est proportionnelle à sa concentration.



Le rôle catalytique se traduit par son intervention dans le mécanisme réactionnel, où l'on peut vérifier qu'il est consommé, puis régénéré au cours du mécanisme.

d. Il est possible de procéder en sommant les actes élémentaires du mécanisme (car c'est un mécanisme par stades) ou bien en écrivant l'équation à partir des couples redox :



e. Il s'agit d'un mécanisme par stades, car il n'y a pas de boucle de propagation.

f. Exprimons la vitesse en fonction de la vitesse de formation d'un des produits. On choisit Tl^{3+} car c'est celui qui intervient le moins dans le mécanisme : $v = \frac{d[\text{Tl}^{3+}]}{dt}$

g. On identifie deux intermédiaires réactionnels, Ag^{2+} et Tl^{2+} . Le principe de Bodenstein revient à considérer que leur vitesse de formation est négligeable et peut être considérée comme nulle :

$$\frac{d[\text{Tl}^{2+}]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_3 \text{ et } \frac{d[\text{Ag}^{2+}]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \\ \Rightarrow v_2 = v_3 = v_1 - v_{-1}$$

$$\text{h. De plus, } \frac{d[\text{Tl}^{3+}]}{dt} = v_3 \Rightarrow v = v_2 = k_2[\text{Tl}^+][\text{Ag}^{2+}].$$

Il s'agit d'exprimer la concentration en IR Ag^{2+} : $v_2 = v_1 - v_{-1} \Rightarrow k_2[\text{Tl}^+][\text{Ag}^{2+}] = k_1[\text{Ag}^+][\text{Ce}^{4+}] - k_{-1}[\text{Ce}^{3+}][\text{Ag}^{2+}]$

$$[\text{Ag}^{2+}] = \frac{k_1[\text{Ag}^+][\text{Ce}^{4+}]}{k_2[\text{Tl}^+] + k_{-1}[\text{Ce}^{3+}]}.$$

D'où $v = k_2[\text{Tl}^+][\text{Ag}^{2+}]$

$$\Rightarrow v = \frac{k_1 k_2 [\text{Tl}^+][\text{Ag}^+][\text{Ce}^{4+}]}{k_2[\text{Tl}^+] + k_{-1}[\text{Ce}^{3+}]}$$

i. On retrouve la loi de vitesse à la condition que $k_2[\text{Tl}^+] \ll k_{-1}[\text{Ce}^{3+}]$.

$$\text{Alors : } v = \frac{k_1 k_2 [\text{Tl}^+][\text{Ag}^+][\text{Ce}^{4+}]}{k_{-1}[\text{Ce}^{3+}]} \text{ et } k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

5.17

Pyrolyse de l'éthanal

(Utilisation de la méthode n° 2)

a. Il faut identifier une éventuelle boucle de propagation, c'est-à-dire un ensemble d'au moins deux étapes élémentaires qui peut se faire indépendamment des autres étapes. C'est le cas des étapes (3) et (4) qui, dans leur ensemble, reforment les IR CH_3 et CH_3CO^* dont elles ont besoin en tant que réactifs. Donc les étapes (3) et (4) sont les étapes de propagation d'un mécanisme en chaîne. L'étape (1) est l'initiation et l'étape (5) est la terminaison.

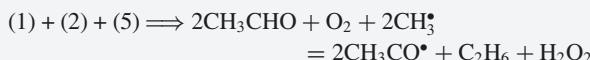
Enfin, l'étape (2) qui, à la fois, consomme un IR (HO_2^*) et en forme un (CH_3CO^*) n'est pas une étape de propagation car elle

ne peut pas être incluse dans la boucle de propagation. Elle nécessite en effet HO₂[•] pour se faire, qui n'est formé que par l'étape (1). L'étape (2) n'est pas indépendante de l'initiation donc est une étape de transfert de centre actif (ou étape de transfert).

b. Les produits de la réaction globale sont formés par les étapes de propagation, soit (3) et (4). Les produits sont CO et CH₄. Le bilan de matière majeur est celui de la réaction globale et s'obtient en sommant les étapes de la boucle de propagation :



c. Le bilan de matière mineur est le bilan de matière obtenu à partir des autres étapes que celles de propagation. Commençons par sommer les étapes élémentaires concernées :



Il faut alors sommer en plus 2 × (3) pour éliminer les IR restants et on obtient :



 Le bilan mineur s'obtient donc par (1) + (2) + (5) + 2 × (3). Qu'il faille ajouter une étape de propagation n'est pas gênant car une étape de propagation se fait un très très grand nombre de fois pour le bilan majeur. Elle peut se faire deux fois de plus pour le bilan mineur, cela est négligeable au niveau macroscopique.

Ce bilan mineur montre la formation de C₂H₆ et de H₂O₂ qui n'apparaissent pas dans le bilan majeur. L'observation de traces de ces produits formées au cours de la réaction peut contribuer à valider le mécanisme.

d. On exprime la vitesse volumique de la réaction :

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt}$$

Or d'après le mécanisme : $v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = v_1 + v_2 + v_4$

Appliquons l'AEQS à tous les IR :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^{\bullet}]}{dt} \approx 0 = v_1 + v_2 - v_3 + v_4 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{HO}_2^{\bullet}]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_2 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^{\bullet}]}{dt} \approx 0 = v_3 - v_4 - 2v_5 \quad (3)$$

Et on en déduit des équations plus simples :

$$(2) \Rightarrow v_1 = v_2 \text{ et } (1) + (3) \Rightarrow v_1 + v_2 - 2v_5 = 0$$

$$\Rightarrow v_1 = v_5$$

$$\text{Alors (1)} \Rightarrow 2v_1 = v_3 - v_4$$

$$\text{et finalement : } 2v_1 = 2v_2 = v_3 - v_4 = 2v_5$$

$$\text{D'où : } v = v_1 + v_2 + v_4 = 2v_1 + v_4 \text{ soit :}$$

$$v = 2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{O}_2] + k_4[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3^{\bullet}]$$



On choisit v_1 et pas v_2 car dans l'expression de v_2 , il y a la concentration d'un IR qui intervient. Et ce n'est pas le cas pour v_1 .

Il faut alors exprimer la concentration de CH₃[•] car c'est un IR.

 Il faut utiliser les égalités sur les vitesses, mais pas au hasard ! On a en tête la loi de Van't Hoff qui permet de considérer que les vitesses des actes élémentaires dépendent des concentrations des réactifs. Si possible, on évite d'utiliser des vitesses des actes élémentaires qui introduisent d'autres concentrations d'IR, par exemple v_2 ou v_3 .

On peut utiliser v_1 , v_4 ou v_5 qui ne dépendent pas de la concentration d'un IR, à part celle de CH₃[•] mais c'est ce qu'on veut. On remarque que $v_1 = v_5$ donne le résultat :

$$\Rightarrow k_1[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{O}_2] = k_5[\text{CH}_3^{\bullet}]^2$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3^{\bullet}] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}[\text{O}_2]^{1/2}$$

$$\Rightarrow \boxed{v = 2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{O}_2] \\ + k_4\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}[\text{O}_2]^{1/2}}$$

e. D'après l'expression obtenue, la réaction n'a pas d'ordre. Mais on retrouve les ordres expérimentaux si le terme de gauche est négligeable devant celui de droite, autrement dit si une étape de propagation est bien plus rapide que les autres étapes élémentaires : $2v_1 \ll v_4 \Rightarrow v = 2v_1 + v_4 \approx v_4$

$$\Rightarrow \boxed{v = k_4\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}[\text{O}_2]^{1/2}}$$

 Il ne faut pas systématiquement effectuer l'approximation de chaînes réactionnelles longues. Parfois ce n'est pas nécessaire pour retrouver la loi de vitesse expérimentale, comme par exemple dans l'exercice n° 5.13.

5.18

Oxydation du monoxyde d'azote

a. Avec seulement deux actes élémentaires, il s'agit d'un mécanisme par stades.

b. La somme des actes élémentaires permet de retrouver le bilan de matière de la réaction globale :



c. Exprimons la vitesse de la réaction en fonction de la vitesse de formation de NO₂ : $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$. D'après le mécanisme :

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2v_2 = 2k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \text{ donc } v = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

Il faut exprimer la concentration en N₂O₂ car c'est un IR. Soit la constante d'équilibre de la réaction (1) :

$$K_1 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = K_1[\text{NO}]^2$$

$$\Rightarrow \boxed{v = k_2 K_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}$$

La réaction est d'ordre global 3 et $k_{ox} = k_2 K_1$.

d. Utilisons la notation V pour désigner le symbole dimensionnel d'un volume, N celui d'une quantité de matière et T celui d'un temps : $v = k_{ox} [NO]^2 [O_2]$

$$\implies N \cdot V^{-1} \cdot T^{-1} = [k_{ox}] (N \cdot V^{-1})^3$$

$$\implies [k_{ox}] = V^2 \cdot N^{-2} \cdot T^{-1}$$

Une unité adaptée pour k_{ox} est donc bien $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$.

e. Faisons l'hypothèse que la réaction suit la loi d'Arrhenius. En ce cas, la relation d'Arrhenius est vérifiée sur le domaine de température considéré :

$$k_{ox} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \iff \ln k_{ox} = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

avec A le facteur préexponentiel et E_a l'énergie d'activation, tous deux caractéristiques de la réaction. Une régression linéaire

sur la fonction $\ln k_{ox} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ conduit à l'équation

$\ln k_{ox} = -4,526 + 2111 \frac{1}{T}$ avec $|R| = 0,999 \approx 1$. Il s'agit donc bien d'une droite moyenne et cela confirme que la réaction vérifie la loi d'Arrhenius. On identifie $(-E_a/R)$ avec la pente de la droite moyenne :

$$E_a = -2111 \times 8,314 \approx -17550 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\implies E_a = -17,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Il n'y a pas d'erreur de signe !! Il s'agit d'un rare exemple où la réaction suit la loi d'Arrhenius mais avec une énergie d'activation négative. Les données montrent en effet que la constante de vitesse (donc la vitesse) diminue lorsque la température augmente !! Le fait que l'énergie d'activation, grandeur purement d'origine empirique, soit ici négative montre bien qu'en général, elle ne représente pas une barrière d'énergie...

f. $k_{ox} = k_2 K_1$ avec $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$ la constante de l'équilibre (1)

$$\implies k_{ox} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \implies \ln k_{ox} = \ln k_1 + \ln k_2 - \ln k_{-1}$$

$$\implies \frac{d \ln k_{ox}}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} + \frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT}$$

$$\implies \frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_{pa,1}}{RT^2} + \frac{E_{pa,2}}{RT^2} - \frac{E_{pa,-1}}{RT^2}$$

$$\implies E_a = E_{pa,1} + E_{pa,2} - E_{pa,-1}$$

Avec $E_a < 0$, donc : $E_{pa,-1} > E_{pa,1} + E_{pa,2}$

5.19

Dismutation du peroxyde d'hydrogène

a. La loi de Van't Hoff indique qu'un acte élémentaire admet un ordre. En conséquence, on peut lui attribuer une constante de vitesse.

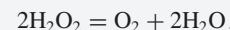
b. Pour un acte élémentaire, comme pour toute réaction, il y a conservation des éléments et de la charge. On en déduit :

$A = H_2O_2$, $B = O_2$ et $C = HO^-$. D'où :



c. Les actes élémentaires (2) et (3) peuvent se faire indépendamment des autres : ils consomment et produisent dans leur ensemble les centres actifs HO^\bullet et HO_2^\bullet (ou IR). Il s'agit donc d'une boucle de propagation, caractéristique d'un mécanisme en chaîne.

d. Le bilan principal est obtenu en faisant la somme des actes élémentaires (2) et (3) de propagation, soit :



Cela est conforme à l'énoncé qui indique la transformation du peroxyde d'hydrogène en dioxygène et en eau.

e. Le bilan secondaire est obtenu par somme des équations des autres actes élémentaires :



On observe que les ions Fe^{2+} ne sont pas régénérés au cours du mécanisme réactionnel, mais oxydés en ions Fe^{3+} . Fe^{2+} n'est donc pas un catalyseur. Il joue le rôle d'un initiateur car il permet d'amorcer le mécanisme en chaîne lors de la première étape (initiation).



Faire la différence entre un catalyseur et un initiateur n'est pas toujours évident. Ils favorisent tous deux cinétiquement la réaction, mais un catalyseur doit nécessairement être régénéré.

f. La vitesse de la réaction est : $v = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt}$. Or d'après le mécanisme, on a $\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -v_1 - v_2 - v_3$.

$$\text{Donc } v = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{1}{2} (v_1 + v_2 + v_3)$$

Appliquons l'AEQS aux IR. On suppose que cette approximation est valide : $\frac{d[HO^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_2 + v_3 - v_4$

$$\text{et } \frac{d[HO_2^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_3 \implies v_2 = v_3 \text{ et } v_1 = v_4$$

$$\text{Alors : } v = \frac{1}{2} (v_1 + v_2 + v_3) \implies v = \frac{1}{2} v_1 + v_2$$

$$\implies v = \frac{1}{2} k_1 [Fe^{2+}] [H_2O_2] + k_2 [HO^\bullet] [H_2O_2]$$

La relation $v_1 = v_4$ permet d'exprimer HO^\bullet :

$$v_1 = v_4 \implies k_1 [Fe^{2+}] [H_2O_2] = k_4 [Fe^{2+}] [HO^\bullet]$$

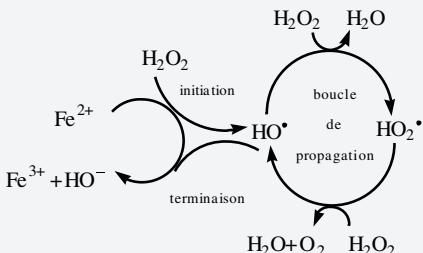
$$\implies [HO^\bullet] = \frac{k_1}{k_4} [H_2O_2]$$

$$\text{D'où : } v = \frac{1}{2}k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] + \frac{k_1 k_2}{k_4}[\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

g. Apparemment, la réaction n'a pas d'ordre, sauf si la vitesse d'une étape de propagation est très supérieure à la vitesse des autres étapes. Cette condition est vérifiée *a priori* pour ce mécanisme car c'est la boucle de propagation qui rend compte du bilan de matière de la réaction globale. Soit $\frac{1}{2}v_1 \ll v_2$.

$$\text{Alors } v = \frac{1}{2}v_1 + v_2 \approx v_2 \implies v = \frac{k_1 k_2}{k_4}[\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

h. On voit bien la boucle de propagation, qui peut se faire indépendamment de l'initiation et de la terminaison.



5.20 Ozone atmosphérique

a. Un intermédiaire est une espèce chimique qui est formée puis consommée au cours d'un mécanisme réactionnel. Il n'apparaît donc pas dans le bilan de la réaction globale, mais seulement dans les actes élémentaires du mécanisme. Le biradical $\text{O}^{\bullet\bullet}$, formé par le premier acte élémentaire et consommé par le second, en est un exemple.



Le biradical $\text{O}^{\bullet\bullet}$ est simplement un atome d'oxygène, mais pour montrer qu'il est très réactif, on fait figurer les deux électrons célibataires dans la notation.

b. Soit la vitesse de la réaction en fonction de la vitesse de formation de O_2 : $v = \frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$.

$$\text{De plus, } \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_1 - v_{-1} + 2v_2$$

$$\implies v = \frac{1}{3}(v_1 - v_{-1} + 2v_2).$$

Appliquons l'AEQS à l'IR $\text{O}^{\bullet\bullet}$:

$$\frac{d[\text{O}^{\bullet\bullet}]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \implies v_1 = v_{-1} + v_2$$

$$\text{D'où } v = \frac{1}{3}(v_1 - v_{-1} + 2v_2)$$

$$\implies v = \frac{1}{3}(3v_2) = v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}^{\bullet\bullet}]$$

Il s'agit d'exprimer la concentration en IR $\text{O}^{\bullet\bullet}$:

$$\begin{aligned} v_1 &= v_{-1} + v_2 \implies k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}^{\bullet\bullet}] + k_2[\text{O}_3][\text{O}^{\bullet\bullet}] \\ \implies [\text{O}^{\bullet\bullet}] &= \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \end{aligned}$$

$$\text{D'où } v = k_2[\text{O}_3][\text{O}^{\bullet\bullet}] \implies v = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}$$

c. Lorsque la concentration en O_2 augmente, la vitesse de la réaction diminue. Cela montre que le O_2 joue effectivement le rôle d'un inhibiteur. Comme il s'agit d'un produit de la réaction, on parle d'auto-inhibition.

d. Les actes élémentaires (2) et (3) peuvent se faire indépendamment des actes élémentaires (1) et (4) puisqu'ils forment dans leur ensemble les IR ClO_2^\bullet et ClO_3^\bullet dont ils ont besoin pour se faire. Les actes élémentaires (2) et (3) constituent donc la boucle de propagation d'un mécanisme en chaîne. L'étape (1) est l'initiation et l'étape (4) est la terminaison.

e. Le bilan de matière de la réaction globale est le bilan principal, obtenu par somme des étapes de propagation (2) et (3) : $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$.

$$\text{f. D'après le mécanisme : } \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -v_1 - v_2 - v_3$$

$$\implies v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{1}{2}(v_1 + v_2 + v_3)$$

Il ne faut évidemment pas appliquer l'AEQS à ClO^\bullet , dont l'évolution n'apparaît pas dans le mécanisme. Appliquons l'AEQS aux IR ClO_2^\bullet et ClO_3^\bullet :

$$\frac{d[\text{ClO}_2^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_2 + v_3$$

$$\frac{d[\text{ClO}_3^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_3 - 2v_4 \implies v_1 = 2v_4 = v_2 - v_3$$

$$\text{D'où } v = \frac{1}{2}(v_1 + v_2 + v_3) \implies v = \frac{1}{2}(v_1 + v_1 + v_3 + v_3),$$

$\implies v = v_1 + v_3$ soit encore :

$$v = k_1[\text{O}_3][\text{Cl}_2] + k_3[\text{O}_3][\text{ClO}_3^\bullet].$$

Il s'agit d'exprimer la concentration en IR $[\text{ClO}_3^\bullet]$.

$$v_1 = 2v_4 \implies k_1[\text{O}_3][\text{Cl}_2] = 2k_4[\text{ClO}_3^\bullet]^2$$

$$\implies [\text{ClO}_3^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{O}_3]^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

$$\text{D'où : } v = k_1[\text{O}_3][\text{Cl}_2] + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{O}_3]^{3/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

On obtient le résultat en considérant que la vitesse d'une étape de propagation est très grande devant celle d'une autre étape, ce qui est en général le cas dans un mécanisme en chaîne : $v_1 \ll v_3 \implies v = v_1 + v_3 \approx v_3$

$$\Rightarrow v \approx k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [O_3]^{3/2} [Cl_2]^{1/2}$$

g. La réaction admet un ordre global 2, avec un ordre partiel 3/2 par rapport à l'ozone et un ordre partiel 1/2 par rapport au dichlore.

h. La vitesse augmente avec la concentration en dichlore, ce dernier étant consommé, puis régénéré au cours du mécanisme de la réaction donc il s'agit effectivement d'un catalyseur.

i. Par définition $L = \frac{v}{v_1} \Rightarrow L = \frac{k_3}{\sqrt{2k_1 k_4}} \frac{[O_3]^{1/2}}{[Cl_2]^{1/2}}$

On constate que la longueur de chaîne diminue lorsque la concentration en dichlore augmente, c'est-à-dire qu'une plus petite quantité de catalyseur induit une longueur de chaîne plus importante.



Plus la longueur de chaîne est grande et plus la vitesse des étapes de propagation est élevée par rapport à celle de l'initiation. Concrètement, la boucle de propagation « tourne » d'autant plus par rapport à l'initiation que la longueur de chaîne est importante.

5.21

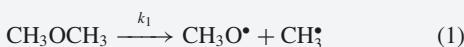
Pyrolyse du diméthyléther

a. Un intermédiaire réactionnel (IR) est une espèce formée puis consommée au cours d'un mécanisme réactionnel. Dans le mécanisme proposé, les IR sont tous les radicaux : CH_3O^\bullet ; CH_3^\bullet ; H^\bullet ; $CH_3OCH_2^\bullet$.



On suppose que le mécanisme ne comporte pas un catalyseur. Ce dernier étant consommé, puis reformé au cours du mécanisme, ce ne serait pas facile de le distinguer d'un IR car les actes élémentaires ne sont pas dans l'ordre logique.

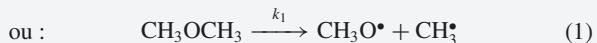
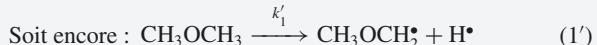
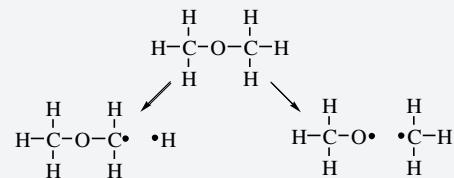
b. Réécrivons les actes élémentaires dans l'ordre logique :



L'acte élémentaire (1) est l'initiation car il y a formation d'IR sans en consommer. Inversement pour l'acte élémentaire (6), qui est la terminaison. Les actes élémentaires (4) et (5) peuvent se produire indépendamment des autres, car ils reforment dans leur ensemble les IR CH_3^\bullet et $CH_3OCH_2^\bullet$ qu'ils consomment. Donc les étapes (4) et (5) sont la boucle de propagation d'un mécanisme en chaîne. Les actes élémentaires (2) et (3) ne sont pas indépendants de l'initiation car l'étape (3) consomme H^\bullet seulement formé par l'étape (2) et l'étape (2) consomme

CH_3O^\bullet seulement formé par l'étape (1). Les actes élémentaires (2) et (3) sont donc des étapes de transfert.

c. Il faut détailler la structure de la molécule pour observer qu'il y a seulement deux possibilités de rupture homolytique d'une liaison : une liaison C–O ou une liaison C–H.



On note ainsi k'_1 la constante de vitesse de la réaction d'initiation (1') qui n'est pas considérée dans le mécanisme.

d. On peut écrire la relation d'Arrhenius pour chacun des actes élémentaires envisagés, en notant D_{AB} l'énergie molaire d'une liaison AB : $k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_{pa,1}}{RT}\right) \approx A_1 \exp\left(-\frac{D_{C-O}}{RT}\right)$ et

$$k'_1 = A'_1 \exp\left(-\frac{E'_{pa,1}}{RT}\right) \approx A_1 \exp\left(-\frac{D_{C-H}}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k'_1} = \frac{A_1 \exp\left(-\frac{D_{C-O}}{RT}\right)}{A_1 \exp\left(-\frac{D_{C-H}}{RT}\right)}$$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k'_1} \approx \exp\left(\frac{D_{C-H} - D_{C-O}}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow AN : \frac{k_1}{k'_1} \approx 2,5 \cdot 10^4$$

L'acte élémentaire (1) a une constante de vitesse bien plus élevée que celle de l'acte élémentaire (1'). Il est donc tout à fait pertinent de ne proposer que l'acte élémentaire (1) comme initiation dans le mécanisme.

e. Les porteurs de chaîne sont les IR qui interviennent dans la boucle de propagation, soit : CH_3^\bullet et $CH_3OCH_2^\bullet$. Les réactifs et produits de la réaction globale se retrouvent dans la boucle de propagation. La somme (4) + (5) conduit à l'équation stœchiométrique : $CH_3OCH_3 = CH_4 + H_2CO$.

f. Les produits formés à l'état de traces sont obtenus dans les autres actes élémentaires que ceux de propagation. Ce sont donc H_2 et C_2H_6 , mais pas H_2CO qui est déjà un produit de la réaction globale.

g. Soit v la vitesse volumique de la réaction globale. Choisissons $v = \frac{d[CH_4]}{dt}$. C'est le plus simple car CH_4 n'intervient que dans l'acte élémentaire (4) et donc :

$$v = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = v_4 = k_4[\text{CH}_3\text{OCH}_3][\text{CH}_3^\bullet]$$

Appliquons l'AEQS à tous les IR afin d'exprimer $[\text{CH}_3^\bullet]$:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{O}^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_2 \quad ; \quad \frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_3$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_4 + v_5 - 2v_6 \quad (\alpha)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OCH}_2^\bullet]}{dt} \approx 0 = v_3 + v_4 - v_5 \quad (\beta)$$

$$\implies v_1 = v_2 = v_3 \text{ et } (\alpha) + (\beta) \implies v_1 + v_3 - 2v_6 = 0$$

$$\implies v_1 = v_6 \implies \text{Et donc : } v_1 = v_2 = v_3 = v_6 = v_5 - v_4$$

L'égalité $v_1 = v_6$ suffit à exprimer $[\text{CH}_3^\bullet]$:

$$k_1[\text{CH}_3\text{OCH}_3] = k_6[\text{CH}_3^\bullet]^2$$

$$\implies [\text{CH}_3^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [\text{CH}_3\text{OCH}_3]^{1/2}$$

$$\implies v = k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [\text{CH}_3\text{OCH}_3]^{3/2}$$

h. La réaction est d'ordre 3/2 par rapport au diméthyléther.

Équilibres acido-basiques

Détermination de l'état d'équilibre d'une solution aqueuse

CHAPITRE

6

Plan

6.1	Définitions préliminaires	117
6.2	Constante d'équilibre : K_T°	120
6.3	Quotient de réaction et constante d'équilibre	122
6.4	Réactions acido-basiques	122
6.5	Force d'un acide ou d'une base	123
6.6	Couples acido-basiques de l'eau – Effet nivellant du solvant	124
6.7	Diagrammes de prédominance et de distribution	125
6.8	Prévision du sens d'échange du proton	127
6.9	Calculs de pH	130
6.10	Application à un dosage acido-basique	141
	Tests et exercices	146
	Corrigés des exercices	150

Introduction

Ce chapitre propose une étude quantitative des phénomènes d'échange de protons entre un acide et une base par la méthode de la réaction prépondérante et l'étude d'un titrage acido-basique suivi par pH-métrie et conductimétrie

Prérequis

- Autoprotolyse de l'eau.
- Définition du pH pour les solutions diluées
- Constante d'équilibre – Constante d'acidité
- Diagrammes de prédominance et de distribution
- Avancement de la réaction
- Dosage acido-basique simple vu en classe terminale
- Solutions tampons

Objectifs

- Établissement rapide de la liste des réactions ayant lieu et détermination de leur constante d'équilibre
- Détermination de l'état d'équilibre d'une solution aqueuse par la méthode de la réaction prépondérante et calcul du pH
- Application de ces résultats aux dosages acido-basiques.

6.1 Définitions préliminaires

6.1.1

Réaction acido-basique



L'accepteur de proton et le donneur de proton correspondant sont réunis sous forme d'un couple acido-basique noté AH/A^- .

Définition

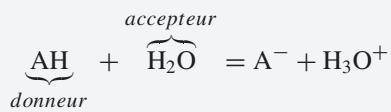
Une réaction acido-basique est une réaction de transfert de proton entre un **donneur de proton** et un **accepteur de proton** d'un autre couple.

6.1.2 Acide, base, couple donneur-accepteur

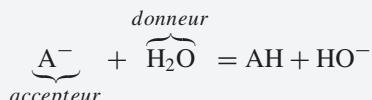
Définitions

Un **acide** au sens de Brönsted est une entité capable de céder un proton. Une **base** au sens de Brönsted est une entité capable de capter un proton.

Ainsi, par action de l'eau sur un acide noté AH survient l'échange :



L'action d'une base sur l'eau peut aussi être interprétée en terme d'échange de proton :



Le transfert de proton survient toujours depuis le donneur d'un couple vers l'accepteur d'un autre couple.



L'eau intervient dans deux couples acido-basiques différents $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ et peut jouer aussi bien le rôle d'acide comme de base : c'est une espèce amphotère (on peut aussi dire qu'il s'agit d'un ampholyte).

6.1.3 Acide fort

Définition

Un **acide** est **fort** lorsque sa réaction avec l'eau fournit des protons au cours une réaction totale.

Pour un tel acide le taux d'avancement est maximal :

$$\tau = \frac{x}{x_{\max}} = 1 \text{ (ou } 100\%)$$

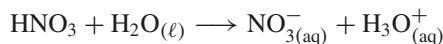


On utilise l'avancement volumique lorsque le volume de la solution que l'on traite ne varie pas.

- x est l'avancement volumique (en mol.L^{-1}) de la réaction défini par la relation (V est le volume total de la solution aqueuse) :

$$x = \frac{\xi}{V}$$

- ξ est l'avancement (en mole) de la réaction. Un acide fort ne peut pas exister dans l'eau en tant que tel : il est intégralement transformé en ions oxonium ou hydronium (H_3O^+). L'ion oxonium est ainsi l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau.

Exemple**6.1.4 Base forte****Définition**

Une **base est forte** lorsque sa réaction avec l'eau fournit des ions hydroxyde de façon totale. On peut également dire que cette espèce capte de façon totale les protones de l'eau.

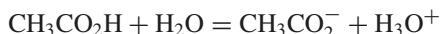
Exemple

L'ion amidure (NH_2^-) est intégralement transformé en ion hydroxyde : OH^- est ainsi la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau.

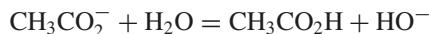
6.1.5 Acide faible**Définition**

Un **acide faible** est un acide qui réagit de façon non totale avec l'eau.

À partir de la définition du taux d'avancement précédente, pour la réaction d'un acide faible sur l'eau, τ est inférieur à 1 (ou 100 %).

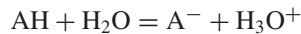
Exemple**6.1.6 Base faible****Définition**

Une **base est faible** lorsque sa réaction avec l'eau fournit des ions hydroxyde de façon non totale.

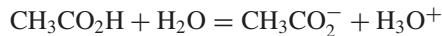
Exemple**6.1.7 Couple acido-basique****Définition**

Un acide faible AH et sa base conjuguée A^- forment un **couple acido-basique** « donneur de proton / accepteur de proton » (AH/A⁻).

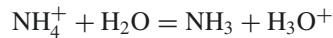
L'échange protonique apparaît dans l'équation de réaction suivante :



Exemple 1 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ caractérisé par



Exemple 2 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ caractérisé par

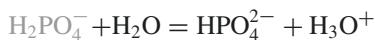
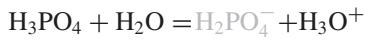


6.1.8 Ampholyte

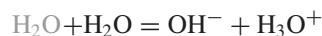
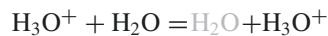
Définition

Un **ampholyte** est une espèce appartenant à plusieurs couples acido-basiques et pouvant jouer à la fois le rôle d'acide et de base.

Exemple 1 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ et $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ caractérisés respectivement par les équations de réaction d'échange protonique suivantes :



Exemple 2 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ caractérisés respectivement par les équations de réaction d'échange protonique suivantes :



6.2 Constante d'équilibre : K_T°

Les transferts de particules (comme les protons par exemple) peuvent être décrits comme des réactions chimiques caractérisées par une constante d'équilibre fonction uniquement de la température. L'écriture de la constante d'équilibre (relation de Guldberg et Waage) permet de savoir si la réaction est en faveur des réactifs ou des produits.

6.2.1 Écriture de K_T° – Loi de Guldberg et Waage

En toute rigueur, la constante d'équilibre s'écrit avec les activités des constituants physico-chimiques du système.



L'activité se confond numériquement avec la concentration pour des solutions diluées. Nous nous placerons toujours, dans la suite de cet ouvrage, dans les cas où on peut assimiler numériquement activité et concentration.

Pour ce qui concerne les solides, on ne peut parler de leur concentration : il faut alors utiliser la notion activité. L'activité d'un solide seul dans sa phase est égale à l'unité (chapitre 16).

Définition

L'activité (une grandeur sans dimension) est une généralisation de la notion de concentration prenant en compte, notamment, les interactions des ions entre eux dans la solution aqueuse.

Définition

Considérons l'équilibre, tout à fait général, suivant :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_k A_k = \nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2 + \cdots + \nu'_j B_j$$

On suppose que le système est à l'**équilibre thermodynamique** à une température T. ν_i et ν'_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques relatifs respectivement aux réactifs et aux produits, la grandeur :

$$K_T^\circ = \frac{\prod_{i=1}^{i=j} [B_i]^{\nu'_i}}{\prod_{i=k}^{i=1} [A_i]^{\nu_i}}$$

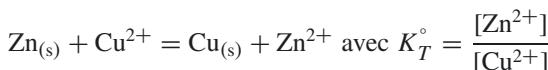
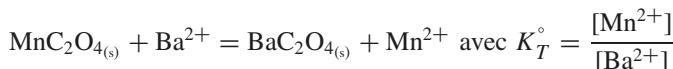
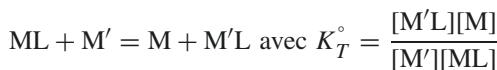
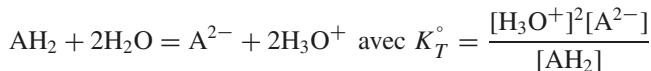
est une constante : Il s'agit de la **constante d'équilibre**. Sa valeur ne dépend que de la température.



- L'expression ci-dessus n'intègre jamais la concentration de l'eau (l'activité du solvant vaut 1), ni celle des solides dans la mesure où leur activité vaut également 1 (voir cours de seconde année).
- Les concentrations qui interviennent dans cette relation sont les concentrations à l'**équilibre thermodynamique**, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus de modification des quantités de matière par des réactions chimiques.

6.2.2 Exemples d'écriture

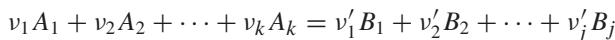
L'écriture de la constante d'équilibre dépend de l'écriture de l'équation-bilan :



D'une façon générale, la position d'un équilibre dépend des conditions initiales, de la stœchiométrie de la réaction et de la valeur de la constante d'équilibre. Une valeur importante de la constante est généralement favorable aux produits.

6.3 Quotient de réaction et constante d'équilibre

Envisageons la réaction suivante :



à une température T avec ν_i et ν'_i les coefficients stœchiométriques algébriques relatifs respectivement aux réactifs et aux produits. Cette réaction peut avoir lieu de gauche à droite ou l'inverse avant d'aboutir à une situation d'équilibre. Le quotient de réaction, noté Q, prend la forme :

$$Q = \frac{\prod_{i=1}^{i=j} [B_i]^{\nu'_i}}{\prod_{i=1}^{i=k} [A_i]^{\nu_i}}$$

Ainsi les concentrations figurant dans Q sont des concentrations instantanées constatées au moment du calcul de Q. À l'équilibre thermodynamique, Q se confond avec K_T° . La valeur de Q renseigne sur le sens de l'évolution de la réaction :

- Si $Q > K_T^\circ$, la réaction a lieu de droite à gauche (formation des réactifs) ;
- Si $Q < K_T^\circ$, la réaction a lieu de gauche à droite (formation des produits) ;
- Si $Q = K_T^\circ$, à l'équilibre thermodynamique, les proportions des réactifs et des produits n'évoluent plus.

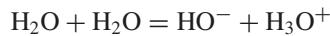


L'expression littérale de Q est mathématiquement équivalente à celle K_T° mais concerne un système à l'équilibre thermodynamique ou non.

6.4 Réactions acido-basiques

6.4.1 L'autoprotolyse de l'eau

L'eau est toujours le siège d'un **équilibre d'autoprotolyse** :



de **constante d'équilibre** (produit ionique de l'eau) :

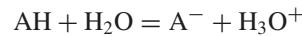


$K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ à 25° C

$$K_T^\circ = K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$$

6.4.2 Constante d'acidité

La réaction d'un acide faible avec l'eau :



s'accompagne d'un équilibre caractérisé par une constante d'équilibre sans unité appelée **constante d'acidité** :



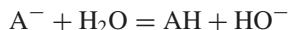
Par log on entend \log_{10} (logarithme de base 10). On rappelle que $\log(\alpha) = \log_{10}(\alpha) = \frac{\ln(\alpha)}{\ln(10)}$.

$$K_T^\circ = K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

qui ne dépend que de la température. On définit aussi $pK_a = -\log K_a$.

6.4.3 Constante de basicité

De façon symétrique, la réaction d'une base faible sur l'eau s'accompagne d'un équilibre :



caractérisé par une constante d'équilibre sans unité appelée **constante de basicité** :

$$K_T^\circ = K_b = \frac{[\text{AH}] \times [\text{HO}^-]}{[\text{A}^-]}$$

qui ne dépend que de la température. On définit aussi $pK_b = -\log K_b$.
On peut montrer facilement que pour un couple acido-basique :

$$K_a \times K_b = K_e \quad \text{ou} \quad pK_a + pK_b = pK_e$$

6.4.4 pH et pOH

Définitions



Il va de soi que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH}$.

- Dans le cadre de notre étude (solutions diluées), le *pH* est défini comme suit :

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

avec $[\text{H}_3\text{O}^+]$ exprimée en mol.L⁻¹.

- Dans le cadre de notre étude (solutions diluées), le *pOH* est défini comme suit :

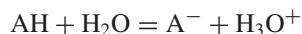
$$pOH = -\log [\text{HO}^-]$$

avec $[\text{HO}^-]$ exprimée en mol.L⁻¹.

On peut facilement montrer que pour un couple acido-basique $pH + pOH = pK_e$.

6.5 Force d'un acide ou d'une base

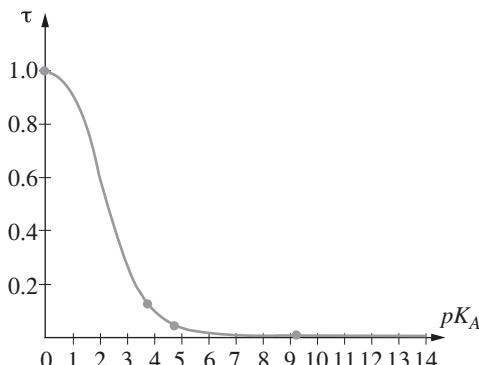
Plus un acide faible (AH) de concentration C est fort, plus l'équilibre de dissociation :



est déplacé vers la droite, plus K_a est grand et plus pK_a est petit. On peut aussi dire qu'un acide faible est d'autant plus fort que le taux d'avancement final :

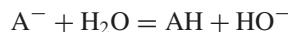
$$\tau = \frac{x}{x_{\max}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

de sa réaction avec l'eau tend vers 1. La figure suivante représente l'évolution du taux d'avancement d'un acide faible de concentration C = 10⁻² mol.L⁻¹ en fonction de son pK_a .



On constate que τ n'est égal à 1 que pour les couples acido-basiques dont le pK_a est égal à 0. Cette situation correspond à l'ion oxonium H_3O^+ et à tous les acides forts qui en solution aqueuse se transforment intégralement en ions oxonium (comme HCl , HNO_3 , $HClO_4$ par exemple). Au contraire, les acides faibles ne réagissent que partiellement avec l'eau.

Pour une base faible, la réaction avec l'eau s'écrit comme suit :

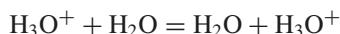


Celle-ci est d'autant plus déplacée vers la droite que K_b est grand (donc K_a petit) ou pK_b petit (donc pK_a grand). La courbe homologue à celle de la figure précédente tend vers 1 au fur et à mesure que la valeur de pK_a augmente pour une base faible. τ n'est égal à 1 que pour les couples acido-basiques dont le pK_a est égal à 14 ($pK_b = 0$). Cette situation correspond à l'ion hydroxyde HO^- et à toutes les bases fortes qui en solution aqueuse se transforment intégralement en ions hydroxyde (comme NH_2^- , $C_2H_5O^-$ par exemple). KOH et $NaOH$ sont des solides ioniques qui se dissolvent totalement dans l'eau en fournissant directement HO^- , l'usage les qualifie encore de bases fortes.

6.6 Couples acido-basiques de l'eau – Effet nivellant du solvant

6.6.1 Le couple H_3O^+/H_2O

L'ion H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau. Le K_a du couple H_3O^+/H_2O caractérisé par l'équation de réaction suivante :



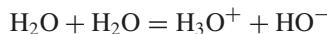
s'écrit :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]}{[H_2O]} = 1$$

Le pK_a du couple vaut donc 0 constitue la limite inférieure de l'échelle d'acidité à 25 °C dans l'eau.

6.6.2 Le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

De même HO^- est la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau. Le K_a du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ caractérisé par l'équation de réaction suivante :



s'écrit :

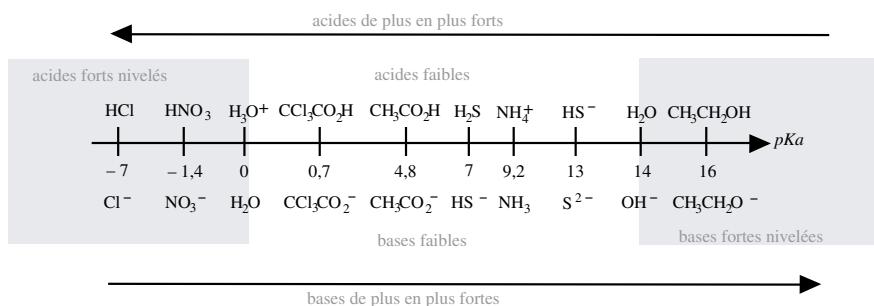
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]}{1} = K_e$$

À 25 °C, le pK_a du couple vaut 14. Cette valeur constitue la limite supérieure de l'échelle d'acidité à cette température dans l'eau.

6.6.3 Effet nivellant de l'eau

L'eau possède un effet nivellant car elle rend tous les acides forts ou les bases fortes « égaux ». Autrement dit, tous les acides forts ont le même comportement lorsqu'ils sont mis dans l'eau. Il en va de même avec toutes les bases fortes.

On peut schématiser et résumer tous ces renseignements sur le diagramme suivant (échelle d'acidité) :



Sur cette figure, on voit qu'on ne peut comparer la force des acides entre eux que si leur pK_a est compris entre 0 et 14. Par exemple, $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide faible plus fort que NH_4^+ puisque le pK_a du couple de l'acide trichloracétique (0,7) est inférieur à celui de l'ion ammonium (9,2). L'ion sulfure (S^{2-}) est une base faible plus forte que l'ion éthanoate (CH_3CO_2^-) puisque le pK_a du couple de l'ion sulfure (13) est supérieur à celui de l'ion éthanoate (4,8).

En revanche, on ne peut pas comparer la force de HCl , HNO_3 et H_3O^+ dans l'eau : ce sont tous des acides forts. De même, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ et OH^- sont des bases fortes.

6.7 Diagrammes de prédominance et de distribution

6.7.1 Diagramme de prédominance

Il est toujours utile de connaître l'espèce en solution qui prédomine sur l'autre en fonction du pH de la solution. On construit assez simplement un schéma permettant de s'y retrouver à partir de l'expression logarithmique du K_a d'un couple acido-basique AH/A^- :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\log(K_a) = \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$$

En effet, on établit :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$$

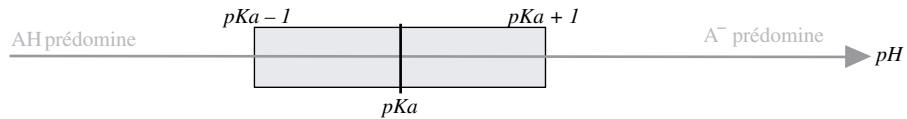
On en déduit :

- Lorsque $pH = pK_a$ alors $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$;
- Lorsque $pH > pK_a$ alors $[\text{AH}] < [\text{A}^-]$;
- Lorsque $pH < pK_a$ alors $[\text{AH}] > [\text{A}^-]$.

Ce qui peut se schématiser ainsi :



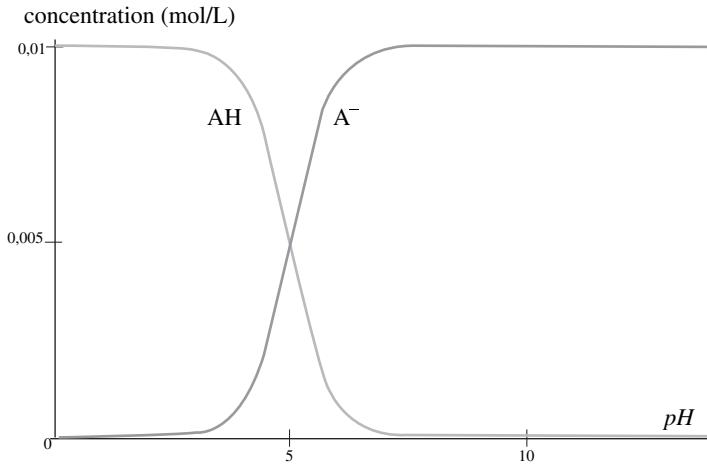
Il arrive parfois qu'il faille être plus précis : On dit qu'une espèce prédomine sur une autre lorsque sa concentration est au moins 10 fois supérieure à l'autre. 10 en échelle réelle correspond à 1 en échelle logarithmique. Ceci se schématise simplement comme suit :



Dans toute la fenêtre colorée, aucune espèce ne prédomine.

6.7.2 Diagramme de distribution

S'il fallait être encore plus précis qu'au paragraphe précédent, il faudrait tracer un diagramme donnant l'évolution de la concentration des espèces en solution en fonction du pH . Voici un exemple d'un tel diagramme dans le cas d'un couple AH/A^- de $pK_a = 5$ ci-dessous :



On constate que lorsque $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$ (intersection des deux courbes), $pH = pK_a$.

6.8 Prévision du sens d'échange du proton (OPTION PC)

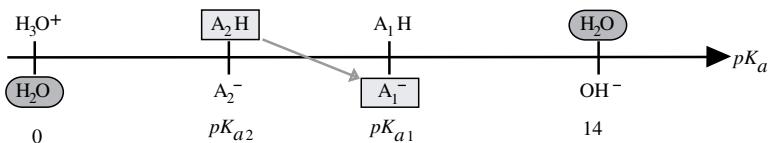
Le transfert de proton a toujours lieu de l'acide le plus fort (donneur le plus fort) vers la base la plus forte (accepteur le plus fort) d'un autre couple.

6.8.1 Détermination d'une constante d'équilibre

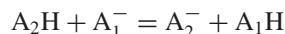
Soit le mélange de la base A_1^- et de l'acide A_2H caractérisés respectivement par pK_{a_1} et pK_{a_2} avec, par exemple, $pK_{a_1} > pK_{a_2}$. Le diagramme suivant schématisé la situation que nous avons à étudier :



La flèche bleue « descend » lorsqu'on lit de gauche à droite, l'exposant de 10 vaut la différence entre le pK_a le plus grand et le pK_a le plus petit.



Les espèces encadrées sont celles qui sont présentes à l'instant initial. On peut alors prévoir la réaction qui a lieu (entre l'acide le plus fort et la base la plus forte). Son équation bilan et sa constante de réaction s'écrivent :



$$K_T^\circ = \frac{[A_2^-] \times [A_1H]}{[A_1^-] \times [A_2H]}$$

On peut écrire cette constante différemment :

$$K_T^\circ = \frac{[A_2^-] \times [A_1H]}{[A_1^-] \times [A_2H]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_T^\circ = \underbrace{\frac{[A_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[A_2H]}}_{K_{a_2}=10^{-pK_{a_2}}} \times \underbrace{\frac{[A_1H]}{[A_1^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}}_{\frac{1}{K_{a_1}}=10^{pK_{a_1}}}$$

$$K_T^\circ = 10^{(pK_{a_1} - pK_{a_2})}$$

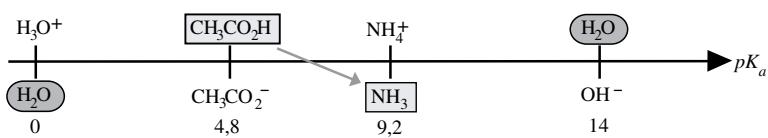
6.8.2 Exemple



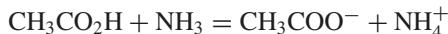
La réaction prépondérante engage l'acide le plus fort et la base la plus forte.

Le diagramme est construit en faisant figurer les acides au-dessus de l'axe (classés par force croissante de droite à gauche) et les bases en dessous de l'axe (classées par force croissante de gauche à droite).

Envisageons un mélange d'ammoniaque NH_3 et d'acide éthanoïque (acétique) CH_3COOH . On donne les valeurs suivantes : $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.



La flèche bleu « descendante » (en lisant de gauche à droite) indique une réaction prépondérante quantitative (RPQ), dans la mesure où l'écart entre les pK_a est important, dont l'équation-bilan s'écrit :



$$K_T^\circ = 10^{(9,2-4,8)} = 10^{4,4}$$

6.8.3 Les différents types de réaction

Définition

La réaction prépondérante est la réaction la plus avancée (bénéficiant de l'avancement volumique $x = \frac{\xi}{V}$ le plus grand).

En pratique cette réaction engage très souvent l'acide le plus fort et la base la plus forte introduits initialement (réaction de constante d'équilibre la plus élevée). Au sein des réactions prépondérantes on peut distinguer deux cas :

- **Les réactions prépondérantes quantitatives (RPQ)** pour lesquelles K_T° est « grand » (elles sont généralement favorables aux produits). Le réactif limitant est totalement consommé dans une RPQ. Si les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques, ils disparaissent tous. La RPQ conduit à ce que l'on appelle une **solution équivalente (SE)** ;
- Les réactions prépondérantes pour lesquelles K_T° est « petit », ce sont des **équilibres de contrôle (EC)** généralement favorables aux réactifs (on distinguera, lorsque la subtilité du problème l'exige, des RPP (**réactions prépondérantes principales**) et des RPS (**réactions prépondérantes secondaires**)).

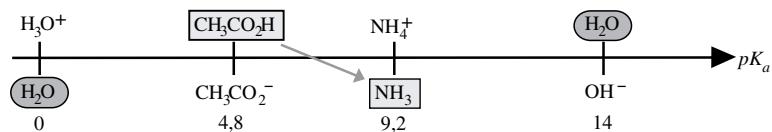


Le caractère « grand » ou « petit » de la constante d'équilibre K_T° sera précisé au fur et à mesure des exemples et des exercices traités dans cet ouvrage.

6.8.4 Mise en œuvre de la méthode de la réaction prépondérante

L'exemple qui suit résume simplement la méthode à suivre pour déterminer l'état d'équilibre d'une solution. L'étape la plus délicate est le choix de l'EC. De nombreux exemples et exercices nous permettront d'illustrer ce point par la suite.

Exemple Un mélange d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'ammoniaque NH_3 de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ est réalisé. Déterminer la composition de l'état final sachant que $pK_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $pK_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.



La flèche bleue « descendante » (en allant de la gauche vers la droite) indique une réaction prépondérante quantitative (RPQ) dont l'équation-bilan s'écrit :



La réaction est qualifiée de réaction prépondérante quantitative car la constante d'équilibre est grande ($10^{4,4}$) devant l'unité. C'est généralement à l'unité (ce choix est arbitraire) que l'on compare la valeur de cette constante.

Le tableau d'avancement est écrit directement en mol.L⁻¹. Ceci ne peut se faire que si le volume de la solution ne varie pas lorsque la réaction avance.



La réaction étant quantitative, on pourrait penser que [NH₃] = 0 mol.L⁻¹. En toute rigueur, cela est faux car la réaction n'est pas totale. Pour s'en convaincre, on pourrait calculer [NH₃] en utilisant les autres concentrations et la constante d'équilibre. On trouve alors :

$$10^{4,4} = \frac{0,1 \times 0,1}{\varepsilon \times 0,1} \quad \text{d'où} \\ \varepsilon \approx 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

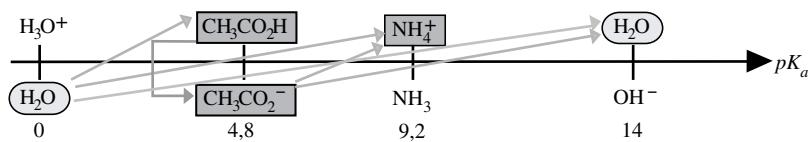


Il n'est plus nécessaire d'entourer NH₃ qui a presque disparu suite à la RPQ.

Construisons un tableau d'avancement :

	CH ₃ CO ₂ H	+	NH ₃	=	CH ₃ COO ⁻	+	NH ₄ ⁺	
e. i	0,2		0,1		0		0	mol.L ⁻¹
e. f	0,1		ε		0,1		0,1	mol.L ⁻¹

On obtient une solution équivalente (SE) au système initial avec [CH₃CO₂H] = 0,10 mol.L⁻¹; [CH₃COO⁻] = 0,10 mol.L⁻¹ et [NH₄⁺] = 0,10 mol.L⁻¹. Cette solution constitue le nouveau point de départ pour la recherche de la réaction prépondérante.



Les flèches sont montantes (en allant de la gauche vers la droite) donc caractéristiques de réactions appelées équilibres de contrôle (EC), l'une d'elles est une réaction prépondérante principale (RPP en bleu et (1) ci-dessous), les autres sont des réactions prépondérantes secondaires (RPS en gris). Ce classement se fait à l'aide des constantes d'équilibre :

- (1) CH₃CO₂H + CH₃COO⁻ ⇌ CH₃CO₂H + CH₃COO⁻ $K_{T_1}^\circ = 1$
- (2) CH₃CO₂⁻ + NH₄⁺ ⇌ CH₃CO₂H + NH₃ $K_{T_2}^\circ = 10^{-4,4}$
- (3) CH₃CO₂H + H₂O ⇌ CH₃CO₂⁻ + H₃O⁺ $K_{T_3}^\circ = 10^{-4,8}$
- (4) CH₃CO₂⁻ + H₂O ⇌ CH₃CO₂H + OH⁻ $K_{T_4}^\circ = 10^{-9,2}$
- (5) NH₄⁺ + H₂O ⇌ NH₃ + H₃O⁺ $K_{T_5}^\circ = 10^{-9,2}$
- (6) 2H₂O ⇌ H₃O⁺ + OH⁻ $K_{T_6}^\circ = 10^{-14}$

La RPP est la réaction (1). Elle ne modifie pas la concentration des espèces en présence à condition que les autres réactions (RPS) aient un avancement qui soit négligeable devant [CH₃CO₂H] = 0,10 mol.L⁻¹ et [CH₃COO⁻] = 0,10 mol.L⁻¹. Si ces hypothèses sont vérifiées, seule la RPP fixe l'état d'équilibre du système. Ceci serait à démontrer en toute rigueur mais ne fera l'objet que des exemples qui suivront. Les constantes d'équilibre permettent alors de déterminer les concentrations des espèces minoritaires.

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est toujours envisageable en solution aqueuse. Dans la mesure où on considère que l'on peut négliger une concentration devant une autre lorsqu'il y a un rapport de 10 entre les deux, on pourra considérer que l'avancement de l'autoprotolyse (AP) de l'eau est négligeable lorsque [H₃O⁺]_{totale} ≥ 10[H₃O⁺]_{AP} dans une solution acide. Dans une solution basique, on peut négliger l'avancement de l'AP de l'eau dès que [OH⁻]_{totale} ≥ 10[OH⁻]_{AP}. Ce point sera complètement traité au paragraphe suivant.

6.9 Calculs de pH (OPTION PC)

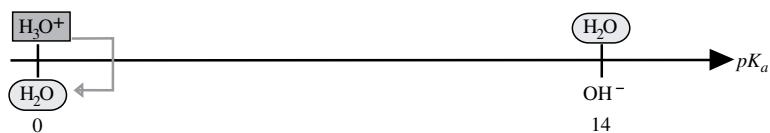
6.9.1 Monoacide fort ou monobase forte dans l'eau



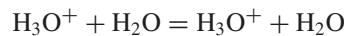
Il ne reste pas de molécule HCl dans l'eau !

Exemple 1 Soit une solution de chlorure d'hydrogène HCl (c'est une solution d'acide fort) à c_0 mol.L⁻¹, quel est son pH ?

La réaction de HCl avec l'eau étant considérée comme totale, les espèces introduites présentes sont H₃O⁺ et Cl⁻. Seul H₃O⁺ a une activité acido-basique.



L'équilibre de contrôle s'écrit :



Il ne modifie pas la concentration des ions introduits et par conséquent

$$\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log (c_0) = pc_0$$

Par exemple, si [H₃O⁺] = 1,00.10⁻³ mol.L⁻¹ alors pH = 3,0.

On peut aussi évaluer l'avancement de la RPS (l'autoprotolyse de l'eau) :



en calculant [OH⁻]. En effet, HO⁻ est l'espèce non commune à la RPP et la RPS, c'est donc avec cette espèce (spécifique à l'autoprotolyse de l'eau) que l'on peut calculer l'importance de cette réaction devant celle de la RPP. Puisque l'on se trouve dans une solution acide, la concentration totale en ion OH⁻ n'est due qu'à l'autoprotolyse de l'eau :

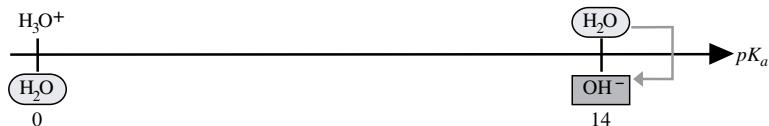
$$[\text{HO}^-]_{AP} = [\text{HO}^-]_{totale} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,00 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

Comme le montre bien l'équation de réaction de l'AP

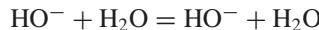
$$[\text{HO}^-]_{AP} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{AP} = 1,00 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

Nous venons donc bien de calculer la part des ions H₃O⁺ provenant de l'AP. On vérifie, sur cet exemple, que l'avancement de la RPS est tout à fait négligeable devant les ions [H₃O⁺] apportés par le chlorure d'hydrogène.

Exemple 2 Après une réaction de dissolution totale dans l'eau, on dispose d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1,00.10⁻³ mol.L⁻¹, quel est son pH ? Se trouvent donc dans la solution, des ions OH⁻ (possédant une activité acido-basique) et des ions Na⁺ (nécessaires à l'électroneutralité mais sans activité acido-basique).



L'équilibre de contrôle s'écrit :



Il ne modifie pas la concentration des ions introduits et par conséquent

$$pOH = -\log ([\text{HO}^-]) = -\log (10^{-3}) = 3,0, \text{ d'où } pH = 11,0$$

On peut aussi évaluer l'avancement de la RPS (AP) :



En calculant $[\text{H}_3\text{O}^+]$. En effet, H_3O^+ est l'espèce non commune à la RPP et la RPS, c'est donc avec cette espèce (spécifique à l'autoprotolyse de l'eau) que l'on peut calculer l'importance de cette réaction devant celle de la RPP. Puisque l'on se trouve dans une solution basique, la concentration totale en ion H_3O^+ n'est due qu'à l'autoprotolyse de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{AP} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{total} = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = 1,00 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

Comme le montre bien l'équation de réaction de l'AP

$$[\text{HO}^-]_{AP} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{AP} = 1,00 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

Nous venons donc bien de calculer la part des ions HO^- provenant de l'AP. On vérifie, sur cet exemple, que l'avancement de la RPS est tout à fait négligeable devant les ions $[\text{HO}^-]$ apportés par l'hydroxyde de sodium. On vérifie, sur cet exemple, que l'avancement de la RPS est tout à fait négligeable.

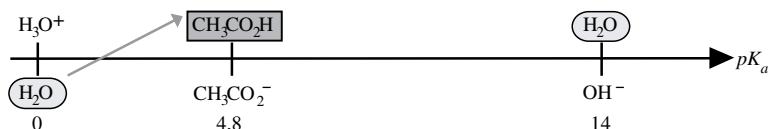
Lorsque la concentration des espèces acido-basiques est faible, la réaction d'autoprotolyse de l'eau peut avancer de façon non négligeable devant la concentration des constituants apportés par la réaction prépondérante principale. Il faut alors faire intervenir la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Deux exemples sont traités en exercices (exercices d'application 6.7 et 6.8).

Le programme des classes PCSI recommandant de déterminer le pH de solutions de concentration réaliste, à partir de maintenant, nous n'étudierons que des cas pour lesquels l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau est négligeable devant l'avancement des autres réactions.

6.9.2 Acide ou base faible

Exemple

pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dont le pK_a vaut 4,8.





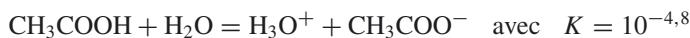
La valeur de cette constante d'équilibre est considérée comme « petite » (comparée à l'unité), ainsi la réaction est-elle un EC.

Le tableau d'avancement est écrit directement en mol.L⁻¹. Ceci ne peut se faire que si le volume de la solution ne varie pas au cours de son avancement.



Que se passe-t-il, si la vérification précédente infirme l'hypothèse ? Ce cas est traité dans l'exercice d'application 6.9.

Le schéma précédent permet de mettre en évidence les différentes RP : L'équilibre de contrôle (RPP) s'écrit :



Construisons un tableau d'avancement :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	H_2O	=	CH_3COO^-	+	H_3O^+	
e. i	0,01		excès		0		0	mol.L ⁻¹
e. f	$0,01 - h$		excès		h		h	mol.L ⁻¹

La détermination de h puis du pH se fait en écrivant la relation de Guldberg et Waage :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{h^2}{0,01 - h} = 10^{-4,8}$$

Le premier réflexe doit tendre vers la simplification la plus extrême quitte à en vérifier *a posteriori* le bien fondé.

Supposons que la réaction avance peu (cela signifie que h reste petit devant 0,01) alors $h \ll 0,01$. L'équation ci-dessus se récrit simplement :

$$K \approx \frac{h^2}{0,01} = 10^{-4,8}$$

fournissant rapidement $h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,40 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ et $pH = 3,4$. Il faut vérifier que cette proposition peut être retenue en prouvant que la réaction avance peu ! Pour cela, on compare la valeur trouvée de h à la concentration initiale de l'acide mis en solution : en effet $h = [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 4,0 \cdot 10^{-4} \ll 1,0 \cdot 10^{-2}$.

h est bien, au moins,dix fois plus petit que $1,0 \cdot 10^{-2}$. Le problème est résolu, on retient la valeur $pH = 3,4$.



En exploitant littéralement l'expression précédente donnant h , on obtient

$$h = \underbrace{(1,0 \cdot 10^{-2})}_{c_0} \times K^{\frac{1}{2}}$$
, soit :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pc_0)$$

On peut se contenter de cette relation approchée tant que l'on se trouve dans la zone de pré-dominance de l'acide, c'est-à-dire $pH \leq (pK_a - 1)$.

Que se passe-t-il, si la vérification précédente infirme l'hypothèse ? Ce cas est traité dans l'exercice d'application 6.9.

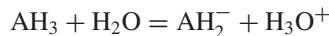
Les raisonnements menés sur les acides restent valables pour les bases faibles, il suffit de remplacer $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ par $\omega = [\text{HO}^-]$ et K_a par K_b (exercice d'application 6.10).

À partir de maintenant, nous allons systématiquement alléger l'écriture : on écrira AH pour désigner un acide et A⁻ pour désigner une base.

6.9.3 Polyacide ou polybase

Exemple Déterminons le pH d'une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4) de concentration $c_0 = 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$. Cet acide est un triacide (symbolisons le par AH_3) de pK_a successifs 2,1; 7,2 et 12,1.

- Les pK_a sont relativement éloignés les uns des autres. Supposons que seule la première acidité ait une influence notable :



Si c'est le cas, on a donc affaire à un simple monoacide faible en solution. Commençons alors par affirmer qu'il est peu dissocié. D'après le paragraphe précédent, le pH est donné en première approximation par l'expression :

$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pc_0) = 2,05$. Ce résultat ne peut pas être accepté puisque $pH \neq pK_{a_1} + 1$. Cela signifie que l'acide est donc relativement dissocié : il faut donc résoudre l'équation du second degré.

$$K_{a_1} = \frac{h^2}{10^{-2} - h} = 10^{-2,1}$$

On obtient $pH = 2,2$, c'est-à-dire $[H_3O^+] = [AH_2^-] = 10^{-2,2}$ mol.L $^{-1}$. On peut s'en contenter à condition de montrer maintenant que les deux autres acidités n'ont pas d'effets notables. Pour cela, il faut montrer que les concentrations de AH^{2-} (en réalité HPO_4^{2-}) et A^{3-} (en réalité PO_4^{3-}) sont négligeables devant celle de AH_2^- (en réalité $H_2PO_4^-$).

- Puisqu'on pense avoir décrit l'état d'équilibre à l'étape précédente, nous allons nous en servir. Écrivons les expressions des constantes d'acidité et en particulier du K_{a_2} :

$$K_{a_2} = \frac{[AH^{2-}].[H_3O^+]}{[AH_2^-]} = 10^{-7,2}$$

$$K_{a_2} = \frac{[AH^{2-}] \cdot 10^{-2,2}}{10^{-2,2}} = 10^{-7,2} \text{ donc } [AH^{2-}] = 10^{-7,2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette valeur est bien négligeable devant $[AH_2^-]$.

Procédons de même avec K_{a_3} :

$$K_{a_3} = \frac{[A^{3-}].[H_3O^+]}{[AH^{2-}]} = 10^{-12,1}$$

$$K_{a_3} = \frac{[A^{3-}] \cdot 10^{-2,2}}{10^{-7,2}} = 10^{-7,2} \text{ donc } [A^{3-}] = 10^{-17,1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette valeur est bien négligeable devant $[AH_2^-]$.

Nous vérifions bien que le calcul complet (qui prendrait en compte les trois acidités) est totalement inutile à faire.

6.9.4 Mélanges d'acides

Exemple 1 Le mélange à étudier contient une solution d'acide chlorhydrique à la concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et un acide faible (AH) à $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ($pK_a = 4,8$).

- Souvenons nous d'abord qu'un acide fort en solution aqueuse réagit totalement avec l'eau pour donner des ions H_3O^+ et un contre ion sans activité acido-basique :



On a donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Commençons par supposer que l'acide fort impose le pH . Dans ce cas, $pH = 1,0$. Il ne reste qu'à vérifier que l'avancement de la réaction de l'acide faible avec l'eau est négligeable devant $[\text{AH}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Puisqu'on suppose avoir déjà atteint l'état d'équilibre, on utilise la constante d'acidité de l'acide faible AH pour calculer l'avancement de sa réaction avec l'eau :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = 10^{-4,8}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot 10^{-1}}{10^{-1}} = 10^{-4,8} \text{ donc } [\text{A}^-] = 10^{-4,8} \text{ mol.L}^{-1}$$

On a bien $[\text{A}^-] \ll [\text{AH}]$.

On retient donc la valeur $pH = 1,0$: Cela est suffisant.

Exemple 2 Le mélange étudié contient maintenant une solution d'acide chlorhydrique à la concentration $c_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et un acide faible AH à $c_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ($pK_a = 4,8$).

- Si l'on commence par affirmer que seul l'acide fort impose le pH , on trouve $pH = -\log(10^{-3}) = 3,0$. Calculons l'avancement de la réaction :



pour vérifier si celui-ci peut être négligé devant la concentration des ions H_3O^+ apportés par l'acide fort. Il suffit pour cela de calculer $[\text{A}^-]$ en utilisant la constante d'acidité de l'acide faible (puisque on suppose qu'on a atteint l'état d'équilibre) :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = 10^{-4,8}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot \overbrace{10^{-3}}^{10^{-pH}}}{\underbrace{10^{-1}}_{\approx c_2}} = 10^{-4,8} \text{ donc } [\text{A}^-] = 10^{-2,8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette valeur n'est pas négligeable devant la contribution de l'acide fort !

- Il faut donc prendre en compte la contribution des deux acides : construisons un tableau d'avancement :

	AH	+	H ₂ O	=	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
e. i	10 ⁻¹		excès		0		$\underbrace{10^{-3}}_{\approx c_1}$ mol.L ⁻¹
e. f	$10^{-1} - x$		excès		x		$10^{-3} + x$ mol.L ⁻¹



L'exercice d'application 6.12 traite le cas d'un diacide.

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = 10^{-4,8}$$

$$K_a = \frac{(10^{-3} + x)x}{10^{-1} - x} = 10^{-4,8} \text{ fournissant } x = 8,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

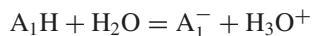
et $h = x + 10^{-3} = 1,85 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ donc $pH = 2,7$.

Cette valeur n'est pas très éloignée de la valeur précédente (qui constitue donc une première approximation, même grossière) mais qui ne nécessite plus de vérification. C'est donc cette valeur que l'on retiendra.

6.9.5 Mélange de deux acides faibles (A₁H et A₂H)

Envisageons le mélange de A₁H de $pK_{a_1} = 3,0$ de concentration $c_1 = 0,10$ mol.L⁻¹ et de A₂H de $pK_{a_2} = 7,0$ de concentration $c_2 = 0,10$ mol.L⁻¹. Les acides ont même concentration mais sont de force très différente.

- Nous supposerons donc que l'acide le plus fort (A₁H) impose le pH (RPP) :



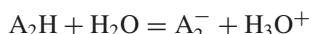
Commençons même par dire que, de plus, il n'est que peu dissocié. Nous avons déjà vu qu'alors :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pc_1) = 2,0$$

Nous observons bien que $pH \leq (pK_{a_1} - 1)$, que nous sommes bien dans la zone de prédominance de A₁H, qui est donc peu dissocié (la RPP est peu avancée).

Ceci valide l'hypothèse nous ayant permis de faire un calcul simple. Il ne reste plus qu'à montrer que A₂H (RPS) n'a pas d'influence sur le phénomène en montrant qu'il est très peu dissocié.

- Il faut montrer que la RPS suivante :



est peu avancée devant l'avancement de la RPP. Puisque nous décrivons déjà l'état d'équilibre, nous utilisons la définition de K_{a_2} pour calculer $[A_2^-]$:

$$K_{a_2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]} \approx \frac{\overbrace{[A_2^-] 10^{-2}}^{10^{-pH}}}{0,10}$$

conduisant à $[A_2^-] = 10^{-6}$ mol.L⁻¹.

On a bien $[A_2^-] = 1,0 \cdot 10^{-6} \ll [A_1^-] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Soit maintenant le mélange de A_1H de $pK_{a_1} = 4,0$ de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ et de A_2H de $pK_{a_2} = 5,0$ de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹.

Les deux acides sont de force comparable mais de concentrations très différentes. Nous supposerons, pour simplifier les calculs, que l'acide le plus concentré (A_2H) impose le pH (RPP).

- Comme dans l'exemple précédent, en première approximation :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_2} + pc_2) = 3,0$$

On constate que $pH \leq (pK_{a_2} - 1)$ c'est-à-dire A_2H est peu dissocié, on est dans la zone de prédominance de A_2H , la RPP avance peu. On constate également que $pH \leq (pK_{a_1} - 1)$, donc que la RPS avance peu (on est dans la zone de prédominance de A_1H également).

- Vérifions le en calculant maintenant l'avancement de la RPS en utilisant la constante d'équilibre qui la caractérise :

$$K_{a_1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]} \approx \frac{[A_1^-]10^{-3}}{1,00 \cdot 10^{-4}} \quad \text{conduisant à } [A_1^-] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On a bien $[A_1^-] = 10^{-5} \ll [A_2^-] = 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Soit enfin le mélange de A_1H de $pK_{a_1} = 4,0$ de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ et de A_2H de $pK_{a_2} = 5,0$ de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹.

Les deux acides sont de force et de concentration comparables. Il faut prendre en compte l'influence des deux acides simultanément. Mais au vu de la valeur élevée des deux pK_a , nous travaillerons dans l'approximation des espèces prépondérantes (A_1H et A_2H sont peu dissociés).



Si les deux acides étaient, de plus, très dissociés, les calculs seraient plus compliqués : nous n'aborderons pas ce cas dans le cadre de cet ouvrage.

	A_1H	+	H_2O	=	A_1^-	+	H_3O^+	
e. i	10^{-1}		excès		0		0	mol.L ⁻¹
e. f	$10^{-1} - x_1$		excès		x_1		$x_1 + x_2$	mol.L ⁻¹

avancement de l'autre réaction

	A_2H	+	H_2O	=	A_2^-	+	H_3O^+	
e. i	10^{-1}		excès		0		0	mol.L ⁻¹
e. f	$10^{-1} - x_2$		excès		x_2		$x_1 + x_2$	mol.L ⁻¹

avancement de l'autre réaction

On voit que :

$$[A_1^-] + [A_2^-] = [H_3O^+]$$

$$\text{soit } h = [A_1^-] + [A_2^-]$$

L'état d'équilibre est atteint. Les constantes d'acidité vont nous permettre de modifier l'expression précédente :



On pourrait reprendre tous les cas vus précédemment dans le cas de bases mises en solution, la méthode serait la même à condition de remplacer les K_a par les K_b et h par ω (exercice d'application 6.11).

$$h = \frac{K_{a_1}[\text{A}_1\text{H}]}{h} + \frac{K_{a_2}[\text{A}_2\text{H}]}{h}$$

$$h^2 = (K_{a_1}[\text{A}_1\text{H}]) + (K_{a_2}[\text{A}_2\text{H}])$$

Comme nous travaillons dans l'approximation des espèces prépondérantes (A_1H et A_2H sont peu dissociés), on a :

$$h^2 = (K_{a_1} \cdot 10^{-1}) + (K_{a_2} \cdot 10^{-1})$$

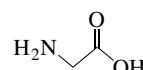
d'où $h = 3,30 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ puis $pH \approx 2,5$.

6.9.6 Ampholyte

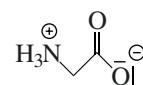
Envisageons une solution dans laquelle a été introduit l'ampholyte AH^- appartenant aux couples AH_2/AH^- et $\text{AH}^-/\text{A}^{2-}$. Illustrons cela par l'exemple suivant :

Exemple Calculons le pH d'une solution de glycine à $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ sachant que $pK_{a_1} = 2,5$ et $pK_{a_2} = 8,8$.

La glycine solide (non en solution aqueuse) a pour représentation topologique :

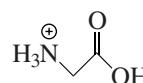


Lorsqu'on la met en solution aqueuse, elle s'y trouve sous la forme suivante :



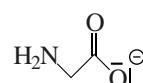
Dans un souci de simplification, nous la symboliserons par AH^- . Selon le pH de la solution, d'autres formes peuvent être prédominantes.

- Si $pH \leq (pK_{a_1} - 1)$, il s'agit de l'espèce :



Dans un souci de simplification, nous la symboliserons par AH_2 .

- Si $pH \geq (pK_{a_2} + 1)$, il s'agit de l'espèce :

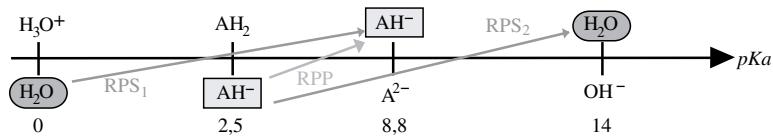


Pour simplifier, nous la symboliserons par A^{2-} .

D'où le diagramme de prédominance :



Le classement des acides et des bases est représenté sur le diagramme suivant :



Considérons uniquement (dans un premier temps) l'équilibre de contrôle appelé RPP :

	2AH ⁻	=	AH ₂	+	A ²⁻	
e. i	10 ⁻²		0		0	mol.L ⁻¹
e. f	10 ⁻² - 2x		x		x	mol.L ⁻¹

On voit que (si aucune RPS n'a d'influence notable) [AH₂] = [A²⁻]. Comme :

$$K_{a_1} = \frac{[AH^-][H_3O^+]}{[AH_2]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[AH^-]}$$

On a (en appliquant $K_{a_1} \times K_{a_2}$) :

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = [H_3O^+]^2 \text{ et } pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}).$$

Dans notre cas, $pH = 5,65$. Plusieurs remarques s'imposent :

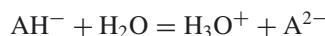
- on se trouve dans la zone de prédominance de [AH⁻] ;
- x est donc petit devant 10^{-2} mol.L⁻¹.

L'avancement de la RPP se calcule alors très facilement (soit K_{RPP} sa constante d'équilibre) :

$$K_{RPP} = 10^{-6,3} = \frac{[AH_2][A^{2-}]}{[AH^-]^2} \approx \frac{x^2}{(10^{-2})^2}$$

D'où $x = 10^{-5,15}$ mol.L⁻¹ (en effet, négligeable devant 10^{-2} mol.L⁻¹).

On peut arrêter le calcul ici, à condition de vérifier que les RPS ont un avancement négligeable devant celui de la RPP. Pour cela, dans la mesure où on considère qu'on a déjà décrit l'état d'équilibre, déterminons l'avancement de la RPS₁ ($K_{RPS_1} = 10^{-8,8}$, on voit bien que $K_{RPS_2} = 10^{-11,5}$). La RPS₁ s'écrit :



Pour calculer son avancement, il suffit de calculer la concentration de l'espèce non commune à la RPP et à la RPS₁ : [H₃O⁺] ! Le pH nous fournit déjà cette valeur : [H₃O⁺] = 10^{-5,65} mol.L⁻¹. Celle-ci n'est pas négligeable devant l'avancement de la RPP (10^{-5,15} mol.L⁻¹).

On ne peut donc pas s'arrêter à la valeur précédente du pH ! Il faut tenir compte de RPP et de RPS₁. Le bilan de ces deux réactions concomitantes se fait sur l'espèce qu'elles ont en commun : [A²⁻].

$$[A^{2-}] = [H_3O^+] + [AH_2]$$

$$\frac{K_{a_2}[\text{AH}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{[\text{AH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_1}}$$

$$\frac{K_{a_2}[\text{AH}^-]}{h} = h + \frac{[\text{AH}^-]h}{K_{a_1}}$$

Comme on est dans la zone de prédominance de $[\text{AH}^-]$, la concentration de cette espèce est déjà connue : $[\text{AH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\frac{K_{a_2} \cdot 10^{-2}}{h} = h + \frac{10^{-2}h}{K_{a_1}}$$

Le calcul fournit : $h = 1,95 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $pH = 5,71$.

Ce résultat est très proche du résultat obtenu précédemment, mais c'est le seul à retenir puisqu'il ne fait appel à aucune simplification non pertinente. Un autre exemple illustrant ce paragraphe est traité à l'exercice d'approfondissement 6.13.

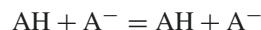
6.9.7 Mélange acide faible/base conjuguée

Exemple Soit le mélange d'un acide AH de concentration $c_1 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de sa base conjuguée A^- de concentration $c_2 = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ caractérisé par un $pK_a = 1,3$.

Le classement des acides et des bases est représenté sur le diagramme suivant :



L'équation-bilan de la RPP s'écrit :



On voit bien que la concentration des espèces mises en solution initialement n'est pas modifiée sous l'influence de cette réaction si les avancements des RPS sont négligeables devant c_1 et c_2 . Puisqu'on connaît les concentrations de l'acide et de la base, on peut calculer très facilement le pH :

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 1,5$$

Cette valeur fournit aussi l'avancement de la RPS1 et on s'aperçoit rapidement que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,5} \text{ mol.L}^{-1}$ n'est pas négligeable devant c_1 et c_2 : il faut donc tenir compte de la RPS1 (RPS1 est la RPS la plus avancée car $K_{RPS_1} = 10^{-1,3}$ alors que $K_{RPS_2} = 10^{-12,7}$) :

	AH	+	H_2O	=	A^-	+	H_3O^+	
e. i	$5,0 \cdot 10^{-3}$				$7,5 \cdot 10^{-3}$		0	mol.L^{-1}
e. f	$5,0 \cdot 10^{-3} - h$				$7,5 \cdot 10^{-3} + h$		h	mol.L^{-1}

Écrivons l'expression de la constante d'équilibre :

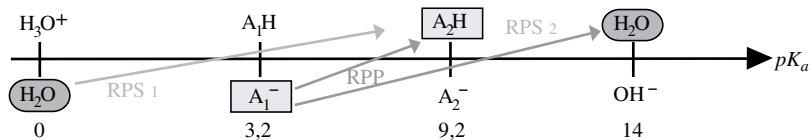
$$K_{RPS_1} = \frac{h \times (7,5 \cdot 10^{-3} + h)}{(5 \cdot 10^{-3} - h)}$$

La résolution de cette équation fournit : $h = 4,10 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. On constate bien que l'avancement de RPS1 n'est pas négligeable devant c_1 et c_2 : on a donc bien eu raison de considérer une RPS en plus de la RPP. On déduit alors facilement que $pH = 2,4$.

6.9.8 Mélange acide faible/base non conjuguée

Exemple Soit le mélange de A₂H et A₁⁻ de concentration 0,10 mol.L⁻¹ et de pK_a respectifs 9,2 et 3,2.

Le classement des acides et des bases est représenté sur le diagramme suivant :



L'équation-bilan de la RPP s'écrit :



À condition que les RPS aient une influence négligeable sur la RPP, on peut observer que le bilan de la RPP permet d'écrire :

$$[A_1H] = [A_2^-]$$

Maintenant, écrivons la définition de K_{a_1} et K_{a_2} puis multiplions l'une par l'autre :

$$K_{a_1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]}$$

$$K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[H_3O^+]^2[A_1^-]}{[A_2H]}$$

En supposant les espèces A₂H et A₁⁻ peu dissociées (ce qu'il faudra vérifier), on trouve :

$$[H_3O^+] = 6,30 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } pH = 6,2$$

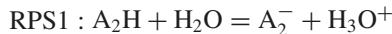
Pour vérifier l'hypothèse, il suffit de calculer l'avancement de la RPP :

	A ₂ H	+	A ₁ ⁻	=	A ₂ ⁻	+	A ₁ H	
e. i	10 ⁻¹				0		0	mol.L ⁻¹
e. f	10 ⁻¹ - x		10 ⁻¹ - x		x		x	mol.L ⁻¹

$$K_{RPP} = 10^{-6} = \frac{x^2}{(10^{-1} - x)^2} \approx \frac{x^2}{(10^{-1})^2} \text{ si } x \ll 10^{-1}$$

On trouve alors $x = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et on constate bien que $x \ll 10^{-1}$!

Il reste à vérifier que l'action acide de A_2H sur l'eau et l'action basique de A_1^- sur l'eau possède un avancement négligeable devant celui de la RPP :



L'avancement de cette réaction est donné par $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,2} \text{ mol.L}^{-1}$ qui est bien négligeable devant l'avancement de la RPP ($x = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).



L'avancement de cette réaction est donné par $[\text{HO}^-] = 10^{-\overbrace{(14 - 6,2)}^{(pK_a - pH)}} = 10^{-7,8} \text{ mol.L}^{-1}$ qui est bien négligeable devant l'avancement de la RPP.

6.9.9 Mélange quelconque

L'exercice d'approfondissement 6.14 permet d'aborder ce paragraphe et de le comprendre en détail.

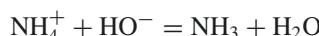
6.10 Application à un dosage acido-basique (OPTION PC)

La partie qui suit ne prétend pas être exhaustive. Son seul but est de faire comprendre l'essentiel sur les dosages acido-basiques à partir du dosage d'un acide faible par une base forte par exemple. Les notions qui seront acquises en TP notamment (constitution des électrodes de mesure, utilisation correcte et fiable de la verrerie, étalonnage, etc.), ne seront pas détaillées dans la suite. Un rapide rappel sur la conductivité des solutions aqueuses ioniques sera effectué.

Exemple : Étude d'un dosage

L'ion ammonium (NH_4^+) est un acide faible de $pK_a = 9.2$. On effectue le dosage de $V_a = 100 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure d'ammonium (solide ionique qui se dissout totalement dans l'eau) de concentration $c_a = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et on suit le dosage à la fois par pH -métrie et par conductimétrie. Nous allons calculer la valeur du pH en des points particuliers du dosage et comparer la fiabilité des deux suivis (pH -métrique et conductimétrique).

Au préalable, il faut connaître V_{eq} (V_{eq} est le volume équivalent, V_b est la chute de burette). À l'équivalence, la relation suivante est vérifiée :



$$c_a \cdot V_a = c_b \cdot V_{eq}$$



La chute de la burette est le volume qui s'est écoulé de la burette.



La réaction de dosage doit être quantitative.

On trouve $V_{eq} = 10 \text{ mL}$.

Dans un premier temps, nous allons évaluer les valeurs des pH pour les points particuliers suivants : $V_b = 0$; $V_b = \frac{1}{2}V_{eq}$ et $V_b = 2V_{eq}$.

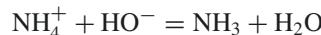
- Lorsque $V_b = 0$:

On a une solution d'acide faible (supposé peu dissocié au vu de la valeur élevée du pK_a). Nous avons vu alors que $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC_a) = 5,6$. Le pH fournit également la valeur de l'avancement de la RPP à ce stade du dosage :



$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-5,6} \text{ mol.L}^{-1}$ est effectivement bien négligeable devant $[\text{NH}_4^+]_i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Lorsque $V_b = \frac{1}{2}V_{eq}$ (avec $V_{eq} = 10 \text{ mL}$), on se trouve à la moitié de l'avancement total de la réaction de dosage :



On a consommé la moitié de la quantité de matière de NH_4^+ et on a produit la moitié possible de NH_3 , de plus : $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$. Par conséquent, on dispose d'une solution tampon pour laquelle on a : $pH = pK_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,2$.

L'avancement de la réaction de NH_4^+ avec l'eau et celui de NH_3 avec l'eau sont négligeables devant les nouvelles concentrations de $[\text{NH}_4^+] = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $[\text{NH}_3] = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (le volume de la solution change au cours du dosage).

- Lorsque $V_b = 2 \times V_{eq} = 20 \text{ mL}$, on se trouve largement au-delà du volume équivalent : on a donc un mélange de deux bases (une base faible NH_3 et une base forte en excès HO^-). On suppose par défaut que la base forte impose le pH . Sur les 20 mL versés, 10 ont servi à la neutralisation de l'acide et 10 sont effectivement en excès. On a alors une solution de soude de concentration $[\text{OH}^-] = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ donc un $pOH \approx 2,1$ et par conséquent $pH \approx 11,9$. On observe donc un petit saut de pH de seulement 2 unités.

Dans un deuxième temps, nous allons donner l'expression analytique de la conductance puis du pH en fonction de x ($x = \frac{V_b}{V_{eq}}$) paramètre de titrage de c_a , V_a , V_b ,

$\lambda_{\text{OH}^-}^\circ$, $\lambda_{\text{Na}^+}^\circ$, $\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ$ et $\lambda_{\text{NH}_4^+}^\circ$ (conductivités ioniques molaires limites des ions précités) avant puis après l'équivalence ainsi que l'allure de leur représentation graphique en fonction de V_b (valeur proportionnelle à x).

- À l'équivalence :

$$c_a \cdot V_a = c_b V_{eq} = c_b \cdot \frac{V_{eq}}{V_b} \cdot V_b = c_b \cdot \frac{1}{x} \cdot V_b$$

donc, on a $x \cdot c_a \cdot V_a = c_b \cdot V_b$



La définition de la conductivité d'une solution est donnée au chapitre 4, paragraphe 4.4.2.

- Avant l'équivalence (le facteur 1 000 transforme les concentrations en mol.L⁻¹ en mol.m⁻³) :

$$[Na^+] = 1\,000 \times \frac{x \cdot c_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$$

$$[Cl^-] = 1\,000 \times \frac{c_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$$

$$[NH_4^+] = 1\,000 \times \frac{c_a \cdot V_a \cdot (1 - x)}{V_a + V_b}$$

d'où $\sigma = 1\,000 \times \frac{c_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \left[(\lambda_{Cl^-}^\circ + \lambda_{NH_4^+}^\circ) + x(\lambda_{Na^+}^\circ - \lambda_{NH_4^+}^\circ) \right]$

- Après l'équivalence :

$$[Na^+] = 1\,000 \times \frac{x \cdot c_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$$

$$[Cl^-] = 1\,000 \times \frac{c_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$$

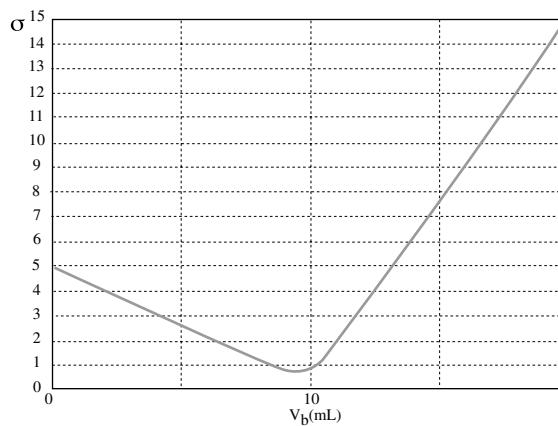
$$[OH^-] = 1\,000 \times \frac{c_a \cdot V_a \cdot (x - 1)}{V_a + V_b}$$

d'où $\sigma = 1\,000 \times \frac{c_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \left[(\lambda_{Cl^-}^\circ - \lambda_{OH^-}^\circ) + x(\lambda_{Na^+}^\circ + \lambda_{OH^-}^\circ) \right]$

On remarque que σ est une fonction affine de x tant que V_b peut être négligé devant V_a . Ceci est possible en utilisant une base beaucoup plus concentrée que l'acide ou bien en rajoutant un grand volume d'eau dans le becher de dosage de façon à ce que le volume total soit constant (ou à peu près en fonction de V_b). L'allure de la représentation graphique de σ (unité arbitraire) en fonction de la chute de burette est la suivante :



σ est en unité arbitraire.



L'abscisse du point d'intersection des deux droites fournit le volume équivalent (ici $V_{eq} = 10$ mL).

Il s'agit maintenant d'étudier le suivi *pH*-métrique. Établissons pour commencer les équations analytiques de l'évolution du *pH* en fonction de *x*. Le *pH* est donné par :

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

- Avant l'équivalence : $[\text{NH}_4^+] = \frac{c_a \cdot V_a - c_b \cdot V_b}{V_a + V_b} = \frac{(1-x) \cdot c_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$

De même $[\text{NH}_3] = \frac{c_b \cdot V_b}{V_a + V_b} = \frac{x \cdot c_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$, d'où

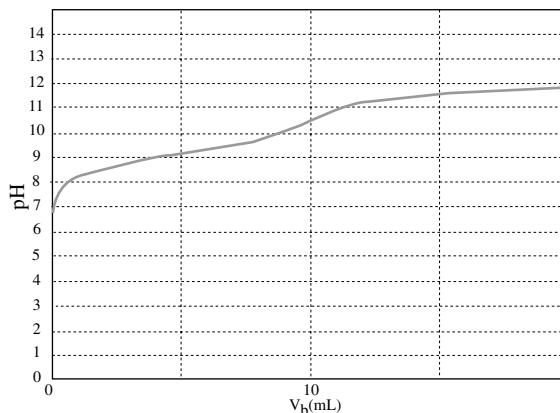
$$pH = pK_a + \log \frac{x}{(1-x)}$$

- Après l'équivalence : le *pH* est imposé par la base forte,

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b \cdot V_b - c_b \cdot V_{eq}}{V_a + V_b} = \frac{c_a \cdot V_a \cdot (x-1)}{V_a + V_b}$$

$$pH = 14 + \log \frac{c_a \cdot V_a \cdot (x-1)}{V_a + V_b}$$

L'allure de la représentation graphique est la suivante :



Le saut de *pH* est réduit donc difficilement exploitable graphiquement contrairement à la conductivité.

Synthèse

Savoirs

- Connaître tous les différents cas traités dans les paragraphes précédents
- Connaître les deux méthodes de suivi d'un dosage acido-basique (*pH*-métrie et conductimétrie)

Savoir-faire

- Construire le classement des couples acido-basiques présents en solution aqueuse
- Écrire et calculer la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

- Faire le bon choix des réactions à traiter à partir des constantes d'équilibre
- Faire les approximations pertinentes pour déterminer le pH

Mots-clés

- pH , pOH , couple acido-basique
- Diagramme de prédominance, diagramme de distribution
- Constante d'équilibre, loi de Guldberg et Waage
- Quotient de réaction
- Effet nivellant
- Acide fort, faible – Base forte, faible
- Mélange d'acides ou de bases, polyacide, polybase
- Ampholyte
- Méthode de la réaction prépondérante
- Dosage acido-basique, pH -métrie, conductimétrie

Tests de connaissances

6.1 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Un acide de Brönsted est un accepteur de protons.
- b. Un acide fort ne peut pas exister dans l'eau.
- c. Une base de Brönsted est un donneur d'ion hydroxyde.
- d. Une base faible ne peut pas exister dans l'eau.
- e. Un ampholyte appartient à plusieurs couples acido-basiques.

6.2 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Le quotient de réaction possède la même valeur que la constante d'équilibre.
- b. L'expression littérale du quotient de réaction est équivalente à celle de la constante d'équilibre.
- c. À l'équilibre thermodynamique, il n'y a plus de transformation macroscopique de matière.
- d. Le produit ionique de l'eau vaut toujours 10^{-14} .
- e. L'eau est siège d'un équilibre d'autoprotolyse.

6.3 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Plus le pK_a d'un acide faible est petit, plus l'acide est dissocié dans l'eau.
- b. Plus le K_b d'une base faible est grand, plus la base est protonée dans l'eau.
- c. Dans l'eau, toutes les bases faibles sont équivalentes.
- d. Dans l'eau, tous les acides forts sont égaux.
- e. La base la plus forte qui puisse exister dans l'eau est HO^- .

6.4 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Selon le pH d'une solution d'acide faible, AH ou A^- prédomine.
- b. Lorsqu'on a $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$, alors $pH = pK_a$.

- c. La réaction prépondérante est celle qui possède l'avancement le plus grand.

- d. Une réaction prépondérante principale est un équilibre de contrôle.

- e. Une réaction prépondérante secondaire est un équilibre de contrôle.

6.5 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Le pH d'un acide fort de concentration c dans l'eau est toujours donné par : $pH = -\log c$.
- b. Le pH d'une base forte de concentration c dans l'eau est toujours donné par : $pH = 14 + \log c$.
- c. Un acide fort de concentration $c = 10^{-7}$ mol.L^{-1} a un $pH = 7$.
- d. Le pH d'un acide faible est donné par : $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC)$.
- e. Un mélange d'acide faible et d'acide fort se comporte toujours comme un acide fort.

6.6 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. En première approximation, le pH d'un ampholyte est donné par : $pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2})$.
- b. Le pH d'une solution d'un acide faible et de sa base conjuguée est toujours donné par : $pH = pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$.
- c. Pour effectuer un dosage acido-basique, la réaction doit être quantitative.
- d. Pour effectuer un dosage acido-basique, la réaction doit être rapide.
- e. La conductivité d'une solution dépend de tous les ions en solution, même ceux qui ne participent pas en tant que réactifs à la réaction de dosage.

Exercices d'application

6.7 Acide fort en faible concentration dans l'eau

Calculer le pH d'une solution d'acide fort à $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

6.8 Base forte en faible concentration dans l'eau

Calculer le pH d'une solution de base forte à $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

6.9 Acide faible dans l'eau

Déterminer le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dont le pK_a vaut 4,8.

6.10 Base faible dans l'eau

Déterminer le pH d'une solution d'éthanoate de sodium (CH_3COONa) de concentration $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dont le pK_a vaut 4,8.

6.11 Mélange de bases faibles dans l'eau

Calculer le pH d'une solution contenant du borate de sodium (NaBO_2) à la concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et du phénolate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$) à la concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On détaillera et vérifiera toutes les approximations utilisées.

On donne à 25 °C : $pK_a(\text{HBO}_2/\text{BO}_2^-) = 9,2$; $pK_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = 10,0$.

6.12 Diacide dans l'eau

Déterminer le pH d'une solution d'un diacide AH_2 de concentration $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de première acidité forte et de deuxième acidité caractérisée par $pK_a = 1,9$.

Exercices d'approfondissement**6.13 Espèce amphotère dans l'eau**

En posant AH_3 pour l'espèce H_3PO_4 et AH_2^- pour l'espèce H_2PO_4^- , calculer le pH d'une solution contenant les ions AH_2^- à la concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ sachant que le pK_{a_1} du couple $\text{AH}_3/\text{AH}_2^-$ vaut 2,2 et celui du couple $\text{AH}_2^-/\text{AH}^2-$ vaut 7,2.

6.14 Mélange quelconque dans l'eau

On mélange, dans un litre de solution, 0,10 mol d'acide chlorhydrique, 0,30 mol d'hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) de sodium et 0,10 mol d'acide nitreux. Déterminer le pH de la solution. On donne : $pK_a(\text{HNO}_2) = 3,3$ et pour H_3PO_4 : $pK_{a_1} = 2$, $pK_{a_2} = 7,2$, $pK_{a_3} = 12$.

6.15 Régulation du pH sanguin par le dioxyde de carbone

Première partie : dosage d'un acide faible par une base forte.

On considère le dosage d'une solution de monoacide faible AH (du couple acido-basique AH/A^- de pK_a connu), de concentration c_a , par addition de monobase forte de concentration c_b contenu dans une burette, dans un volume V_a de l'acide. On a $c_b \gg c_a$, ce qui permet de négliger la dilution due à la base forte lors du dosage. On appelle x le paramètre de titrage défini comme suit : $x = \frac{V_b}{V_{b_E}}$, V_b correspond à la chute de burette et V_{b_E} correspond à la chute de burette à l'équivalence.

- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- Quelles doivent être les qualités d'une telle réaction pour qu'elle puisse servir de réaction de dosage ?
- Établir l'expression littérale de V_{b_E} en fonction de c_a , V_a et c_b .

4. Montrer que la relation suivante est vérifiée : $x \cdot c_a \cdot V_a = c_b \cdot V_b$.

5. Utiliser l'expression précédente pour exprimer $pH = f(x)$ lorsque $x < 1$ (c'est-à-dire avant l'équivalence).

6. Déterminer l'équation de la droite tangente en $x = 0,5$ à la courbe $pH = f(x)$.

7. Expliquer succinctement quelles sont les propriétés d'une solution tampon acido-basique et quelles sont les espèces chimiques présentes dans une telle solution.

8. Montrer que si l'on représente les variations du pH au voisinage de $x = 0,5$ par la droite de la question précédente, on peut écrire la relation $[\text{A}^-] = a + b \cdot pH$ et déterminer les expressions de a et b .

9. On considère que l'acide dosé est un acide faible de $pK_a = 6,1$ et de concentration c_a . On note pH_i le pH donnée par l'expression de la question 5 et pH_{lin} celui donné par la question 6.

• Calculer pH_i , pH_{lin} , $\frac{t}{c_a}$ ($t = \frac{dc_b}{dpH}$ est le pouvoir tampon de la solution) et l'écart $y = pH_i - pH_{lin}$ pour des valeurs de x égales à 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,9. Remplir le tableau suivant :

x	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
pH_i					
pH_{lin}					
$\frac{t}{c_a}$					
y					

On donne $\frac{t}{c_a} = 2,3x(1-x)$

- Conclure de façon complète et pertinente. Comment évolue le pouvoir tampon lorsqu'on s'éloigne de la demi-équivalence ?

Deuxième partie : Rôle du couple $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ dans la régulation du $p\text{H}$ sanguin

Le $p\text{H}$ du sang humain varie dans *d'étroites* limites autour de 7,4. Il s'avère être un système tampon particulièrement performant. Ceci est dû en premier lieu à la présence de tampons plasmatiques (couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$), de tampons protéiques et de tampons érythrocytaires (comme l'hémoglobine). On peut considérer que ces tampons ont des concentrations totales qui ne varient pas : ils sont dits *fermés*. On les désignera globalement par un couple unique HA/A^- avec $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = c$. Un autre couple acido-basique intervenant dans la régulation du $p\text{H}$ est le couple $\text{CO}_{2(\text{dissous})}/\text{HCO}_3^-$. Le système respiratoire permet, au niveau des alvéoles pulmonaires, un échange de CO_2 entre le sang et l'air ainsi qu'une modification de la pression du gaz CO_2 et par là même des concentrations sanguines de CO_2 dissous et de HCO_3^- . Dans la suite du problème, la pression de CO_2 dont il sera fait état sera la pression de ce gaz dans les alvéoles pulmonaires. Pour interpréter les phénomènes de régulation du $p\text{H}$ par le dioxyde de carbone, on peut décrire le sang par le modèle simplifié suivant : une solution aqueuse contenant les tampons fermés, le couple $\text{CO}_{2(\text{dissous})}/\text{HCO}_3^-$, des anions et cations inertes notés X^- et C^+ respectivement.

La courbe de dosage du sang par une base forte est pratiquement rectiligne autour de $p\text{H} = 7,4$.

- Tracer un diagramme de prédominance pour le couple $\text{CO}_{2(\text{dissous})}/\text{HCO}_3^-$ ($pK_a = 6,1$).
- Donner l'expression littérale de la concentration de $\text{CO}_{2(\text{dissous})}$ en fonction de h (on rappelle que $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = [\text{CO}_{2(\text{dissous})}] + [\text{HCO}_3^-] = c$).
- Calculer le taux de dosage (τ) du couple $\text{CO}_{2(\text{dissous})}/\text{HCO}_3^-$ dont le pK_a est égal à 6,1 pour une valeur du $p\text{H}$ proche de 7,4 ($\tau = 1 - \frac{[\text{CO}_2]}{c}$). En déduire que le pouvoir tampon du sang est dû aux tampons fermés.
- Sachant que

$$[\text{A}^-] = c_a \left[\frac{p\text{H} - pK_a}{1,74} + 0,5 \right]$$

et que



montrer que l'on peut écrire l'équation $[\text{HCO}_3^-] = -m \times p\text{H} + n$, où m est une constante positive qui dépend du pouvoir tampon des tampons fermés (on dit que cette droite est une droite d'équilibration du CO_2).

- Montrer que n varie s'il y a une modification de la concentration des ions inertes du sang et que n ne varie pas si le seul phénomène intervenant est une dissolution de CO_2 dans le sang.
- La constante K' de l'équilibre $\text{CO}_{2(\text{gaz})} = \text{CO}_{2(\text{dissous})}$ vaut $2,25 \times 10^{-2}$ (la pression est exprimée en bar et les concentrations en mol.L⁻¹). Donner l'expression littérale de K' .
- On a tracé sur un même diagramme (figure 6.1) les courbes isobares $[\text{HCO}_3^-]$ en fonction du $p\text{H}$ pour des pressions partielles égales à 4.10^{-2} bar, $5,33.10^{-2}$ bar, $10,6.10^{-2}$ bar pour des valeurs de $p\text{H}$ comprises entre 7,1 et 7,7. Un tel diagramme est appelé « diagramme de Davenport ». Donner l'expression analytique de $[\text{HCO}_3^-] = f(p\text{H})$.
- Chez le sujet normal, la pression partielle de CO_2 est égale à $5,33.10^{-2}$ bar et le $p\text{H}$ du sang est 7,4. À partir de l'expression précédente, calculer la concentration en ion hydrogénocarbonate $[\text{HCO}_3^-]$. La situation correspond au point A du diagramme de Davenport (cf. ci-dessous).
- Un malade en acidose métabolique (*i.e.* que la baisse du $p\text{H}$ par rapport à la normale est due à un dysfonctionnement métabolique ayant pour conséquence une modification des concentrations des ions inertes du sang) a un $p\text{H}$ sanguin égal à 7,30 avec une pression partielle en CO_2 égale à 4.10^{-2} bar. Calculer la concentration sanguine en ion hydrogénocarbonate $[\text{HCO}_3^-]$. La situation correspond au point B du diagramme de Davenport (cf. page suivante).
- Sachant que la droite d'équilibration du CO_2 pour un organisme normal coupe l'isobare $10,6.10^{-2}$ bar en un point d'abscisse $p\text{H} = 7,20$ (point C), calculer la pente de cette droite (Δ_1).
- En supposant que chez ce malade le retour à la valeur 7,4 se déroule par un mécanisme purement respiratoire, quelles seraient alors la concentration sanguine en $[\text{HCO}_3^-]$ et la pression de CO_2 , sachant que sa droite d'équilibration du CO_2 a même pente que celle du sujet sain mais avec une ordonnée à l'origine différente du fait des ions internes (Δ_2)?

Cf. Diagramme de Davenport (page suivante).

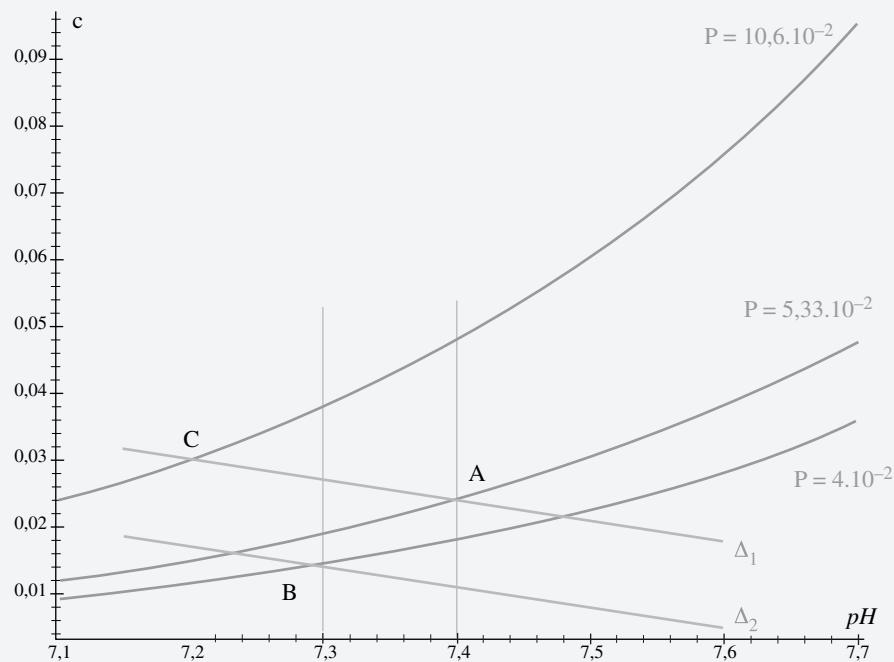


Figure 6.1 Diagramme de Davenport.
(C en mol.L⁻¹ et P en bar)

6.1

Bonnes réponses : **b.** et **e.**

c. Même si, en effet, une base fournit des ions HO^- en solution, la définition d'une base dit que celle-ci capte des protons en solution.

6.2

Bonnes réponses : **b.** **c.** et **e.**

b. L'expression **mathématique** du quotient de réaction est équivalente à celle de la constante d'équilibre.

e. La valeur du produit ionique de l'eau dépend de la température et ne vaut 10^{-14} qu'à 25 °C.

6.3

Bonnes réponses : **a.**, **b.** et **e.**

6.4

Bonnes réponses : toutes les réponses sont correctes.

a. Il faut que $pH \leq pK_a - 1$ ou que $pH \geq pK_a + 1$.

6.5

Bonnes réponses : **b.** et **d.**

a. Lorsque la concentration de l'acide fort est faible ($\approx 10^{-7}$ mol.L⁻¹), il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau.

b. Lorsque la concentration de la base forte est faible ($\approx 10^{-7}$ mol.L⁻¹), il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau.

c. Dans ce cas précis, il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau.

d. Tant que l'acide est peu dissocié, cette relation est vraie.

e. Cela dépend des concentrations de deux acides et du pK_a de l'acide faible.

6.6

Bonnes réponses : toutes les réponses sont correctes.

b. Lorsque la réaction de dissociation de l'acide dans l'eau a un avancement qui ne peut pas être négligé, cette relation ne peut plus être appliquée (cf. paragraphe 6.9.7).

d. Il vaut mieux que la réaction soit rapide, mais cela n'est pas nécessaire.

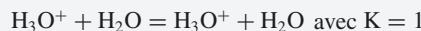
6.7

Acide fort en faible concentration dans l'eau

Le schéma suivant permet de mettre en évidence les différentes RP :



L'équilibre de contrôle (RPP) s'écrit :



La RPS (que nous avions, jusque là toujours, négligée) s'écrit :



On voit clairement que les ions H_3O^+ ont deux provenances : l'acide mis en solution et l'autoprotolyse de l'eau. Mathématiquement cela s'écrit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{AP}}$$

Il nous faut estimer la part des ions H_3O^+ fournie par l'AP de l'eau. L'avancement de l'AP est donné par la concentration des ions OH^- , seuls à être fournis par l'AP. On a donc :

$$[\text{OH}^-]_{\text{totale}} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}}} = \underbrace{[\text{OH}^-]_{\text{AP}}}_{\text{trivial}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{AP}}$$

On remplace $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{AP}}$ dans la première équation par l'expression obtenue ci-dessus :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} &= [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} &= c_0 + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}}} \\ h &= c_0 + \frac{K_e}{h} \end{aligned}$$

En posant (ce qui deviendra habituel) $h = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}}$. La résolution de cette équation du second degré fournit : $h = 10^{-6,79}$ mol.L⁻¹ et $\text{pH} = 6,79$. On voit bien que l'avancement de l'AP ($[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{AP}} = 10^{-7,21}$ mol.L⁻¹) n'est pas négligeable devant ce qu'apporte l'acide fort $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 = 1,00 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹.

6.8

Base forte en faible concentration dans l'eau

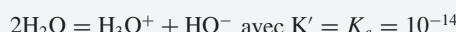
Le schéma suivant permet de mettre en évidence les différentes RP :



L'équilibre de contrôle (RPP) s'écrit :



La RPS (que nous avions, jusque là toujours, négligée) s'écrit :



On voit bien maintenant que les ions OH^- ont deux provenances : la base mise en solution et l'autoprotolyse de l'eau. Mathématiquement cela s'écrit :

$$[\text{HO}^-]_{\text{totale}} = [\text{HO}^-]_{\text{base}} + [\text{HO}^-]_{\text{AP}}$$

Il nous faut estimer la part des ions HO^- fournie par l'AP de l'eau. L'avancement de l'AP est donné par la concentration des ions H_3O^+ , seuls à être fournis par l'AP. On a donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{totale}} = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{totale}}} = \underbrace{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{AP}}}_{\text{trivial}} = [\text{HO}^-]_{\text{AP}}$$

On remplace $[\text{HO}^-]_{\text{AP}}$ dans la première équation par l'expression obtenue ci-dessus :

$$[\text{HO}^-]_{\text{totale}} = [\text{HO}^-]_{\text{base}} + \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{totale}}}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{totale}} = c_0 + \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{totale}}}$$

$$\omega = c_0 + \frac{K_e}{\omega}$$

En posant (ce qui deviendra habituel) $\omega = [\text{HO}^-]_{\text{totale}}$. La résolution de cette équation du second degré fournit : $\omega = 10^{-6,98} \text{ mol.L}^{-1}$ et $pOH = 6,98$, soit $pH = 7,02$. On voit bien que l'avancement de l'AP ($[\text{HO}^-]_{\text{AP}} = 10^{-7,02} \text{ mol.L}^{-1}$) n'est pas négligeable devant ce qu'apporte la base forte $[\text{HO}^-] = c_0 = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

6.9 Acide faible dans l'eau

Écrivons le tableau d'avancement :

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$				
e. i	10^{-4}	excès	0	0 mol.L^{-1}
e. f	$10^{-4} - h$	excès	h	$h \text{ mol.L}^{-1}$

$$K = \frac{h^2}{10^{-4} - h} = 10^{-4,8}$$

• Supposons que la réaction avance peu (cela signifie que h reste petit devant 0,01) alors $h \ll 10^{-4}$. L'équation ci-dessus se récrit simplement :

$$K \approx \frac{h^2}{10^{-4}} = 10^{-4,8}$$

fournissant rapidement $h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $pH = 4,4$. Il faut vérifier que cette proposition peut être retenue en prouvant que la réaction avance peu ! Pour cela, on compare la valeur trouvée de h à la concentration initiale de l'acide mis en solution : $h = 3,98 \cdot 10^{-5} \ll 10^{-4}$.

On voit bien que h n'est pas dix fois plus petit que 10^{-4} . L'hypothèse de départ est donc erronée, on ne peut donc pas l'utiliser.

- La réaction avance donc suffisamment pour ne pas être en mesure de négliger h devant 10^{-4} . Il faut donc résoudre l'équation du second degré qui fournira la solution correcte au problème. On trouve $h = 3,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, soit $pH \approx 4,5$. Dans ce cas, il n'y a aucune hypothèse à vérifier (sauf l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau, mais nous avons choisi des exemples ne nécessitant plus cette vérification.)

6.10 Base faible dans l'eau

Écrivons le tableau d'avancement :

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$				
e. i	10^{-2}	excès	0	0 mol.L^{-1}
e. f	$10^{-2} - \omega$	excès	ω	$\omega \text{ mol.L}^{-1}$

$$K_b = \frac{\omega^2}{10^{-2} - \omega} = 10^{-9,2}$$

- Supposons que la réaction avance peu (cela signifie que ω reste petit devant 0,01) alors $\omega \ll 10^{-2}$. L'équation ci-dessus se récrit simplement :

$$K \approx \frac{\omega^2}{10^{-2}} = 10^{-9,2}$$

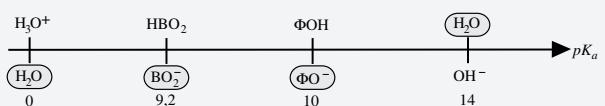
fournissant rapidement $\omega = [\text{OH}^-] = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $pH = 8,4$. Il faut vérifier que cette proposition peut être retenue en prouvant que la réaction avance peu ! Pour cela, on compare la valeur trouvée de ω à la concentration initiale de l'acide mis en solution : $\omega = 2,51 \cdot 10^{-6} \ll 10^{-2}$.

La réponse est bien évidemment positive. On aurait aussi pu remarquer que nous sommes dans la zone de prédominance de CH_3COO^- en montrant que $pH \geq pK_a + 1$.

- Si la réponse avait été négative, il aurait fallu résoudre l'équation du second degré qui aurait fourni la solution correcte au problème. Dans ce cas, il n'y aurait eu aucune hypothèse à vérifier (sauf l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau, mais nous avons choisi des exemples ne nécessitant plus cette vérification.)

6.11 Mélange de bases faibles dans l'eau

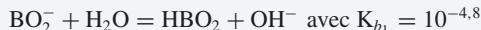
Voici le classement des couples acido-basiques des espèces présentes en solution sur l'échelle d'acidité :



Les deux bases faibles sont de force et de concentration comparables. Il faut prendre en compte l'influence des deux bases simultanément. Une autre façon de formuler les choses consisterait à dire que les avancements de la réaction prépondérante principale (RPP) :



et de la réaction prépondérante secondaire (RPS) :



sont comparables. Au vu de la valeur élevée des deux pK_b , nous travaillerons dans l'approximation des espèces prépondérantes, c'est-à-dire que BO_2^- et ϕO^- sont peu protonées : les deux réactions avancent peu.

BO_2^-	$+ H_2O$	$= HBO_2$	$+ OH^-$	
e. i	10^{-1}	excès	0	0 mol.L^{-1}
e. f	$10^{-1} - x_1$	excès	x_1	$x_1 + x_2 \text{ mol.L}^{-1}$

avancement de l'autre réaction

ϕO^-	$+ H_2O$	$= \phi OH$	$+ OH^-$	
e. i	10^{-2}	excès	0	0 mol.L^{-1}
e. f	$10^{-2} - x_2$	excès	x_2	$x_1 + x_2 \text{ mol.L}^{-1}$

avancement de l'autre réaction

Chaque réaction possède son propre avancement et on voit très bien que :

$$[HBO_2] + [\phi OH] = [OH^-]$$

$$\text{soit } \omega = [HBO_2] + [\phi OH]$$

L'état d'équilibre étant supposé atteint, on utilise les constantes de basicité pour modifier l'expression précédente :

$$\omega = \frac{K_{b_1}[BO_2^-]}{\omega} + \frac{K_{b_2}[\phi O^-]}{\omega}$$

$$\omega^2 = (K_{b_1}[BO_2^-]) + (K_{b_2}[\phi O^-])$$

Comme nous travaillons dans l'approximation des espèces prépondérantes (c'est-à-dire que A_1H et A_2H sont peu dissociés), on a :

$$\omega^2 = (K_{b_1}10^{-1}) + (K_{b_2}10^{-2})$$

$$\text{d'où } \omega = 1,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ puis } pOH \approx 2,8 \\ \text{par conséquent } pH \approx 11,2.$$

Il ne reste plus qu'à montrer que les deux réactions avancent peu (approximation des espèces prépondérantes) c'est-à-dire que :

$$pH \geq pK_{a_1} + 1$$

et

$$pH \geq pK_{a_2} + 1$$

La valeur du pH que l'on vient d'établir respecte les deux contraintes ci-dessus ($x_1 \ll 1,0 \cdot 10^{-1}$ et $x_2 \ll 1,0 \cdot 10^{-2}$).

6.12

Diacide dans l'eau

Nous allons pouvoir montrer assez rapidement qu'il faut tenir compte des deux acidités.

- Si l'on ne tient compte que de la première acidité (forte celle-là) :



on arrive à une valeur $pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(10^{-2}) = 2,0$. Il se trouve qu'à cette valeur du pH (proche du pK_a) la deuxième acidité ne peut pas être négligée (l'espèce AH^- est fortement dissociée).

- Il faut donc prendre en compte la contribution des deux acides. Construisons un tableau d'avancement :

AH^-	$+ H_2O$	$= A^{2-}$	$+ H_3O^+$	
e. i	10^{-2}	excès	0	$10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
e. f	$10^{-2} - x$	excès	x	$10^{-2} + x \text{ mol.L}^{-1}$

$$K_a = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[AH^-]} = 10^{-1,9}$$

$$K_a = \frac{(10^{-2} + x)x}{10^{-2} - x} = 10^{-1,9}$$

fournissant $x = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

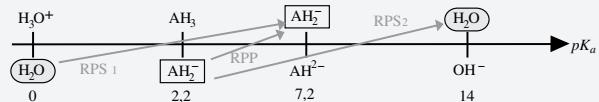
et $h = x + 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $pH \approx 1,8$.

Cette valeur n'est pas très éloignée de la valeur précédente (qui constitue donc une première approximation, même grossière) mais qui ne nécessite plus de vérification. C'est donc cette valeur que l'on retiendra. Dans le cas que nous venons de traiter, nous avions affaire à deux acides de force comparable (au vu de la valeur du pK_a).

6.13

Espèce amphotère dans l'eau

Le classement des acides et des bases est représenté sur le diagramme suivant :



Formellement, le problème se présente de la même façon qu'à l'exemple précédent. Considérons uniquement (dans un premier temps) l'équilibre de contrôle appelé RPP :

$2AH_2^-$	$=$	AH_3	$+ AH^{2-}$	
e. i	10^{-1}	0	0	mol.L^{-1}
e. f	$10^{-1} - 2x$	x	x	mol.L^{-1}

On voit que (si aucune RPS n'a d'influence notable) $[AH_3] = [AH^{2-}]$. Comme :

$$K_{a_1} = \frac{[\text{AH}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}_3]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{AH}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}_2^-]}$$

On a (en appliquant $K_{a_1} \times K_{a_2}$) :

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \text{ ou } pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}).$$

Dans notre cas, $pH \approx 4,7$. Plusieurs remarques s'imposent :

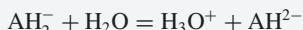
- On se trouve donc dans la zone de prédominance de $[\text{AH}_2^-]$;
- x est donc petit devant $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'avancement de la RPP se calcule alors très facilement (soit K_{RPP} sa constante d'équilibre) :

$$K_{RPP} = 10^{-5} = \frac{[\text{AH}_3][\text{AH}_2^-]}{[\text{AH}_2^-]^2} \approx \frac{x^2}{(10^{-1})^2}$$

D'où $x = 10^{-3,5} \text{ mol.L}^{-1}$
(en effet, négligeable devant $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$).

On peut arrêter le calcul ici, à condition de vérifier que les RPS ont un avancement négligeable devant celui de la RPP. Pour cela, dans la mesure où on considère qu'on a déjà décrit l'état d'équilibre, on va déterminer l'avancement de celles des RPS qui avance le plus : il s'agit de la RPS1 ($K_{RPS_1} = 10^{-7,2}$, on voit bien que $K_{RPS_2} = 10^{-11,8}$). La RPS1 s'écrit :



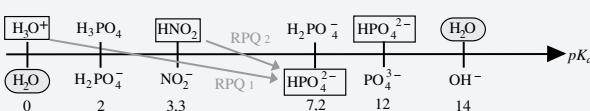
Pour calculer son avancement, il suffit de calculer la concentration de l'espèce non commune à la RPP et à la RPS1 : $[\text{H}_3\text{O}^+]$! Le pH nous fournit déjà cette valeur : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,7} \text{ mol.L}^{-1}$. Celle-ci est négligeable devant l'avancement de la RPP ($10^{-3,5} \text{ mol.L}^{-1}$). On retiendra la valeur 4,7 pour le pH sans calcul plus poussé.

6.14

Mélange quelconque dans l'eau

Rappelons, à toutes fins utiles, que l'acide chlorhydrique réagit totalement avec l'eau pour donner des ions H_3O^+ (acides) et de ions Cl^- (sans activité acido-basique) : il s'agit d'un acide fort !

Le classement des acides et des bases est représenté sur le diagramme suivant :



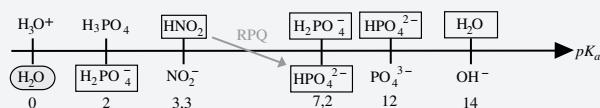
On repère immédiatement deux réactions prépondérantes quantitatives. Nous ne traiterons que celle qui possède la plus grande constante de réaction : la RPQ1 avec $K_{RPQ_1} = 10^{7,2}$.

Le tableau d'avancement nous fournira un état initial fictif équivalent au premier plus simple à traiter : une solution équivalente au système initial (désignée par les initiales SE).

	H_3O^+	HPO_4^{2-}	$=$	H_2O	H_2PO_4^-	
e. i	10^{-1}	$3 \cdot 10^{-1}$		excès	0	mol.L^{-1}
e. f (S.E.)	ϵ	$2 \cdot 10^{-1}$		excès	10^{-1}	mol.L^{-1}

S'il fallait calculer la valeur de ϵ , il suffirait d'écrire l'expression de la constante d'équilibre puis de résoudre l'équation obtenue.

Il faut maintenant construire un nouveau classement à partir de cette solution équivalente :



Seule la RPQ figure sur le schéma car c'est cette réaction ($K_{RPQ} = 10^{3,9}$) seule que l'on traite puisqu'elle va conduire à une nouvelle solution équivalente en la considérant comme quantitative (nous allons vérifier également que la réaction est bien quantitative en calculant explicitement son avancement, ce qui nous servira ultérieurement) :

	HNO_2	HPO_4^{2-}	$=$	NO_2^-	H_2PO_4^-	
e. i	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$		0	10^{-1}	mol.L^{-1}
e. f	$10^{-1} - x$	$2 \cdot 10^{-1} - x$		x	$10^{-1} + x$	mol.L^{-1}

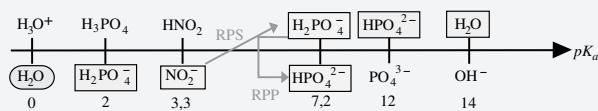
$$K_{RPQ} = 10^{3,9} = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{HNO}_2]}$$

$$= \frac{x(10^{-1} + x)}{(10^{-1} - x)(2 \cdot 10^{-1} - x)}$$

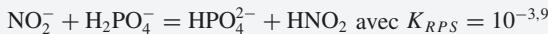
La résolution de cette équation fournit $x \approx 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (l'autre solution de cette équation du second degré donne $x \approx 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ mais ne peut pas être retenue car elle conduirait à une concentration en HNO_2 négative). Ce résultat prouve qu'il s'agit bien d'une RPQ. Le tableau d'avancement résumé est le suivant :

	HNO_2	HPO_4^{2-}	$=$	NO_2^-	H_2PO_4^-	
e. i	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$		0	0	mol.L^{-1}
e. f	ϵ	10^{-1}		10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$	mol.L^{-1}

S'il fallait calculer la valeur de ϵ , il suffirait d'écrire l'expression de la constante d'équilibre puis de résoudre l'équation obtenue. Il faut maintenant construire un nouveau classement à partir de cette solution équivalente :



La RPP : $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$ ne contribue pas à faire évoluer les concentrations des espèces présentes dans la solution équivalente. Il reste donc à vérifier que la RPS a un avancement négligeable devant les concentrations de H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} . La RPS s'écrit :



On remarque qu'il s'agit de l'inverse de la RPQ précédente : son avancement peut donc être négligé devant $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ et $[\text{HPO}_4^{2-}]$. Par conséquent les concentrations n'évoluent plus depuis l'étape précédente ! Il suffit donc, pour calculer le pH , de prendre n'importe quel couple acido-basique (de préférence celui pour lequel plus aucune détermination n'est à faire), par exemple H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} .

On a donc :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2,10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

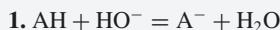
$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,2 + \log \frac{1}{2} = 6,9$$

6.15

Régulation du pH sanguin par le dioxyde de carbone

Première partie : Régulation du pH du sang par le dioxyde de carbone

Première partie : dosage d'un acide faible par une base forte



2. La réaction doit être quantitative et rapide.

$$3. V_{b_E} = \frac{c_a V_a}{c_b}$$

4. À l'équivalence on a :

$$c_a V_a = C_b V_{b_E} = c_b \frac{V_{b_E}}{V_b} V_b = c_b \frac{1}{x} V_b \iff x c_a V_a = c_b V_b$$

5. Lorsque $x < 1$ (i.e avant l'équivalence), le pH est donné par :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) = pK_a + \log \left(\frac{c_b V_b}{c_a V_a - c_b V_b} \right)$$

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

6. On ré-écrit l'expression précédente sous la forme :

$$pH = pK_a + \frac{1}{2,3} \ln \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

$$\text{d'où } \frac{dpH}{dx} = \frac{1}{2,3} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x} \right)$$

$$\text{lorsque } x = 0,5 \text{ on a } \frac{dpH}{dx} = 1,74$$

d'où l'équation de la droite demandée
 $pH = pK_a + 1,74(x - 0,5)$

7. Une solution tampon permet de maintenir constant un pH malgré la dilution, l'ajout d'acide ou de base. Le moyen le plus simple de préparer une solution tampon est de mélanger dans des proportions voisines de celles du mélange équimolaire, un acide faible et sa base conjuguée.

8. On a :

$$n_{\text{A}^-} = c_b V_b = c_b x V_{b_E} = c_a V_a x$$

$$[\text{A}^-] = \frac{n_{\text{A}^-}}{V_{total}} \approx \frac{n_{\text{A}^-}}{V_a} = c_a x$$

$$\text{On en déduit } [\text{A}^-] = c_a \left[\frac{pH - pK_a}{1,74} + 0,5 \right]$$

C'est une fonction affine du pH avec

$$a = \frac{c_a}{1,74}$$

$$b = c_a \left[0,5 - \frac{pK_a}{1,74} \right]$$

9. Avant tout, démontrons l'expression du pouvoir tampon t .

La concentration des ions Na^+ vaut $\frac{c_b V_b}{V_{total}} \approx \frac{c_b V_b}{V_a}$
 $= \frac{xc_a V_a}{V_a} = xc_a$. Lorsque x varie de dx , c_b varie de dc_b et le pH varie de dpH :

$$dc_b = c_a dx \text{ et } dpH = \frac{dx}{2,3x(1-x)}$$

$$t = \frac{dc_b}{dpH} = 2,3c_a x(1-x) \text{ et donc } \frac{t}{c_a} = 2,3x(1-x)$$

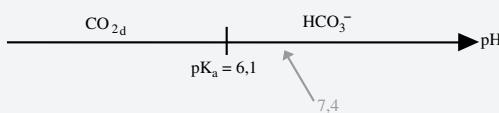
• Voici le tableau :

x	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
pH_i	5,15	5,73	6,1	6,47	7,05
pH_{lin}	5,41	5,75	6,1	6,45	6,79
$\frac{t}{c_a}$	0,21	0,48	0,58	0,48	0,21
y	-0,26	0,02	0	0,02	0,26

• Le pouvoir tampon est maximal à la demi-équivalence et diminue rapidement ensuite dès que l'on s'en écarte un peu.

Deuxième partie : Rôle du couple $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ dans la régulation du pH sanguin

1. Voici le diagramme :



On remarque qu'au $pH = 7,4$, l'espèce HCO_3^- est prédominante. Par conséquent : $[\text{HCO}_3^-] \approx c$.

2. La définition du K_a permet d'écrire :

$$K_a = \frac{h \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \approx \frac{h \times c}{[\text{CO}_2]}$$

$$\text{Donc } [\text{CO}_2] = \frac{hc}{K_a}$$

3. Le taux de dosage est :

$$1 - \frac{[\text{CO}_2]}{c} = 1 - \frac{h}{K_a} = 0,95$$

Pour un tel taux de dosage, le pouvoir tampon dû au couple devient très faible donc si pouvoir tampon il y a, il est dû aux tampons fermés.

4. Nous allons utiliser l'expression approchée de $[\text{A}^-]$ établie ci-dessus :

$$[\text{A}^-] = c_a \left[\frac{pH - pK_a}{1,74} + 0,5 \right]$$

et la remplacer dans l'expression de l'électroneutralité pour écrire :

$$[\text{HCO}_3^-] = -\frac{c_a}{1,74} pH + \left[[\text{C}^+] - [\text{X}^-] + c_a \left(\frac{pK_a}{1,74} - 0,5 \right) \right]$$

5. n dépend bien de la concentration des ions inertes du sang et est indépendant de la concentration du couple $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ dans le sang.

$$6. K' = \frac{[\text{CO}_2]}{P_{\text{CO}_2}} \text{ (relation de Guldberg et Waage).}$$

7. En utilisant simplement la définition du K_a , $[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_2]K_a}{h}$, on tire simplement (compte tenu de l'expression précédente) :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_a K' P_{\text{CO}_2}}{h}$$

$$\text{soit } [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_a K' P}{10^{-pH}}$$

8. L'application numérique donne $[\text{HCO}_3^-] = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (point A).

9. L'application numérique donne $[\text{HCO}_3^-] = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (point B).

10. Le calcul du coefficient directeur est assez facile en utilisant le diagramme de Davenport :

$$\text{pente} = \frac{2,4 - 3}{7,4 - 7,2} \times 10^{-2} = -3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

11. On lit simplement sur le graphique $[\text{HCO}_3^-] = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Cela correspond à une pression $P_{\text{CO}_2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$.

Les réactions de complexation

CHAPITRE 7

Plan

7.1	Échange de cations et d'anions	156
7.2	Constantes d'équilibre	157
7.3	Diagramme de prédominance – Diagramme de distribution	159
7.4	Prévision du sens d'échange de la particule	161
7.5	Détermination de l'état d'équilibre d'une solution aqueuse	162
7.6	Notion de réaction prépondérante généralisée	166
7.7	Titrage complexométrique	168
	Tests et exercices	171
	Corrigés des exercices	176

Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons utiliser les méthodes et les résultats du chapitre précédent :

- Quel que soit le complexe que nous allons traiter, nous le noterons ML voire ML_i s'il est susceptible de fixer ou perdre plusieurs ligands comme nous écrivions AH ou AH_i un acide faible ou un polyacide faible. Un des points essentiels consistera alors à identifier la particule échangée (L ou M)
- Nous allons travailler par analogie avec les réactions acido-basiques. Il faut pour cela identifier les grandeurs qui sont analogues entre les réactions acido-basiques et les réactions de complexation
- La méthode de la réaction prépondérante sera utilisée pour déterminer l'état final de la solution

Prérequis

- Écriture du quotient de réaction et de la constante de réaction
- La leçon précédente sur les réactions acido-basiques

Objectifs

- Déterminer l'état d'équilibre de n'importe quelle solution aqueuse siège d'une réaction de complexation par la méthode de la réaction prépondérante. Appliquer ces résultats aux dosages par complexation

7.1 Échange de cations et d'anions

7.1.1 Définitions

Les échanges de cations ou d'anions se produisent, par exemple, dans les réactions de complexation.

Définition

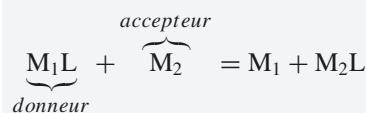
Un **complexe** est un édifice polyatomique formé d'un centre métallique (souvent cationique) lié à des molécules ou des ions (souvent des anions) appelés **ligands**.

Exemples $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

7.1.2.

Transfert de particules

Dans un souci de simplification, tous les complexes seront notés ML (ou ML_i s'ils possèdent plusieurs ligands). Envisageons le complexe M_1L (M_1 désigne le centre métallique et L un ligand) susceptible de réagir avec le centre métallique M_2 selon l'équation-bilan :

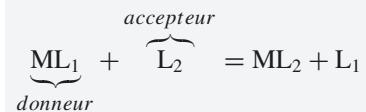


La particule échangée est celle qui n'est jamais libre ou seule en solution aqueuse.

La particularité des échanges d'ions, par rapport aux réactions d'échanges de protons, est que, la nature de la particule échangée varie d'un problème à l'autre.

Il s'agit du **transfert de ligand L** entre le donneur M_1L et l'accepteur M_2 . Donneurs et accepteurs sont réunis sous forme de couples notés $\text{M}_1\text{L}/\text{M}_1$ et $\text{M}_2\text{L}/\text{M}_2$ dans notre cas.

Envisageons désormais le complexe ML_1 engagé avec le ligand L_2 selon l'équation-bilan :



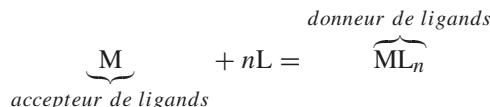
La **particule échangée** est maintenant M (il s'agit de la particule qui n'est jamais libre ou seule en solution aqueuse) entre le donneur ML_1 et l'accepteur L_2 . Donneurs et accepteurs sont réunis sous forme de couples notés ML_1/L_1 et ML_2/L_2 dans notre cas.

7.2 Constantes d'équilibre

7.2.1

Constante globale de formation

La réaction traduisant la formation d'un complexe noté ML_n à partir du centre métallique et de chacun des ligands isolés correspond à la réaction globale de formation :



Il s'agit d'un équilibre chimique auquel est associé une constante d'équilibre β_n qui ne dépend que de la température :

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

Il s'agit de la **constante globale de formation**.

7.2.2 Constantes successives de formation

La formation d'un complexe possédant n ligands peut être décomposée en étapes ne faisant intervenir à chaque fois qu'une seule particule L. Il s'agit d'**équilibres successifs de formation**.

$$\begin{aligned} M + L &= ML \quad K_{f_1} = \frac{[ML]}{[M][L]} \\ ML + L &= ML_2 \quad K_{f_2} = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \\ ML_2 + L &= ML_3 \quad K_{f_3} = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \\ &\vdots \\ ML_{i-1} + L &= ML_i \quad K_{f_i} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]} \end{aligned}$$

Il est très facile de montrer les relations suivantes :

$$\prod_{i=1}^n K_{f_i} = \beta_n \quad \text{c'est-à-dire} \quad \log \beta_n = \sum_{i=1}^n \log (K_{f_i})$$

Ces relations très utiles sont à retenir.

$$\log K_{f_k} = \log \beta_k - \log \beta_{k-1} \quad \text{c'est-à-dire} \quad K_{f_k} = \frac{\beta_k}{\beta_{k-1}}$$

Il est possible de traduire de façon logarithmique l'expression de ces constantes d'équilibre. Il apparaît alors une forme tout à fait voisine de celle utilisée en acido-basicité. Ainsi :

$$-\log [L] = pL = \log K_{f_i} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

ou bien

$$pL = \log K_{f_i} + \log \frac{[\text{accepteur de particule}]}{[\text{donneur de particule}]}$$

(La particule échangée est L)

Mais intéressons nous aux réactions inverses.

7.2.3 Constantes successives de dissociation

$$\begin{aligned} ML &= M + L \quad K_{d_1} = \frac{[M][L]}{[ML]} \\ ML_2 &= ML + L \quad K_{d_2} = \frac{[ML][L]}{[ML_2]} \\ ML_3 &= ML_2 + L \quad K_{d_3} = \frac{[ML_2][L]}{[ML_3]} \\ &\vdots \\ ML_i &= ML_{i-1} + L \quad K_{d_i} = \frac{[ML_{i-1}][L]}{[ML_i]} \end{aligned}$$

Il est évident que $K_{d_i} = \frac{1}{K_{f_i}}$, il est donc possible d'écrire pour chacun des équilibres :

$$-\log [L] = pL = -\log K_{d_i} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

ou bien

$$pL = pK_{d_i} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

La particule échangée est L (celle qui n'est jamais libre en solution), ML_{i-1} est l'accepteur et ML_i le donneur. On notera également que :

$$\log \beta_n = \sum_{i=1}^n \log (K_{f_i}) = \sum_{i=1}^n pK_{d_i}$$



L'analogie avec l'acido-basité est maintenant claire lorsque la particule échangée est L (ce qui sera le cas le plus souvent).

7.3 Diagramme de prédominance – Diagramme de distribution

7.3.1 Diagramme de prédominance – Échange de ligand

Il est toujours utile de connaître l'espèce en solution qui prédomine sur l'autre en fonction du pL de la solution. On construit assez simplement un schéma permettant de s'y retrouver à partir de l'expression logarithmique du K_d d'un couple ML/M. En effet, on établit simplement :



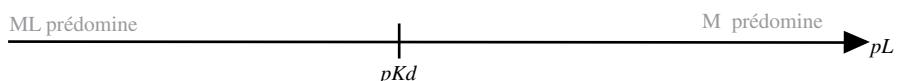
Cette expression n'est que la forme logarithmique de celle qui définit le K_d .

$$pL = pK_d + \log \left(\frac{[M]}{[ML]} \right)$$

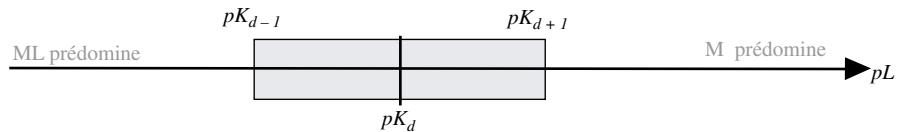
On en déduit simplement :

- Lorsque $pL = pK_d$ alors $[ML] = [M]$;
- Lorsque $pL > pK_d$ alors $[ML] < [M]$;
- Lorsque $pL < pK_d$ alors $[ML] > [M]$.

Ce qui peut se schématiser ainsi :



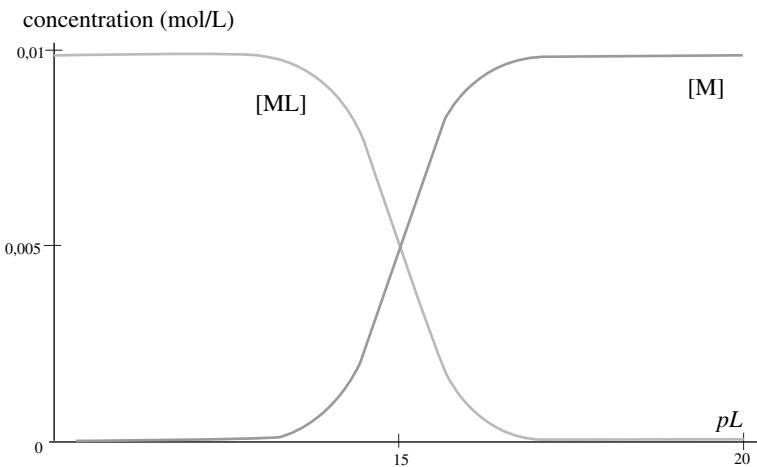
Il arrive parfois qu'il faille être plus précis : On dit qu'une espèce prédomine sur une autre lorsque sa concentration est au moins 10 fois supérieure à l'autre. 10 en échelle réelle correspond à 1 en échelle logarithmique. Ceci se schématise simplement comme suit :



Dans toute la fenêtre bleue, aucune espèce ne prédomine.

7.3.2 Diagramme de distribution – Échange de ligand

S'il fallait être encore plus précis qu'au paragraphe précédent, il faudrait tracer un diagramme donnant l'évolution de la concentration des espèces en solution en fonction de pL . Voici un exemple d'un tel diagramme dans le cas d'un couple ML/M de $pK_d = 15$ sur le diagramme ci-dessous :



On constate que lorsque $[ML] = [M]$ (intersection des deux courbes), $pL = pK_d$.

7.3.3 Diagramme de prédominance particulier

Ce paragraphe illustre un cas où les complexes intermédiaires ne sont pas stables et/ou négligés. Prenons l'exemple d'un complexe ML_i coexistant avec un centre M (tout autre complexe ML_{i-1} , ML_{i-2} , etc. est négligé ou instable).

L'équilibre entre ML_i et M est décrit par une équation-bilan, elle-même caractérisée par une constante d'équilibre :

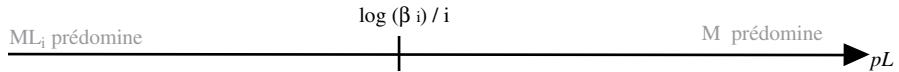
$$M + iL \rightleftharpoons ML_i \quad \text{avec} \quad \beta_i = \frac{[ML_i]}{[M].[L]^i}$$

La frontière séparant ML_i de M correspond à la situation où $[ML_i] = [M]$, ce qui se traduit par :

$$\beta_i = \frac{1}{[L]^i}$$

$$\log (\beta_i) = -\log ([L]^i) = i.pL$$

soit $pL = \frac{\log (\beta_i)}{i}$



7.3.4

Diagramme de prédominance – Échange de centre métallique M

Il va de soi que lorsque la particule échangée est le centre métallique on peut continuer à travailler par analogie avec ce qui précède à condition de remplacer le couple ML/M par le couple ML/L .

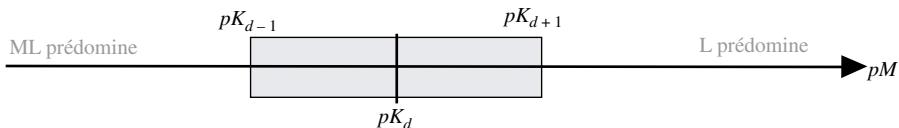
On peut construire assez simplement un diagramme de prédominance à partir de l'expression logarithmique du K_d d'un couple ML/L . En effet, on établit simplement :

$$pM = pK_d + \log \left(\frac{[L]}{[ML]} \right)$$

On en déduit simplement :

- Lorsque $pM = pK_d$ alors $[ML] = [L]$;
- Lorsque $pM > pK_d$ alors $[ML] < [L]$;
- Lorsque $pM < pK_d$ alors $[ML] > [L]$.

Ce qui peut se schématiser ainsi :

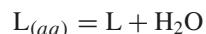


7.4 Prévision du sens d'échange de la particule (OPTION PC)

Dans un souci de simplification et pour ne pas détailler deux fois les mêmes concepts, à partir de ce paragraphe, nous ne considérerons que des couples donneur/accepteur de ligand dont l'échange met en jeu des ligands. Ces couples sont du type ML/M .

7.4.1 Le couple L/H_2O

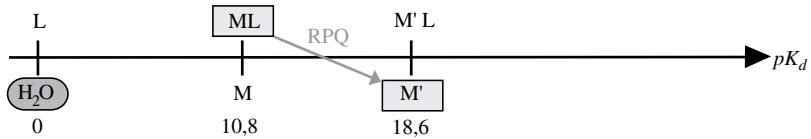
Le meilleur **donneur de ligand** est le ligand lui-même, il forme donc avec le solvant (l'eau dans tous nos cas) un couple donneur/accepteur :



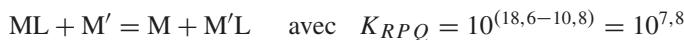
Ce couple est caractérisé par un $pK_d = -\log \left(\frac{[L]}{[L_{(aq)}]} \right) = 0$.

7.4.2 Construction de l'échelle – Exemple

Il est possible, de façon analogue à l'échelle d'acidité graduée en pK_a , de classer les couples donneur/accepteur de ligand en fonction de $\log K_f = pK_d$. Illustrons cette construction avec un exemple fictif tout à fait général : Soit un mélange de ML avec des ions M' pour lequel on donne $\log K_f(ML/M) = 10,8$ et $\log K_f(M'L/M') = 18,6$. Le schéma suivant permet de mettre en évidence les différentes RP :



La flèche étant « descendante » en allant de gauche à droite, la réaction est une réaction prépondérante quantitative (RPQ) d'équation-bilan :



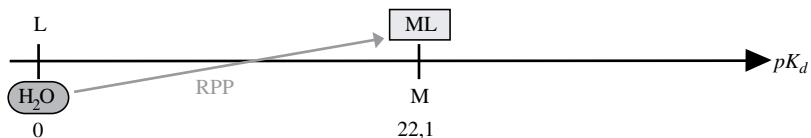
On retrouve donc la même façon de procéder que celle que nous avons décrite et utilisée au chapitre précédent.

7.5 Détermination de l'état d'équilibre d'une solution aqueuse (OPTION PC)

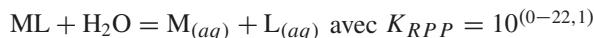
7.5.1 Solution contenant un seul complexe ML

Il s'agit de l'analogie d'un acide faible mis en solution dans l'eau. L'espèce centrale M forme avec le ligand L le complexe ML. La constante globale de formation vaut $\beta_1 = 10^{22,1}$. Le complexe est introduit à la concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Indiquer la valeur de pL et $[L]$ lorsque l'équilibre est atteint.

Dans le cas d'un complexe simple du type ML, il faut noter que $\beta_1 = K_{f_1} = \frac{1}{K_{d_1}} = 10^{22,1}$ donc $pK_{d_1} = 22,1$



La flèche bleue « montante » (en allant de la gauche vers la droite) indique un équilibre de contrôle que l'on qualifiera dans ce cas de réaction prépondérante principale (RPP) dont l'équation-bilan s'écrit :



que nous pouvons écrire de manière plus simple sous la forme :

$$ML = M + L \quad \text{avec } K_{RPP} = 10^{-22,1}$$

Construisons un tableau d'avancement :

	ML	=	M	+	L
e. i	10^{-2}		0		0 mol.L^{-1}
e. f	$10^{-2} - x$		x		$x \text{ mol.L}^{-1}$

Pour terminer complètement le problème, il faut résoudre l'équation suivante :

$$K_{RPP} = 10^{-22,1} = \frac{x^2}{10^{-2} - x}$$

Au vu de la valeur de la constante d'équilibre, supposons que $x \ll 10^{-2}$:

$$10^{-22,1} \approx \frac{x^2}{10^{-2}}$$

Fournissant $[L] = x \approx 10^{-12,05} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette valeur est bien négligeable devant 10^{-2} ce qui justifie *a posteriori* notre approximation. On obtient également $pL \approx 12,1$. On peut aussi vérifier que, compte tenu de notre approximation, $pL = \frac{1}{2}(pK_d + pc)$ (on remarque l'analogie avec $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pc)$).



Si l'approximation n'était pas vérifiée, il faudrait résoudre l'équation du second degré.

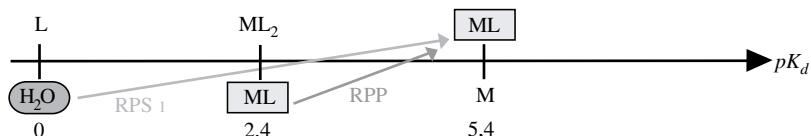
7.5.2 Complexe amphotère

Exemple L'espèce centrale M forme avec le ligand L les complexes stables ML et ML_2 avec $\beta_1 = 10^{5,4}$ et $\beta_2 = 10^{7,8}$. ML est initialement introduit à la concentration $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer l'état de la solution à l'équilibre.



Il nous faut d'abord disposer des pK_d . Comme pour le cas précédent, $\beta_1 = K_{f_1} = \frac{1}{K_{d_1}} = 10^{5,4}$. Ensuite, nous avons déjà vu plus haut la relation :

$$K_{f_2} = \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{10^{7,8}}{10^{5,4}} = 10^{2,4} \text{ d'où } pK_{d_2} = 2,4$$



Comme dans le cas de l'acido-basicité, nous commençons par ne traiter que la réaction prépondérante principale (RPP) puis nous confirmerons que nous pouvions nous en contenter. Le cas échéant, nous ferons le calcul plus affiné.

L'équation-bilan de la RPP s'écrit :



Construisons un tableau d'avancement :

	2ML	=	ML ₂	+	M
e. i	10^{-1}		0		0 mol.L^{-1}
e. f	$10^{-1} - 2x$		x		$x \text{ mol.L}^{-1}$

On voit que, si la RPS n'a pas d'influence notable, $[ML_2] = [M]$. Comme :

$$K_{d_1} = \frac{[M][L]}{[ML]}$$

$$K_{d_2} = \frac{[ML][L]}{[ML_2]}$$

On a : $K_{d_1} \cdot K_{d_2} = [L]^2$ c'est-à-dire $pL = \frac{1}{2}(pK_{d_1} + pK_{d_2})$.

Dans notre cas, $pL = 3,9$ c'est-à-dire $[L] = 1,26 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Plusieurs remarques s'imposent :

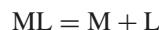
- On se trouve dans la zone de prédominance de [ML] ;
- x doit donc être petit devant 10^{-1} mol.L⁻¹.

L'avancement de la RPP se calcule alors très facilement (soit K_{RPP} sa constante d'équilibre) :

$$K_{RPP} = 10^{-3} = \frac{[ML_2].[M]}{[ML]^2} \approx \frac{x^2}{(10^{-1})^2}$$

D'où $x = 10^{-2,5}$ mol.L⁻¹ (en effet, négligeable devant 10^{-1} mol.L⁻¹).

On peut arrêter le calcul ici, à condition de vérifier que la RPS :



a un avancement négligeable devant celui de la RPP. Ceci se fait en comparant $[L]$ (avancement de la RPS) à x (avancement de la RPP). C'est effectivement le cas :

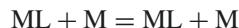
$$[L] \ll x$$

7.5.3 Mélange complexe/centre métallique conjugué

Une solution est obtenue par mélange de ML à $c_1 = 0,10$ mol.L⁻¹ avec M à la concentration $c_2 = 0,20$ mol.L⁻¹. On donne $pK_d(ML/M) = 10,8$. On souhaite calculer les concentrations à l'équilibre. Pour ce faire, nous allons nous inspirer des résultats vus au chapitre précédent concernant le mélange d'un acide et de sa base conjuguée.



L'équilibre de contrôle (RPP) s'écrit :



Il ne contribue pas à faire évoluer les concentrations. Si l'on admet que ce seul équilibre de contrôle détermine l'état d'équilibre de la solution (ce qui revient à négliger l'avancement de la RPS : $ML = M + L$), la valeur de pL est donnée par :

$$pL = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]} = 11,1$$

On a donc $[L] = 10^{-11,1}$ mol.L⁻¹. Cette concentration donne aussi l'avancement de la RPS :

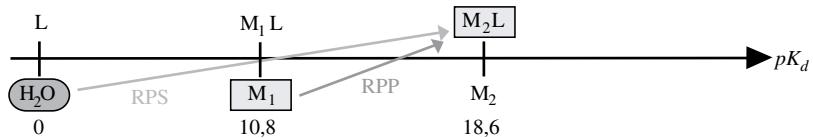


dont on voit qu'il est négligeable devant c_1 et c_2 . Notre hypothèse est bien vérifiée : seule la RPP détermine l'état d'équilibre de façon notable.

7.5.4

Complexe et centre métallique non conjugué

Dans le même état d'esprit, étudions le mélange d'un acide et d'une base non conjuguée. Soit une solution dans laquelle se trouvent M_1 à $c_1 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et M_2L à $c_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On donne $pK'_d(M_2L/M_2) = 18,6$ et $pK_d(M_1L/M_1) = 10,8$. On cherche à déterminer l'état final de la solution lorsque l'équilibre chimique est atteint.



Commençons par supposer que seule la RPP impose l'état d'équilibre (ce qui revient à négliger l'avancement de la RPS devant celui de la RPP) :

$$M_1 + M_2L = M_1L + M_2 \text{ avec } K_{RPP} = \frac{(10,8 - 18,6)}{10^{-7,8}}$$

	M_1	$+$	M_2L	$=$	M_1L	$+$	M_2	
e. i	10^{-2}		10^{-2}		0		0	mol.L^{-1}
e. f	$10^{-2} - x$		$10^{-2} - x$		x		x	mol.L^{-1}

Pour déterminer x , il faut résoudre :

$$K_{RPP} = 10^{-7,8} = \frac{x^2}{(10^{-2} - x)^2}$$

En supposant $x \ll 10^{-2}$, ceci se simplifie en :

$$K_{RPP} = 10^{-7,8} \approx \frac{x^2}{(10^{-2})^2}$$

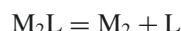
fournissant $x = 10^{-5,9} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous constatons bien que $x \ll 10^{-2}$. Les deux constantes d'équilibre K_d et K'_d vont nous permettre (l'une ou l'autre) d'obtenir [L] :

$$pL = pK_d + \log \frac{[M_1]}{[M_1L]} = 10,8 + \log \frac{10^{-2}}{10^{-5,9}} = 14,7$$

ou bien

$$pL = pK'_d + \log \frac{[M_2]}{[M_2L]} = 18,6 + \log \frac{10^{-5,9}}{10^{-2}} = 14,7$$

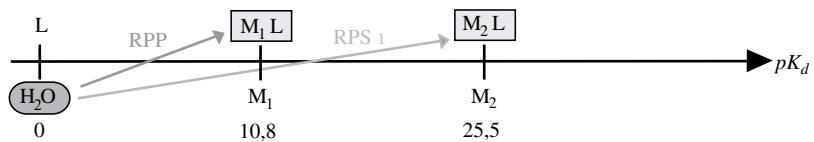
Enfin, $[L] = 10^{-14,7} \text{ mol.L}^{-1}$ fournit la preuve que la RPS :



a un avancement négligeable devant celui de la RPP.

7.5.5 Étude de mélanges

Il s'agit de déterminer l'état de la solution à l'équilibre, en particulier, $[L]$. On donne $pK_d(M_1L/M_1) = 10,8$ et $pK_d(M_2L/M_2) = 25,5$.



Supposons, pour commencer, qu'une des deux réactions ait un avancement très supérieur à l'autre. Au vu des deux pK_d , on pense à :

$$M_1L = M_1 + L \text{ avec } K_{RPP} = 10^{-10,8}$$

Construisons un tableau d'avancement :

	M_1L	=	M_1	+	L
e. i	10^{-1}		0		0 mol.L^{-1}
e. f	$10^{-1} - x$		x		$x \text{ mol.L}^{-1}$

En supposant de plus que $x \ll 10^{-1}$, on en déduit très simplement :

$$K_{RPP} = 10^{-10,8} \approx \frac{x^2}{0,1} \text{ c'est-à-dire : } x \approx 10^{-5,9} \text{ mol.L}^{-1}$$

On constate effectivement que $x \ll 10^{-1}$, ce qui valide notre deuxième hypothèse. Il reste à valider la première. La solution étant unique, si on en dispose avec cette valeur de x , toutes les hypothèses vont se vérifier. L'avancement de la RPS se calcule simplement, en déterminant $[M_2]$. Pour cela écrivons la définition de K_{d_2} :

$$K_{d_2} = \frac{[M_2].[L]}{[M_2L]} \approx \frac{[M_2].10^{-5,9}}{0,1} \text{ c'est-à-dire } [M_2] = 10^{-20,6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

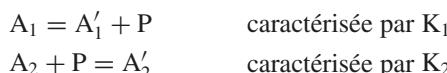
7.5.6

Mélange centre métallique/ligands, polycomplexation

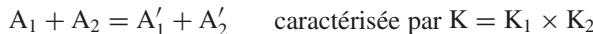
Ce cas est rencontré lorsqu'il est possible de fixer plusieurs ligands sur le centre métallique pour former ML , ML_2 , ML_3 , ..., ML_n et est traité dans le cadre de l'exercice d'application 7.6. Le complexe obtenu dépend alors du mélange initialement introduit.

7.6 Notion de réaction prépondérante généralisée

Soient les deux équilibres suivants, réalisés simultanément en solution :



Si $K_1 \ll K_2$ et que A_1 et A_2 sont introduits avec des concentrations du même ordre de grandeur, l'espèce P est plus fortement consommée que produite. On peut alors simplifier le traitement à l'aide d'une approximation pertinente qui consiste à écrire une équation bilan ne faisant plus intervenir P mais qui continue à décrire correctement l'état d'équilibre du système :



Cela revient à négliger $[P]$ devant les autres concentrations. Il faut vérifier cette approximation *a posteriori*. L'équation précédente est l'équation bilan de la réaction prépondérante généralisée.



Cette approximation est particulièrement efficace lorsque $K_1 \ll 1$ et $K_2 \gg 1$.

L'exemple suivant va nous permettre d'illustrer cette approximation : sachant que les ions Hg^{2+} forment avec NH_3 un complexe stable selon :



on constitue une solution de $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$ (diamminemercure (II)) à la concentration $C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Il est possible de calculer le taux de dissociation α du complexe (défini comme le rapport de l'avancement de la réaction et de la concentration initiale du complexe : $\alpha = \frac{x}{C}$) ainsi que les concentrations à l'équilibre des trois espèces impliquées dans la réaction par l'intermédiaire d'un tableau d'avancement en mol.L^{-1} . Le complexe étant en solution, l'équilibre de contrôle est :

$[Hg(NH_3)_2]^{2+}$	=	Hg^{2+}	+	$2NH_3$
e.i	C	0	0	
e.f	$C(1 - \alpha)$	$C\alpha$	$2C\alpha$	

La constante de cet équilibre est $K = \frac{1}{\beta_2} = 10^{-17,5}$. On trouve α , en résolvant l'équation suivante :

$$\frac{1}{\beta_2} = \frac{4C^3\alpha^3}{C(1 - \alpha)}$$

En supposant $\alpha \ll 1$ (la constante de dissociation est très faible), on a :

$$\frac{1}{\beta_2} \approx 4C^2\alpha^3$$

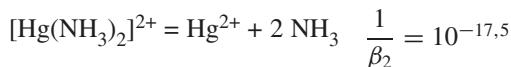
on trouve $\alpha = 10^{-5,17}$. La valeur obtenue justifie *a posteriori* l'hypothèse simplificatrice posée pour résoudre l'équation. On détermine donc facilement :

$$[[Hg(NH_3)_2]^{2+}] = 10^{-1,3} \text{ mol.L}^{-1}$$

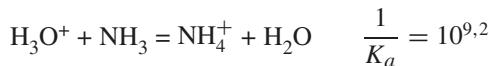
$$[Hg^{2+}] = 10^{-6,47} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[NH_3] = 10^{-6,17} \text{ mol.L}^{-1}$$

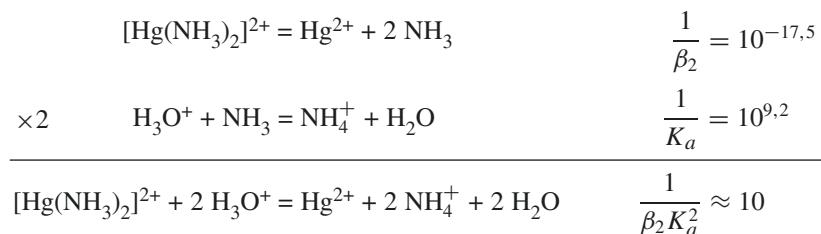
Le complexe étant constitué, l'équilibre de contrôle s'écrit :



On rajoute maintenant à cette solution, un acide fort (H_3O^+) dans l'eau. On comprend bien que l'espèce NH_3 ne peut pas être majoritaire puisqu'elle réagit totalement avec les ions oxonium selon :



Écrivons l'équation bilan de la réaction prépondérante généralisée en ne faisant pas apparaître NH_3 puis calculons sa constante d'équilibre :



On peut, par exemple, trouver la valeur du pH de la solution lorsque 80 % du complexe $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ aura disparu en écrivant un tableau d'avancement en mol.L^{-1} (le volume de la solution vaut 1L) :

	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	+	$2\text{H}_3\text{O}^+$	=	Hg^{2+}	+	2NH_4^+	+	$2\text{H}_2\text{O}$
e. i	C		a		0		0		-
e. f	$C(1 - \alpha')$		$h = a - 2C\alpha'$		$C\alpha'$		$2C\alpha'$		-

a est la quantité d'acide qu'il faut ajouter à 1L de solution pour provoquer cette décomposition du complexe à un taux de 80 % ($\alpha' = 0,8$).

$$K_{RPG} = \frac{4C^3 \alpha'^3}{C(1 + \alpha') \cdot h^2} \Rightarrow h = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ c'est-à-dire } pH = 1,30$$

On trouve alors facilement $a = h + 2C\alpha' = 0,13$ mol d'acide à rajouter dans 1 litre.



À ce pH , on a bien $[\text{NH}_3] \ll [\text{NH}_4^+]$

7.7 Titrage complexométrique (OPTION PC)

La partie qui suit ne prétend pas être exhaustive. Son seul but est de faire comprendre l'essentiel sur les dosages de complexation à partir du dosage d'une espèce centrale M par un ligand L. Les notions qui seront acquises en TP notamment (conduite du dosage, repérage expérimental du volume équivalent, etc.) ne seront pas détaillées dans la suite.

Ne pas confondre l'avancement de la réaction et le paramètre de titrage.

Au moyen d'une réaction rapide et quantitative, dosons $V_M = 10 \text{ mL}$ de M de concentration $c_M = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par L de concentration $c_L = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On formera un complexe ML caractérisé par $K_d = 10^{-10,8}$. Nous allons établir l'expression analytique de pL en fonction du paramètre de titrage ($x = \frac{V_L}{V_{eq}}$).

L'équation-bilan de la réaction de dosage s'écrit :



l'équivalence est atteinte lorsque :

$$c_L \cdot V_{eq} = c_M \cdot V_M \text{ fournissant } V_{eq} = 10 \text{ mL}$$

$$\text{On a également } c_L \cdot \frac{V_{eq}}{V_L} V_L = c_M \cdot V_M = c_L \cdot \frac{1}{x} V_L$$

$$\text{d'où } x \cdot c_M \cdot V_M = c_L V_L$$

- Lorsque $V_L = 0 \text{ mL}$

Il n'y a pas de L dans la solution et par conséquent : pL n'est pas défini.

- Lorsque $0 < V_L < V_{eq}$

La solution contient un mélange de M (non encore dosé) et de ML (déjà formé grâce au L introduit) :

$$pL = pK_d + \log \frac{[\text{M}]}{[\text{ML}]}$$

La quantité de complexe formé est égale à la quantité de L versé, d'où

$$[\text{ML}] = \frac{c_L V_L}{V_M + V_L} = \frac{x \cdot c_M V_M}{V_M + V_L}$$

de même, on trouve facilement :

$$[\text{M}] = \frac{c_M V_M - c_L V_L}{V_M + V_L} = \frac{c_M \cdot V_M - x \cdot c_M V_M}{V_M + V_L} = \frac{c_M V_M (1 - x)}{V_M + V_L}$$

d'où enfin :

$$pL = pK_d + \log \frac{(1 - x)}{x}$$

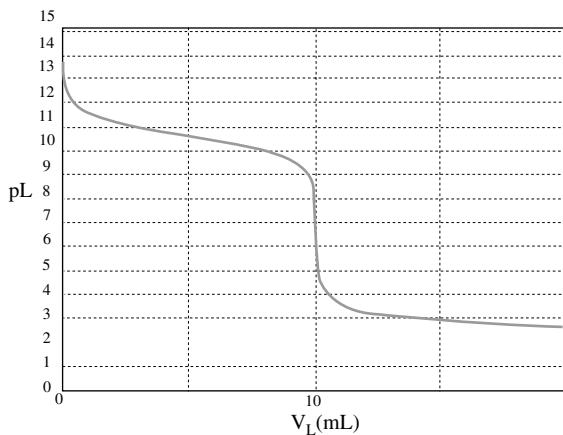
- Lorsque $V_L > V_{eq}$

$$[\text{L}] = \frac{c_L V_L - c_L V_{eq}}{V_M + V_L} = \frac{c_M V_M (x - 1)}{V_M + V_L}$$

d'où finalement

$$pL = -\log \frac{c_M V_M}{V_M + V_L} - \log (x - 1)$$

La représentation graphique de pL en fonction de la chute de burette (V_L) qui est proportionnelle à x est donnée par la figure suivante :



Cette courbe est tout à fait analogue à celle de l'évolution du pH lors du dosage d'une base faible par un acide fort. Il faut remarquer qu'à la demi-équivalence ($V_L = 5 \text{ mL}$) nous avons $pL = pK_d$ à condition que la réaction de dissociation du complexe ($\text{ML} = \text{M} + \text{L}$) puisse être négligée devant l'avancement de la réaction de dosage, tout comme on aurait $pH = pK_a$ à la demi-équivalence du dosage d'une base faible (d'un acide faible) par un acide fort (par une base forte) à condition que l'on puisse négliger la réaction de l'acide faible ou de la base faible avec l'eau.

Synthèse

Savoirs

- Connaître la constitution d'un complexe
- Les relations qui lient K_f , K_d et β_i
- Les analogies avec les grandeurs du chapitre précédent
- Connaître tous les différents cas traités dans ce chapitre

Savoir-faire

- Calculer une constante d'équilibre de complexation
- Appliquer la méthode de la réaction prépondérante pour déterminer l'état d'équilibre
- Appliquer la méthode de la réaction prépondérante généralisée pour déterminer l'état d'équilibre.
- Établir l'expression analytique de l'évolution d'un pL en fonction de la chute de burette au cours d'un dosage

Mots-clés

- Centre métallique, ligand
- Constante globale de formation, constante successive de formation, de dissociation
- Analogie acido-basique
- pL , pK_d , couple ($\text{L}/\text{H}_2\text{O}$)
- Complexe amphotère
- Réaction prépondérante
- Dosage par complexation

Tests de connaissances

7.1 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Un complexe est formé d'un centre métallique lié à un(des) ligand(s).
- b. Différents complexes peuvent s'échanger leur centre métallique.
- c. Différents complexes ne peuvent pas s'échanger leur(s) ligand(s).
- d. La constante globale de formation est égale à la somme des différentes constantes successives de formation.
- e. La relation suivante est vraie : $\log K_f = pK_d$.

7.2 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Dans l'analogie avec l'acido-basité, pK_a correspond à pK_d .
- b. L'analogue acido-basique d'un complexe très stable est un acide très faible.
- c. Pour classer entre eux différents donneurs d'une même particule, on utilise une échelle graduée en pK_d .
- d. Sur cette échelle, on place au-dessus, les donneurs de particule classés par force croissante de gauche à droite.
- e. La limite supérieure des pK_d dans l'eau à 25 °C est 14.

7.3 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. L'analogue du pH est le pL .
- b. Pour un complexe ML de concentration c dans l'eau, on a toujours : $pL = \frac{1}{2}(pK_d + pc)$.
- c. Un complexe amphotère dans l'eau conduit à : $pL = \frac{1}{2}(pK_{d_1} + pK_{d_2})$.

- d. Pour un mélange d'un complexe et de son centre métallique conjugué dans l'eau, on a : $pL = pK_d + \log \frac{[L]}{[ML]}$.

- e. Pour effectuer un dosage par complexation, la réaction doit être un équilibre de contrôle.

7.4 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Pour un dosage par complexation, la réaction du dosage doit être rapide.
- b. Pour un tel dosage, le paramètre de titrage est donné par : $x = \frac{V_L}{V_{eq}}$.
- c. Pour un dosage de M par L, la relation suivante est vraie : $x c_M V_M = c_L V_L$.
- d. Lors d'un dosage par complexation, l'allure de pL en fonction de la chute de burette est une sigmoïde.
- e. À la demi-équivalence d'un tel dosage, on a toujours $pL = pK_d$.

7.5 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. L'analogue du pH est le pM .
- b. Les ligands sont toujours neutres ou chargés négativement.
- c. Une constante successive de formation est l'opposé d'une constante successive de dissociation.
- d. L'équilibre de complexation peut être sensible au pH.
- e. Un complexe ne peut pas être chargé négativement.

Exercices d'application

7.6 (D'après CCP)

Une solution de volume 1L contient 0,10 mol de cyanure de potassium et 0,10 mol de chlorure mercurique. Les ions mercuriques Hg^{2+} peuvent donner des complexes avec le ligand CN^- jusqu'à la coordinence 4. On donne les $K_f = 10^{18}; 10^{16.7}; 10^{3.8}; 10^3$ respectivement. Déterminer l'état d'équilibre de cette solution.

7.7 Un complexe du fer

Les ions Fe^{2+} peuvent donner un complexe avec les ions cyanure CN^- selon la réaction d'équation :



On étudie un litre d'une solution S contenant des ions $[Fe(CN)_6]^{4-}$ à la concentration apportée $c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Nommer le complexe $[Fe(CN)_6]^{4-}$.
2. On note α le coefficient de dissociation du complexe. Déterminer une relation entre α , β_6 et c . On néglige dans cette question les propriétés acido-basiques des ions cyanures.
3. Calculer α et les concentrations de tous les ions en solution. On négligera les propriétés acido-basiques des ions cyanures.

4. On ajoute à la solution S un volume égal d'une solution contenant des ions Fe^{2+} à la concentration c_1 . Quelle doit être la valeur de c_1 pour avoir $\alpha = 3 \cdot 10^{-3}$? On négligera les propriétés acido-basiques des ions cyanures.
5. On ajoute à la solution S, sans variation de volume, une quantité n (en mole) d'acide fort. Calculer n pour que le complexe soit dissocié à 50 %. On ne néglige plus les propriétés acido-basiques de l'ion CN^- .
6. En déduire la concentration de tous les ions en solution et le pH.

Données thermodynamiques :

$$\beta_6 = 10^{24}, pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,2.$$

7.8 L'ion argent en milieu complexant – partie 1

Soit une solution contenant $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ion Ag^+ et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ion ammonium (NH_4^+).

1. Identifier la particule échangée.
2. Établir un diagramme gradué en pK , classant toutes les espèces « donneur/accepteur ».

3. Moyennant quelques approximations que l'on précisera, donner le pH de la solution et la concentration de toutes les espèces en solution.

Données thermodynamiques :

$$\log(\beta_1) = 3,5 ; pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2.$$

7.9 L'ion argent en milieu complexant – partie 2

Soit une solution contenant $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ion Ag^+ et 2 mol.L^{-1} d'ion ammonium (NH_4^+).

1. Identifier la particule échangée.
2. Établir un diagramme gradué en pK , classant toutes les espèces « donneur/accepteur ».
3. Déterminer le pH et les concentrations de toutes les espèces en solution.
4. Comparer la force de l'acide NH_4^+ en milieu complexant et non complexant.

Données thermodynamiques :

$$\log(\beta_1) = 3,5 ; \log(\beta_2) = 7,2.$$

Exercices d'approfondissement

- 7.10 Dosage acido-basique / dosage par complexation**
 Comparer le dosage d'un volume V_0 d'une espèce (base ou espèce centrale d'un complexe) de concentration C_0 par un volume V espèce titrante (acide fort ou ligand respectivement) de concentration C . Lors du dosage, une dilution a lieu, on notera C'_0 la nouvelle concentration correspondant à un ajout du volume V de l'espèce titrante, c'est-à-dire :

$$C'_0 = \frac{C_0 \cdot V_0}{V_0 + V}$$

Dans les deux cas que nous allons examiner, il y a deux réactions successives et deux volumes équivalents V_{eq1} , V_{eq2} . On suppose que les approximations usuelles sont vérifiées. Pour simplifier l'écriture, on note H^+ pour H_3O^+ et on pose :

- $pK_a(\text{AH}_2/\text{AH}^-) = pK_{a1}$
- $pK_a(\text{AH}^-/\text{A}^{2-}) = pK_{a2}$
- $pK_d(\text{ML}/\text{M}) = pK_{d1}$
- $pK_d(\text{ML}_2/\text{ML}) = pK_{d2}$

7.11 Étude de l'acide borique (D'après ENSTIM)

L'acide borique est communément utilisé comme antiséptique dans les cas de blessures superficielles ou de brûlures au premier degré. C'est également le constituant principal

des solutions de rinçage pour les yeux. Pour l'espèce humaine, cet acide possède une toxicité faible : la dose létale se situe entre 15 et 20 g pour un adulte et entre 3 et 6 g pour un enfant. Mais il est souvent utilisé dans la lutte contre les fourmis pharaons dans la mesure où, altérant gravement l'exosquelette des insectes, il conduit rapidement à leur mort. Nous allons étudier quelques propriétés de cette molécule.

L'acide borique H_3BO_3 est, au sens de Brönsted, un triacide de pK_a respectifs 9,2 ; 12,7 et 13,8. Dans ce problème, seule la première acidité de l'acide borique sera considérée. Cet acide largue un ion oxonium en captant un ion hydroxyde selon l'équation de réaction suivante :



Par souci de simplification, le couple acido-basique incriminé sera noté HB/B^- et on pourra donc simplifier l'équation précédente comme suit :

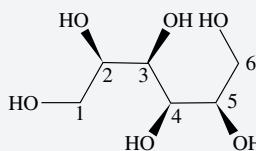


D'autre part, l'ion ammonium NH_4^+ est un monoacide de $pK_a = 9,3$ qui appartient au couple acido-basique $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. On dispose d'une solution aqueuse de 10 mL contenant de l'acide borique à une concentration de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et l'ion ammonium à une concentration de

0,05 mol.L⁻¹. On dose ce mélange par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) à 1 mol.L⁻¹.

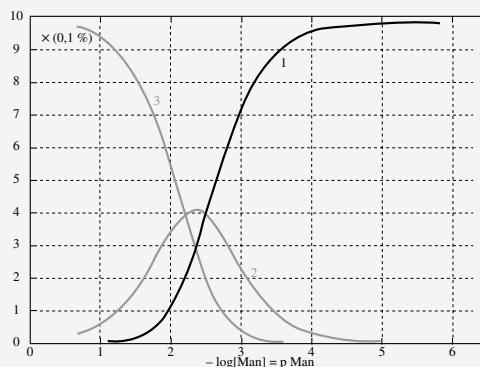
1. Écrire les équations des deux réactions de dosage.
2. Calculer la valeur numérique de leur constante de réaction.
3. Les deux réactions sont-elles successives ou simultanées ? Pourquoi ?
4. Pour quel(s) volume(s) de soude versée devrait-on, *a priori*, observer un(des) saut(s) de pH ?
5. Tracer l'allure de la courbe $pH = f(V)$ de ce dosage où V représente le volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé (chute de burette).
6. Peut-on accéder à la concentration de chacun des deux acides par l'intermédiaire de ce dosage ? Justifier votre réponse.
7. Quelles électrodes utiliseriez-vous pour suivre ce titrage par pH-métrie ? Préciser leurs rôles respectifs.
8. Quelles précautions doit-on prendre avant d'utiliser un pH-mètre ? Pourquoi ?

Il est possible d'augmenter la sensibilité du dosage précédent en utilisant un complexant de l'ion borate : le mannitol (symbolisé « Man » par souci de simplification). Celui-ci est un hexaalcool sans activité acido-basique dont la représentation topologique figure ci-dessous :



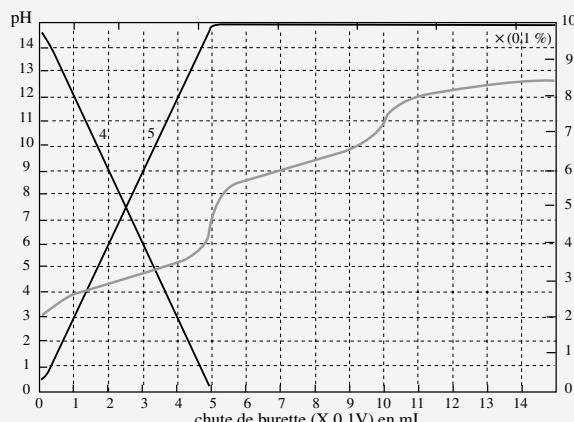
9. Justifier que le mannitol possède des propriétés complexes.

Le diagramme suivant simule l'ajout de mannitol (Man) 1 mol.L⁻¹ à une solution d'acide borique à 0,05 mol.L⁻¹. Il se forme deux complexes : $[B(Man)_1]^-$ et $[B(Man)_2]^-$ caractérisés par leurs constantes de formation K_{f_1} et K_{f_2} . Le diagramme suivant donne l'évolution des pourcentages de B^- , $[B(Man)_1]^-$ et $[B(Man)_2]^-$ en fonction de $-\log[Man] = pMan$.



10. Attribuer chaque courbe à chaque espèce en solution.
11. Écrire l'équation de formation successive des deux complexes permettant de définir K_{f_1} et K_{f_2} .
12. Déterminer, à l'aide du graphe précédent, les constantes successives de formation des deux complexes K_{f_1} et K_{f_2} . Expliquer.
13. Écrire l'équation de formation globale des deux complexes permettant de définir β_1 et β_2 .
14. Calculer les constantes globales de formation des deux complexes β_1 et β_2 .
15. Quel est le complexe le plus stable en présence d'un excès de mannitol ?

On choisit maintenant de doser par la soude 0,1 mol.L⁻¹, 10 mL d'une solution contenant de l'acide borique à $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, l'ion ammonium NH₄⁺ à $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et 1,0 mol.L⁻¹ de mannitol (cette espèce est donc en excès). Son existence ne perturbe pas le couple NH₄⁺/NH₃ mais modifie le comportement acido-basique du couple HB/B⁻. Le diagramme suivant représente la simulation du dosage de cette solution par 1,5 ml de soude à 0,1 mol.L⁻¹ et l'évolution des pourcentages des espèces contenant l'atome de bore en fonction de la chute de burette.

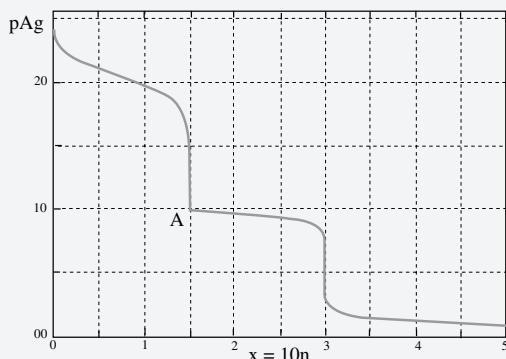


16. Attribuer chaque courbe à chaque espèce en solution.
17. Utiliser le diagramme ci-dessus pour déterminer le pK_a apparent du premier couple dosé. De quel couple acido-basique s'agit-il ?
18. Écrire les équations des réactions acido-basiques se déroulant au cours du dosage.
19. Calculer la constante de réaction de chacune de ces réactions. Les deux dosages sont-ils simultanés ou successifs ?
20. À quelle fin de réaction de dosage correspond le deuxième saut de pH ?

21. Comment a été modifié le comportement du couple HB/B⁻ par la présence de mannitol en excès ?
22. Expliquer en quelques lignes la différence fondamentale entre les deux dosages ?

7.12 Dosage complexométrique (*D'après CCP*)

On dose 10 mL d'une solution de cyanure de potassium (KCN) de concentration 0,30 mol.L⁻¹ par une solution de nitrate d'argent (AgNO₃) concentrée de façon à pouvoir, dans toute la suite du problème, négliger la dilution au cours du dosage. On pose $x = 10n$ et n est le nombre de mole par litre de la solution de nitrate d'argent utilisée. Le schéma ci-dessous représente l'évolution de pAg en fonction de x :



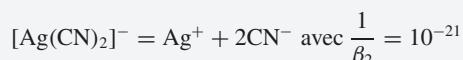
- Quelle est la particule échangée au cours de ce dosage ?
- Classer alors les couples « donneur/accepteur » sur une échelle graduée en pK .
- En déduire la réaction ayant lieu jusqu'au point A. Donner sa constante de réaction. Conclure.
- Que se passe-t-il au point A ?
- En déduire la réaction se déroulant à partir du point A. Donner sa constante d'équilibre. Conclure.
- Les réactions sont-elles successives ou simultanées ? Pourquoi ?

On souhaite maintenant établir l'expression analytique de pAg en fonction de x . Pour cela, on distingue plusieurs domaines : $x = 0$, $x \in]0; \frac{3}{2}[$; $x \in]\frac{3}{2}; 3[$, $x = 3$, $x > 3$.

- Pour $x = 0$: il n'y a pas d'ion argent dans le réacteur du dosage et par conséquent pAg n'est pas défini. Vers quelle valeur tend pAg ?
- Pour $x \in]0; \frac{3}{2}[$: établir l'expression analytique de pAg en fonction de x . Montrer qu'il se met sous la forme $pAg = \alpha + \log \frac{(\gamma - \delta x)^2}{x}$ sachant que $(\alpha, \gamma, \delta) \in \mathbb{R}^3$.
- Pour $x \in]\frac{3}{2}; 3[$: établir l'expression analytique de pAg en fonction de x . Montrer qu'il se met sous la forme $pAg = \alpha' + \log(\gamma - x)$ sachant que $(\alpha', \gamma) \in \mathbb{R}^2$.

- Pour $x = 3$: montrer que $pAg = \alpha''$.

- Pour $x > 3$, établir l'expression analytique de pAg en fonction de x . Montrer qu'il se met sous la forme $pAg = \alpha''' - \log(x - \gamma)$ sachant que $(\alpha''', \gamma) \in \mathbb{R}^2$.
- Établir analytiquement les coordonnées du point A. On donne :

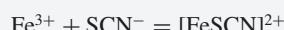


On effectue maintenant le dosage du nitrate d'argent 0,10 mol.L⁻¹ par une solution de cyanure de potassium suffisamment concentrée pour négliger la dilution.

- Quelles sont les réactions qui ont lieu au cours du dosage ? Donner les constantes de réaction.
- Donner l'allure de l'évolution de pAg en fonction de x ($x = 10n$, n est le nombre de mole de cyanure ajouté par litre de solution initiale).

7.13 Détermination d'une constante de complexation (*D'après ENSTIM*)

Les ions Fe³⁺ donnent, en solution aqueuse, avec les ions thiocyanate SCN⁻ une série de complexes dont le premier [FeSCN]²⁺ est beaucoup plus stable que les suivants. Il est de couleur rouge sang et constitue un test caractéristique des ions Fe³⁺ selon :



que l'on écrira pour simplifier :



On se propose d'étudier le principe de détermination de la constante de formation (K_1 ou β_1) de ce complexe par spectrophotométrie à 480 nm, son coefficient d'extinction molaire est ϵ .

- Donner la définition de l'absorbance.
- Comment déterminer la longueur d'onde de travail ?
- Pourquoi faut-il déterminer celle-ci ?

Dans une série de bechers de 100 mL numérotés de $i = 0$ à 4, on introduit 5,00 mL d'une solution de nitrate de Fer(III), $(20 - i)$ mL d'une solution d'acide perchlorique et, juste avant la mesure, i mL d'une solution de thiocyanate de potassium. On mesure alors l'absorbance à 480 nm des solutions contenues dans les bechers 1 à 4 en prenant comme référence celle contenue dans le becher 0. Puis on refait une deuxième série de mesures mais on introduit 1,00 mL de nitrate de Fer(III), $(24 - i)$ mL d'acide perchlorique et i mL de thiocyanate. Dans tous les cas, les ions Fe³⁺ sont introduits en excès pour faciliter les calculs.

- Chaque becher contient le même volume total de solution et les cuves sont de côté ℓ .
4. Quel est l'intérêt de prendre la solution du becher 0 comme référence ?
 5. Comment s'écrit simplement la loi de Beer-Lambert dans notre cas ?

Pour les deux séries de mesure, on obtient les résultats suivants (v_{SCN^-} est le volume de thiocyanate versé et A_i les absorbances des expériences i) :

v_{SCN^-}	A_1	A_2
0	0	0
1	0,3	0,23
2	0,6	0,46
3	0,9	0,69
4	1,2	0,92

6. En observant les résultats ci-dessus, que peut-on conclure ?
7. Exprimer la constante de formation β en fonction de A (l'absorbance), ϵ , ℓ , $[M]$, $[L]_0$ (concentration initiale en L). On pourra poser $A = K[L]_0$ (K est une constante de proportionnalité).
8. Montrer que ce résultat est compatible avec une stœchiométrie 1-1 du complexe.
9. Les indices 1 et 2 se rapportant aux séries d'expériences 1 et 2, établir que pour un volume de thiocyanate versé donné, on a :

$$\beta = \frac{\frac{1}{[M]_2} - \left(\frac{A_1}{A_2} \right)}{\left(\frac{A_1}{A_2} - 1 \right)}$$

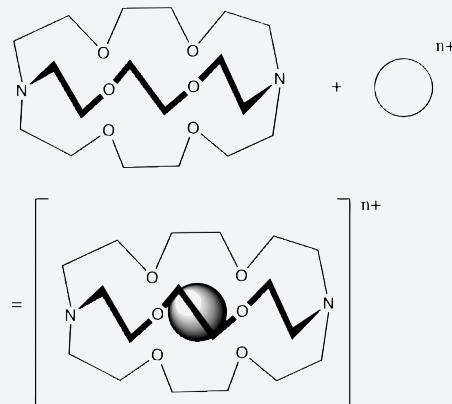
10. En calculant la valeur de β ($\beta \approx 10^{2,5}$), on s'aperçoit que le complexe n'est pas très stable. Comment aurait-on pu s'en douter sans faire le calcul ?

7.14 Détermination d'une constante de complexation d'un cryptant (D'après ENS)

Certaines molécules permettent des interactions hautement sélectives en raison de leur structure très spécifique. Parmi ces molécules on trouve des complexants macrocycliques de type cryptand dont un représentant figure ci-dessous (4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diaza-bicyclo[8.8.8]hexacosane) :



Pour simplifier, nous symboliserons cette espèce par L. Sa particularité est de conduire à des complexes très stables selon (M^{n+} est un ion métallique) :



On schématisera cette interaction par :



Dans 1 litre d'eau, on ajoute $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol du ligand L, $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide chlorhydrique et $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'une base forte ($(Et)_4 N^+, HO^-$).

1. Expliquer pourquoi le ligand L est basique au sens de Brönsted.
2. Expliquer pourquoi le ligand L est basique au sens de Lewis.
3. Déterminer le pH de cette solution.
On ajoute à la solution précédente un excès de chlorure de potassium ($1,0 \cdot 10^{-1}$ mol) : la formation du complexe KL^+ est alors très favorisée. On constate que le pH se stabilise à la valeur 6,24.
4. Tracer un diagramme de prédominance en fonction du pH. Quelle sera l'espèce acido-basique prédominante à ce pH en fin de réaction ?
5. Écrire l'équation de la réaction prépondérante en expliquant les approximations effectuées.
6. Écrire alors une relation simple entre $[H_2L^{2+}]$ et $[KL^+]$.
7. Soit la constante de formation du complexe KL^+ . Écrire son expression.
8. Exprimer $[L]$ en fonction de $[H_2L^{2+}]$.
9. Déduire la valeur de β des questions précédentes.
On donne : $pK_{a_1}(H_2L^{2+}/HL^+) = 7,28$ et $pK_{a_2}(HL^+ = L) = 9,60$.

7.1

Bonnes réponses : **a., b. et e.**

7.2

Bonnes réponses : **a., b. et c.**

d. Ils sont classés par force croissante de droite à gauche.

7.3

Bonnes réponses : **a. et c.**

b. La formule est applicable tant que le complexe est très peu dissocié dans l'eau (ce qui est presque toujours le cas).

c. La formule est applicable lorsque le complexe est stable (peu dissocié) dans l'eau.

d. Pour un mélange d'un complexe et de son centre métallique conjugué dans l'eau, on a : $pL = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]}$ ou bien $pM = pK_d + \log \frac{[L]}{[ML]}$.

e. La réaction doit être quantitative et, si possible (mais pas obligatoirement), rapide.

7.4

Bonnes réponses : **a., b. c. et d.**

a. La réaction doit être quantitative et rapide.

e. Pour que la relation soit vraie, encore faut-il que le complexe soit stable (peu dissocié) dans l'eau. C'est pratiquement toujours le cas.

7.5

Bonnes réponses : **a., b. et d.**

d. Il faut que, par exemple (c'est le cas le plus fréquent), que le ligand ait des propriétés acido-basiques au sens de Lewis.

e. Voir le paragraphe 7.1.1.

7.6

Pour simplifier au maximum les notations et ainsi nous intéresser à la méthodologie plutôt qu'à l'écriture, posons :



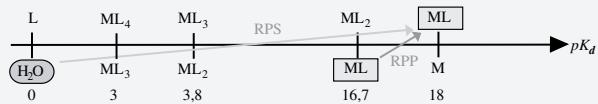
Dans ce problème, les espèces mises en solution sont M et L et les différents complexes s'échangent la particule L. Dessinons ci-dessous le diagramme permettant de rassembler les espèces présentes en solution puis classer les couples donneur/accepteur :



La réaction quantitative qui apparaît s'écrit :



M et L réagissent pour former 0,10 mol de ML. Il s'ensuit un nouveau classement des espèces présentes en quantité notable dans la solution équivalente :



En négligeant l'avancement de la réaction prépondérante secondaire (RPS) :



devant la réaction prépondérante principale (RPP) :



Construisons un tableau d'avancement :

	2ML	=	ML ₂	+	M
e. i	10^{-1}		0		0 mol.L^{-1}
e. f	$10^{-1} - 2x$		x		$x \text{ mol.L}^{-1}$

On voit que (si la RPS n'a pas d'influence notable) $[\text{ML}_2] = [\text{M}]$. Comme :

$$K_{d_1} = \frac{[\text{M}][\text{L}]}{[\text{ML}]}$$

$$K_{d_2} = \frac{[\text{ML}][\text{L}]}{[\text{ML}_2]}$$

on a

$$K_{d_1} \cdot K_{d_2} = [\text{L}]^2 \text{ et } pL = \frac{1}{2}(pK_{d_1} + pK_{d_2}).$$

Dans notre cas, $pL = 17,35$ c'est-à-dire $[\text{L}] = 4,47 \cdot 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette dernière valeur est aussi l'avancement de la RPS que nous allons comparer à celui de la RPP en calculant x :

$$K_{RPP} = 10^{-1,3} = \frac{x^2}{(10^{-1} - 2x)^2}$$

fournissant $x = 1,55 \cdot 10^{-2} = 10^{-1,81} \text{ mol.L}^{-1}$.

 Au vu de la valeur de la constante d'équilibre, on ne pouvait pas *a priori* négliger x devant 10^{-1} .

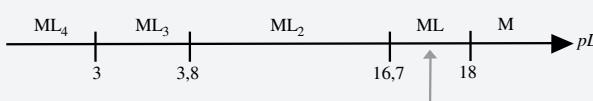
On constate bien que $[\text{L}] \ll x$. On a donc $[\text{ML}_2] = [\text{M}] = x = 10^{-1,81} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour disposer de la concentration des autres complexes, il suffit d'utiliser les définitions des constantes d'équilibre dans la mesure où l'état d'équilibre est correctement décrit par la RPP que nous venons d'étudier.

$$K_{f_3}[\text{ML}_2][\text{L}] = [\text{ML}_3] = 4,37 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_{f_4}[\text{ML}_3][\text{L}] = [\text{ML}_4] = 1,95 \cdot 10^{-30} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ces dernières concentrations sont négligeables devant les autres ! La valeur de pL permet de visualiser sur le diagramme de prédominance que l'on est bien dans la zone de ML et que les autres complexes du mercure sont en quantités négligeables devant celle de ML.

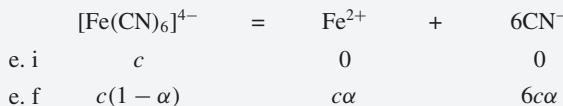


7.7

Un complexe du fer

1. Il s'agit de l'ion complexe hexacyanoferrate(II).

2. Écrivons l'équation de la dissociation du complexe :



Lorsque l'équilibre est établi, on peut écrire :

$$\beta_6 = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}{[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{CN}^-]^6} = \frac{c(1-\alpha)}{6^6 \cdot (c\alpha)^7}$$

3. En supposant le complexe très stable, on pourra négliger α devant 1. Le calcul donne : $\alpha \approx 2,3 \cdot 10^{-3}$. L'hypothèse est donc vérifiée et on obtient facilement :

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \approx 2,10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] \approx 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

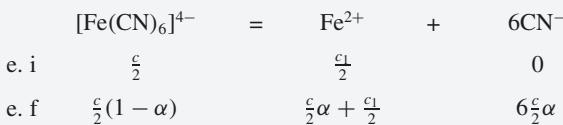
$$[\text{CN}^-] \approx 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

4. Avant l'équilibre, voici les concentrations en présence :

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{c_1}{2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ne pas oublier la dilution!

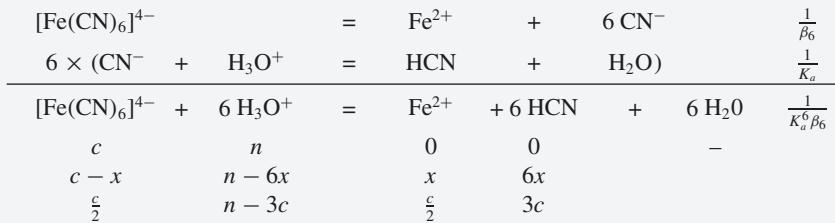


On trouve finalement $c_1 = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

5. L'acide fort réagit quantitativement avec les ions cyanures. Il faut donc écrire l'équation de la réaction prépondérante quantitative dite généralisée dans laquelle les ions CN^- ne figurent pas puisque quantitativement consommés mais peu produits (voir ci-dessous).

Si on veut dissocier la moitié du complexe, il faut que $x = \frac{c}{2}$.

À ce moment-là, on aura consommé tout l'acide fort donc $n = 3c$. On a alors :



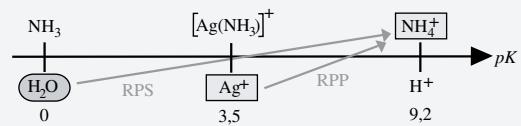
$$\begin{aligned} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} &= 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Fe}^{2+}] &= 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{HCN}] &= 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Par β_6 et K_a , on a : $[\text{CN}^-] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $pH = 6,4$. On vérifie bien que la concentration des ions cyanure est négligeable devant les autres.

7.8

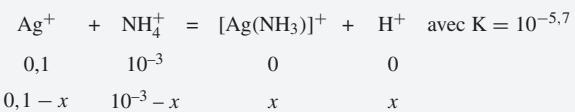
L'ion argent en milieu complexant – partie 1

La particule échangée (celle qui n'est pas libre en solution aqueuse) est NH_3 et on peut construire le classement suivant des couples « donneur/accepteur » d'ammoniac :



On ne peut pas construire un diagramme en pK_d ou en pK_q car toutes les réactions ne sont pas de même nature.

En ne fournissant que la valeur de β_1 , l'énoncé suggère implicitement que le seul complexe à considérer est l'ion ammonium argent (I) : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$. Apparaît immédiatement un équilibre de contrôle qui conduit à la description de l'état final de cette solution. Il s'écrit :



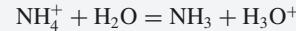
Écrivons l'expression de la constante d'équilibre :

$$\begin{aligned} K &= 10^{-5,7} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+[\text{H}^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_4^+]} \\ &= \frac{x^2}{(0,1-x)(10^{-3}-x)} \end{aligned}$$

En négligeant x devant 0,1 et 10^{-3}

$$K = 10^{-5,7} \approx \frac{x^2}{10^{-4}}$$

On trouve $x = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (l'hypothèse est vérifiée puisque $x \ll 10^{-3}$ et bien entendu $x \ll 10^{-1}$) et donc $pH = 4,85$. Il faut aussi vérifier que la RPS :



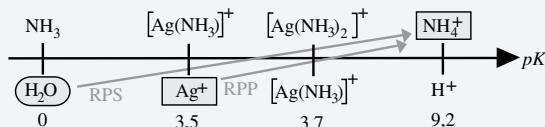
avance peu, c'est-à-dire que $[\text{NH}_3]$ est négligeable devant les autres concentrations. En utilisant l'expression du K_a on trouve

$[\text{NH}_3] = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. On aurait pu se contenter de remarquer qu'au vu de la valeur du pH, on se trouve dans la zone de prédominance de NH_4^+ .

7.9

L'ion argent en milieu complexant – partie 2

La particule échangée (celle qui n'est pas libre en solution aqueuse) est NH_3 et on peut construire le classement suivant des couples « donneur/accepteur » d'ammoniac :



On ne peut pas construire un diagramme en pK_a ou en pK_d car toutes les réactions ne sont pas de même nature.

En fournissant les valeurs de β_1 et β_2 , l'énoncé suggère implicitement que les complexes à considérer sont les ions $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Considérons que seul l'équilibre de contrôle suivant conduit à la description de l'état final de cette solution. Il s'écrit :

7.10 Dosage acido-basique / dosage par complexation

Les expressions utilisées ont été établies dans les chapitres 6 et 7.

Échange de proton (dosage acido-basique)

On dose une dibase, A^{2-} par un acide fort pour aller jusqu'à AH_2

$$0 < V < V_{eq1}$$

$\text{A}^{2-} + \text{H}^+ = \text{HA}^-$ avec $K = \frac{1}{K_{a2}}$: la réaction est quantitative (c'est un dosage)

$$V = \frac{V_{eq1}}{2} \quad (\text{première demi-équivalence}). \quad \text{La solution équivalente est :}$$

A^{2-} et HA^- à la même concentration C'_0 .

Écriture de la RP dans la solution équivalente : c'est l'équilibre de contrôle



Les concentrations sont inchangées. On trouve : $pH = pK_{a2}$

$$V = V_{eq1} \quad (\text{première équivalence}). \quad \text{La solution équivalente est :}$$

HA^- (**ampholyte**) à la concentration C'_0

Écriture de la RP dans la solution équivalente : c'est l'équilibre de contrôle



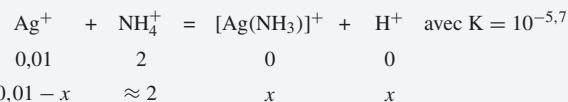
On constate que $[\text{HA}^-] \approx C'_0$

et $[\text{A}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}] \ll C'_0 \Rightarrow K_{a1} \times K_{a2} = [\text{H}^+]^2$

donc $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$

$$V_{eq1} < V < V_{eq2}$$

$\text{HA}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{A}$ avec $K = \frac{1}{K_{a1}}$: la réaction est quantitative



Écrivons l'expression de la constante d'équilibre :

$$K = 10^{-5,7} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+[\text{H}^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{(2)(10^{-2} - x)}$$

En négligeant x devant 10^{-2} :

$$K = 10^{-5,7} \approx \frac{x^2}{2 \cdot 10^{-2}}$$

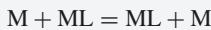
On trouve $x = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et donc $pH = 3,70$. La même vérification qu'à l'exercice précédent s'impose. En utilisant l'expression du K_a on trouve $[\text{NH}_3] = 6,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (négligeable devant $[\text{NH}_4^+]$). À partir de K_{d2} on trouve $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, donc $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ est ultra-majoritaire devant $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. On remarque aussi que NH_4^+ est un acide plus fort par complexation que seul en solution où il donnerait un $pH = \frac{1}{2}(pKa + pC) = \frac{1}{2}(9,2 - \log 2) = 4,45$.

Échange de ligand (dosage par complexation)

On dose M par L pour aller jusqu'à ML_2

$\text{M} + \text{L} = \text{ML}$ avec $K = \frac{1}{K_{d1}}$: la réaction est quantitative (c'est un dosage)

M et ML à la même concentration C'_0 .



Les concentrations sont inchangées. On trouve : $pL = pK_{d1}$

ML (**ampholyte**) à la concentration C'_0



On constate que $[\text{ML}] \approx C'_0$

et $[\text{M}] = \text{ML}_2 \ll C'_0 \Rightarrow K_{d1} \times K_{d2} = [L]^2$

donc $pL = \frac{1}{2}(pK_{d1} + pK_{d2})$

$\text{ML} + \text{L} = \text{ML}_2$ avec $K = \frac{1}{K_{d2}}$: la réaction est quantitative

Échange de proton (dosage acido-basique)

$$V = \frac{V_{eq_1} + V_{eq_2}}{2} \text{ (2e demi équivalence). La solution équivalente est :}$$

HA⁻ et H₂A à la nouvelle concentration C'₀

Écriture de la RP dans la solution équivalente : c'est l'équilibre de contrôle

HA⁻ + H₂A = HA⁻ + H₂A laisse les concentrations inchangées : pH = pK_{a1}

$$V = V_{eq_2} \text{ (2e équivalence). La solution équivalente est :}$$

H₂A à la nouvelle concentration C'₀

Écriture de la RP dans la solution équivalente : c'est l'équilibre de contrôle

H₂A = HA⁻ + H⁺ qui avance très peu donc [H₂A] ≈ C'₀ et [HA⁻] = [H⁺] ≪ C'₀ par conséquent pH = $\frac{1}{2}(pK_{a1} + pC'_0)$ ML et ML₂ à la nouvelle concentration C'₀ML + ML₂ = ML + ML₂ laisse les concentrations inchangées : pL = pK_{d2}ML₂ à la nouvelle concentration C'₀ML₂ = ML + L qui avance très peu donc [ML₂] ≈ C'₀ et [ML] = [L] ≪ C'₀ par conséquent pH = $\frac{1}{2}(pK_{d2} + pC'_0)$ **7.11****Étude de l'acide borique**

2. Les constantes d'équilibre des réactions quantitatives se calculent comme dans le cours. D'où :

$$K_1 = 10^{14-9,2} = 10^{4,8} \quad K_2 = 10^{14-9,3} = 10^{4,7}$$

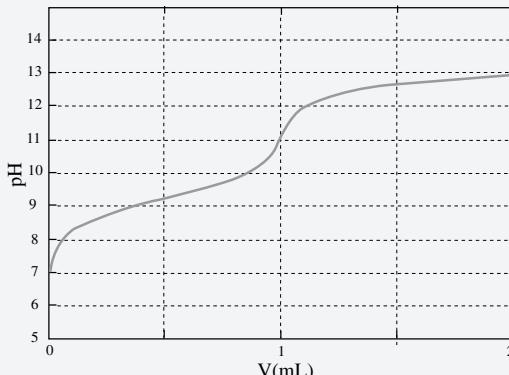
3. Au vu des valeurs des pK_a et de l'égalité des concentrations des acides, on peut affirmer que ces acides sont dosés simultanément : les deux réactions auront un avancement presque identique.

4. À l'équivalence, on a :

$$V_{\text{acide}} \times C_{(H_3BO_3+NH_4^+)} = C_{OH^-} \times V_{OH^-}$$

On s'attend donc à un saut de pH pour 1 mL de soude versé.

5. L'allure de la courbe pH = f(V) de ce dosage figure ci-dessous :



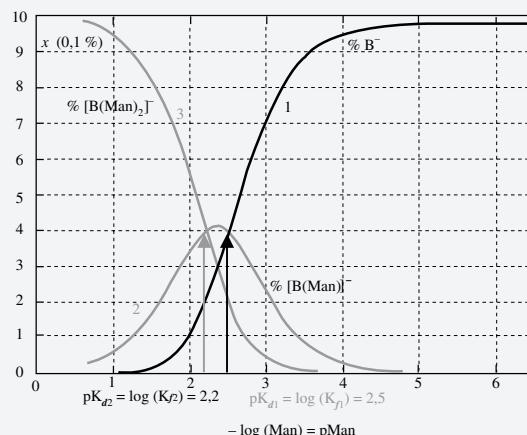
6. Les deux acides étant dosés simultanément, on ne peut accéder qu'à la somme des concentrations des deux acides par l'intermédiaire de ce dosage.

7. On utilise une électrode de mesure (électrode de verre) dont on mesure le potentiel par rapport à une électrode de référence (par exemple, l'électrode au calomel saturée). Le pH-mètre mesure une différence de potentiel reliée à la concentration en H₃O⁺ qu'un logiciel transforme en pH.

8. Il faut toujours étalonner le pH-mètre de façon à ce que la différence de potentiel mesurée soit correctement traduite en pH.

9. Chaque atome d'oxygène possède 2 doublets non liants. L'un de ces deux doublets peut se lier à des espèces déficitaires en électrons comme l'atome de bore.

10. L'attribution figure sur le schéma ci-dessous :



En parcourant l'axe des abscisses de droite à gauche, la concentration en mannitol augmente, celle en borate libre (B^-) diminue. Le premier complexe formé ($[B(Man)]$, courbe 2) apparaît au fur et à mesure que B^- est consommé. Ce premier complexe n'est pas le plus stable car il disparaît peu à peu au profit de $[B(Man)_2]$ (courbe 3) lorsque la concentration en mannitol augmente.

11. Les équations de formation successive des deux complexes figurent ci-dessous :



12. On détermine donc à partir de la figure : $K_{f_1} = 10^{2.5}$ et $K_{f_2} = 10^{2.2}$.

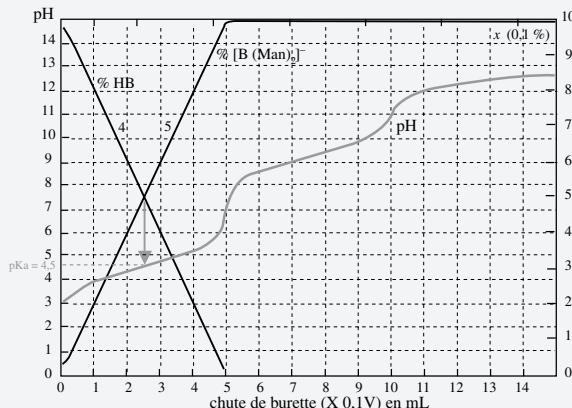
13. Les équations de formation globale des deux complexes :



14. On trouve $\beta_1 = 10^{2.5}$ et $\beta_2 = 10^{4.7}$.

15. En présence d'un excès de mannitol $[B(\text{Man})_2]^-$ est le complexe le plus stable et donc prépondérant.

16. L'attribution figure sur le schéma ci-dessous :



17. Le pK_a apparent du premier couple dosé ($\text{HB}/[B(\text{Man})_2]^-$) vaut 4,5. On rappelle que celui du couple (HB/B^-) vaut (sans complexation) 9,2.

18. Les équations des réactions acido-basiques se déroulant au cours du dosage figurent ci-dessous :



19. $K_3 = 10^{14-4,5} = 10^{9,5}$ et $K_4 = 10^{14-9,3} = 10^{4,7}$. La différence importante entre ces deux valeurs comme l'observation de la courbe de dosage permettent d'affirmer que les deux réactions de dosage sont désormais successives.

20. La fin du dosage de l'ion ammonium NH_4^+ .

21. L'acidité du couple HB/B^- a été exacerbée par la présence de mannitol en excès.

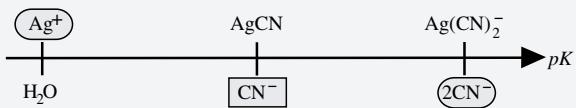
22. La complexation a permis d'augmenter l'acidité de l'acide borique permettant ainsi de bien le distinguer de l'ion ammonium ($\Delta pK_a > 4$). Sans l'aide du mannitol, les deux acides ont pratiquement la même constante d'acidité.

7.12

Dosage complexométrique

1. La particule échangée est l'ion Ag^+ (le réactif titrant n'est pas libre en solution, avant l'équivalence).

2. Le classement figure ci-dessous :



Le classement des espèces donneur/accepteur d'ion Ag^+ est construit pour l'échange **d'une seule particule** (un seul ion Ag^+) par couple. (voir chapitre 16, § 16.2.6).

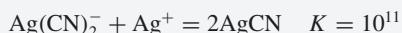
3. La première réaction ayant lieu s'écrit :



La réaction est quantitative : elle peut être utilisée comme réaction de dosage.

4. Le point A est un point anguleux (la valeur de la dérivée à droite est différente de celle à gauche du point A) et correspond à l'apparition ou à la disparition d'un précipité (voir chapitre suivant). Ici, il s'agit de l'apparition du précipité AgCN .

5. En continuant à ajouter des ions argent, le complexe disparaît au profit du précipité AgCN :

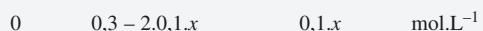
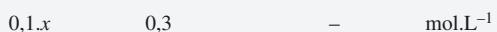


Au vu de la valeur de la constante d'équilibre, on peut se servir de cette réaction quantitative pour effectuer un dosage.

6. Le deux constantes de réaction ont un rapport supérieur à 10^4 ($\Delta pK = 4$), par conséquent, les deux réactions sont successives.

7. Pour $x = 0$, on a $p\text{Ag} \rightarrow +\infty$

8. Pour $x \in]0, \frac{3}{2}[$, on a la réaction suivante :

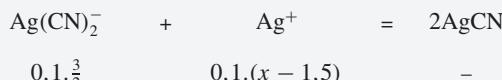


$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$$

$$p\text{Ag} = \log(\beta_2) + \log(0,1) + \log \left[\frac{(3-2x)^2}{x} \right]$$

$$p\text{Ag} = 20 + \log \left[\frac{(3-2x)^2}{x} \right]$$

9. Pour $x \in]\frac{3}{2}, 3[$, on a la réaction suivante (en mol.L⁻¹) :



$$(0,1.\frac{3}{2}) - (0,1.(x-1,5)) \quad 0 \quad \text{solide}$$

À partir de la constate d'équilibre de cette réaction, on a :

$$K = 10^{11} = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$$

$$p\text{Ag} = 10 + \log(3-x)$$

10. Pour $x = 3$: La réaction précédente est terminée. On a $[\text{Ag}^+] = [\text{AgCN}_2^-] = \frac{1}{\sqrt{K}}$.

$$p\text{Ag} = 5,5$$

11. Pour $x > 3$: On verse un excès d'ions Ag^+ . On a $[\text{Ag}^+] = 0,1.(x-3)$, donc

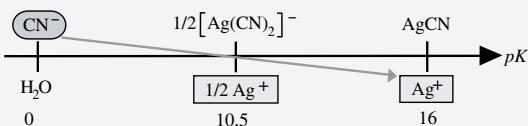
$$p\text{Ag} = 1 - \log(x-3)$$

12. En résolvant une équation à une inconnue :

$$20 + \log \left[\frac{(3-2x)^2}{x} \right] = 10 + \log(3-x)$$

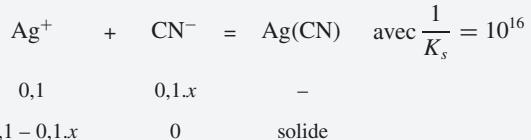
On trouve $x = 1,5$ et $p\text{Ag} = 10,18$. Donc $A(1,5; 10,18)$.

13. La particule échangée est maintenant l'ion CN^- . Le classement des espèces donneur/accepteur est le suivant :



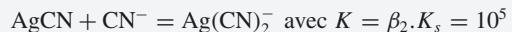
Le classement des espèces donneur/accepteur d'ion CN^- est construit pour l'échange **d'une seule particule** (un seul ion CN^-) par couple (voir Chapitre 16, §16.2.6).

Le précipité commence à se former selon :



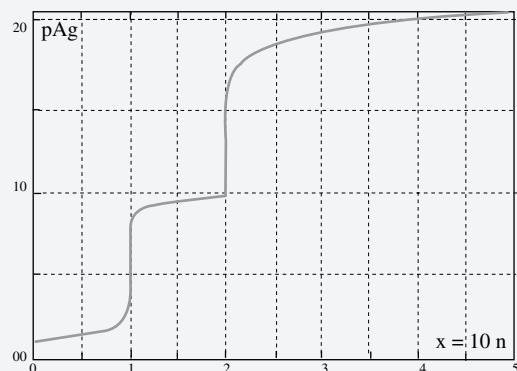
Cette réaction a lieu jusqu'à $x = 1$: on aura alors épuisé tous les ions Ag^+ .

Ensuite le précipité disparaît en réagissant avec les ions CN^- selon :



Cette réaction a lieu jusqu'à disparition d' AgCN (apparition d'un point anguleux) en $x = 2$.

14. D'où l'allure suivante :



7.13 Détermination d'une constante de complexation

1. L'absorbance est une grandeur sans dimension définie par :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

I_0 est l'intensité lumineuse incidente et I l'intensité à la sortie de la cellule.

2. Pour déterminer la longueur d'onde de travail, il faut étudier $A = f(\lambda)$ (λ est la longueur d'onde de la radiation qui traverse la cuve contenant le produit dont on mesure l'absorbance) et retenir la longueur d'onde pour laquelle A est maximale.

3. C'est à cette longueur d'onde (dite longueur d'onde de travail) que la sensibilité de l'appareil est maximale.

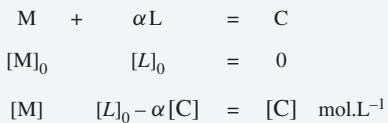
4. Il faut bien compenser l'absorbance due aux ions Fe^{3+} légèrement colorés. On ne mesure ainsi que l'absorbance due au complexe coloré.

5. $A = \epsilon \ell [C]$.

6. En observant les données, on en conclut, de manière évidente, que l'absorbance est proportionnelle au volume de thiocyanate versé c'est-à-dire proportionnelle à la concentration initiale en thiocyanate $[L]_0$: $A = K[L]_0$.

7. $\beta = \frac{[C]}{[M][L]^\alpha}$

8. On développe un peu l'expression précédente :



$$\beta = \frac{[C]}{[M]\left([L]_0 - \alpha[C]\right)^\alpha} = \frac{\frac{A}{\epsilon\ell}}{[M]\left([L]_0 - \alpha\frac{A}{\epsilon\ell}\right)^\alpha}$$

$$= \frac{\frac{K[L]_0}{\epsilon\ell}}{[M]\left([L]_0 - \alpha\frac{K[L]_0}{\epsilon\ell}\right)^\alpha}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\beta[M]\epsilon\ell}{K} = \frac{[L]_0}{\left([L]_0\right)^\alpha \left(1 - \alpha\frac{K}{\epsilon\ell}\right)^\alpha}$$

Le membre de gauche est indépendant de $[L]_0$, il faut donc que $\alpha = 1$ pour que la même observation puisse être faite sur le membre de droite. Le complexe a bien une stoechiométrie 1-1.

9. À partir de $[C] = \beta[M]\left([L]_0 - [C]\right)$, on déduit simplement :

$[C] = \frac{\beta[M][L]_0}{1 + \beta[M]} = \frac{A}{\epsilon\ell}$. En écrivant cette relation pour les séries 1 et 2 et en divisant les relations obtenues, on établit sans difficulté :

$$\beta = \frac{\frac{1}{[M]_2} - \left(\frac{A_1}{A_2}\right)}{\left(\frac{A_1}{A_2} - 1\right)}$$

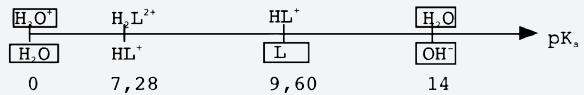
10. Si la formation du complexe était quantitative, sa concentration (mesurée au travers de la densité optique) ne dépendrait que du réactif en défaut : l'ion SCN^- . Or à concentration égale en ligand, les deux séries de mesures conduisent à des résultats différents : la concentration en complexe dépend donc aussi du Fe^{3+} en excès. En d'autres termes, la réaction de complexation n'est pas quantitative.

7.14

1. Le ligand L peut capter des protons par l'intermédiaire des doublets non liants localisés sur les deux atomes d'azote pour donner des amines quaternaires. C'est la raison pour laquelle deux pK_a sont fournis par l'énoncé.

2. Au vu des nombreux doublets non liants localisés sur les atomes d'azote de d'oxygène, le ligand peut ainsi partager de la densité électronique avec une espèce métallique déficitaire en électron.

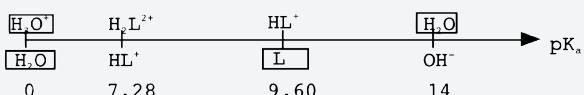
3. Commençons par établir un classement des couples acido-basiques impliqués dans ce problème :



Traitons la RPQ, de constante d'équilibre 10^{14} , pour obtenir une solution équivalente :

H_3O^+	+	HO^-	=	$2H_2O$
e.i	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}		excès
e.f	10^{-3}	0		excès

Établissons un nouveau classement à partir de la solution équivalente précédente :



Traitons la RPQ, de constante d'équilibre $10^{9,60}$, pour obtenir une nouvelle solution équivalente :

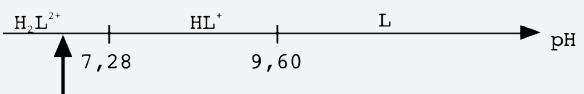
H_3O^+	+	L	=	HL^+	+	H_2O
e.i	10^{-3}		10^{-3}	0		excès
e.f	0		0	10^{-3}		excès

Il ne reste que HL^+ dans la solution, nous obtenons une solution d'ampholyte dont le pH vaut en première approximation :

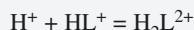
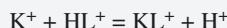
$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) = 8,4$$

Les valeurs de pK_{a_1} et de pK_{a_2} sont trop éloignées de 0 ou 14 pour qu'il faille tenir compte d'une RPS. Nous sommes dans la zone de prédominance de HL^+ .

4. L'espèce qui prédomine à ce pH est H_2L^{2+} .

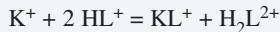


5. Avant l'ajout des ions K^+ , la solution équivalente contient HL^+ . En ajoutant l'ion potassium en large excès le complexe KL^+ va se former. Le pH se stabilisant à 6,2, nous passons dans la zone de prédominance de H_2L^{2+} . Deux équilibres se superposent :



H^+ devrait être écrit $H_{(aq)}^+$ en toute rigueur et désigne H_3O^+

La réaction prépondérante résulte de l'addition des deux équations de réaction précédentes :



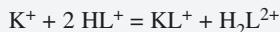
On peut aussi dire les choses autrement. La formation du complexe consomme le ligand L qui n'est fourni que par la réaction d'équation



le complexe se forme suivant la réaction d'équation :



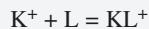
à la formation très favorisée. L est donc fortement consommé et faiblement produit. Une approximation utile consiste à affirmer que sa concentration est négligeable devant les autres pour écrire l'équation-bilan de la RPG. On arrive à la même équation que précédemment :



6. H_2L^{2+} et KL^+ , n'étant pas présents au départ, on constate qu'à l'équilibre :

$$[H_2L^{2+}] = [KL^+]$$

7. À partir de l'équation bilan de la formation de KL^+ :



On définit β , la constante globale de formation, comme :

$$\beta = \frac{[KL^+]}{[L][K^+]}$$

8. On trouve facilement que :

$$[L] = \frac{[KL^+]}{\beta[K^+]}$$

et comme :

$$[H_2L^{2+}] = [KL^+]$$

on obtient finalement :

$$[L] = \frac{[H_2L^{2+}]}{\beta[K^+]}$$

9. Il est facile de montrer que :

$$K_{a_1} K_{a_2} = \frac{[H^+]^2 [L]}{[H_2L^{2+}]}$$

En éliminant $[L]$ à l'aide de la relation précédente, on trouve :

$$\beta = \frac{h^2}{K_{a_1} K_{a_2} [K^+]}$$

comme, $[K^+] \approx 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ puisqu'il est en large excès, on trouve $\beta = 105,4$ soit $\log(\beta) = 5,4$.

Les réactions de précipitation

CHAPITRE **8**

Plan

8.1	Échange de cations et d'anions	184
8.2	Équilibre solide / espèces en solution – constante d'équilibre	185
8.3	Effet d'ion commun – Influence sur la solubilité	189
8.4	Dosage par précipitation	190
	Tests et exercices	193
	Corrigés des exercices	196

Introduction

Ce chapitre propose une étude quantitative des phénomènes de précipitation par la méthode de la réaction prépondérante et l'étude d'un dosage par précipitation. Nous allons nous limiter à l'étude des solides ioniques peu solubles en équilibre avec leurs ions constitutifs en solution. Ces solides sont du type AgCl (constitué de Ag^+ et de Cl^-), PbCl_2 (constitué de Pb^{2+} et de Cl^-), Fe_2S_3 (constitué de Fe^{3+} et S^{2-}), etc. Nous rappelons que l'activité d'un solide est égale à l'unité et par conséquent celle-ci n'apparaîtra jamais dans l'expression des constantes d'équilibre que nous écrirons.

Prérequis

- Écriture du quotient de réaction et de la constante de réaction
- Maîtrise des deux chapitres précédents

Objectifs

- Déterminer l'état d'équilibre de n'importe quelle solution aqueuse siège d'une réaction de précipitation par la méthode de la réaction prépondérante. Appliquer ces résultats aux dosages par précipitation

8.1 Échange de cations et d'anions

8.1.1 Définitions

Les échanges de cations ou d'anions se produisent au cours des réactions de précipitation (également au cours de réactions de complexation).

Définition

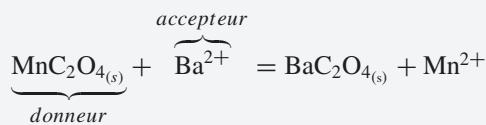
Un **précipité** est un solide neutre (moléculaire ou ionique) possédant la propriété d'être **peu soluble** en solution aqueuse.

Exemples AgCl , Ag_2CrO_4

8.1.2

Transfert de particules

L'échange de particules peut faire intervenir des précipités, par exemple dans la réaction :



La particularité des échanges d'ions, par rapport aux échanges de protons, est que, selon le problème, la nature de la particule échangée varie.

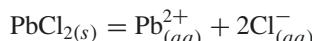
La particule échangée (la particule qui n'est jamais libre ou seule en solution aqueuse) est l'ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

8.2 Équilibre solide / espèces en solution – constante d'équilibre

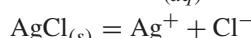
8.2.1

Écriture de la constante d'équilibre

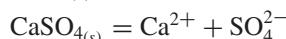
Illustrons le préambule par quelques exemples d'équilibre en solution aqueuse à 298 K :



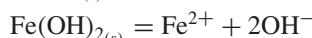
$$\text{avec } K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2 = 10^{-4,6}$$



$$\text{avec } K_s = [\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}] = 10^{-9,7}$$



$$\text{avec } K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4,6}$$



$$\text{avec } K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = 10^{-15,1}$$



$$\text{avec } K_s = [\text{Fe}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3 = 10^{-85}$$



Les ions sont hydratés et l'indice (aq), même s'il va de soi, est omis la plupart du temps.

8.2.2

Définition du produit de solubilité

Définition

Les équilibres précédents sont qualifiés d'**équilibres de solubilisation** lorsqu'ils sont établis c'est-à-dire lorsque les trois espèces coexistent (le solide doit aussi être présent). Ils sont alors caractérisés par une constante d'équilibre de solubilisation noté K_s (**produit de solubilité**). On rencontre aussi $pK_s = -\log(K_s)$.

8.2.3

Conditions d'existence

Contrairement aux deux chapitres précédents, il n'y a plus ici de domaine de prédominance :

Un précipité existe ou n'existe pas !

Lorsque toutes les espèces coexistent (le solide aussi!) alors K_s est vérifiée. Il existe un critère permettant de savoir si le solide est présent ou non en solution : il s'agit de calculer le quotient de réaction (Q) dont la forme mathématique est analogue à celle de la constante d'équilibre mais faisant intervenir les concentrations **initiales** en ions introduits.

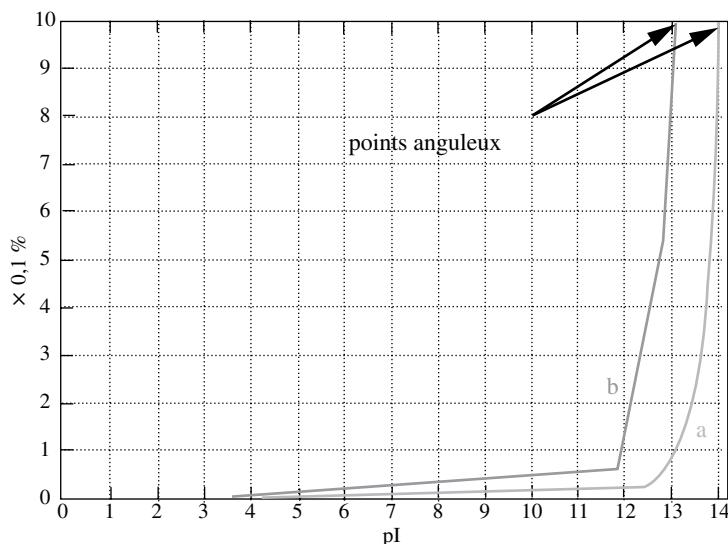
- Si $Q < K_s$: la solution n'est pas saturée
- Si $Q = K_s$: il y a équilibre entre le solide et ses ions en solution
- Si $Q > K_s$: il y a précipitation et diminution de Q jusqu'à ce que $Q = K_s$

8.2.4 Diagrammes d'existence



Au fur et à mesure que la chute de burette augmente, pI diminue : il faut donc parcourir l'axe des abscisses de la droite vers la gauche pour suivre l'évolution du pourcentage de Ag^+ en fonction de la chute de burette.

Lorsqu'on ajoute une solution d'iode de potassium (KI) à une solution de nitrate d'argent (AgNO_3), les ions I^- et Ag^+ réagissent ensemble et l'on observe l'apparition d'un précipité d'iode d'argent (AgI). Le diagramme de la figure ci-dessous donne l'évolution du pourcentage d'ions Ag^+ en solution en fonction de $pI = -\log [\text{I}^-]$.



L'apparition d'un précipité correspond à un point anguleux à l'abscisse 14 ou 13 selon la concentration initiale en ion argent de la solution (courbe a ou b). La précipitation commence à partir du point anguleux et on s'aperçoit que très rapidement le pourcentage d'ions argent en solution chute. Avant le point anguleux, il n'y a pas de précipité.

8.2.5 Solubilité



En pratique, on peut affirmer qu'une solution est saturée lorsque le solide est visible à l'œil nu.

Définition

La **solubilité** d'un solide (notée s) est la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1L de solution. Unité : mol.L^{-1} ou g.L^{-1} . Si une solution est saturée, la quantité de solide passée en solution est égale à la solubilité du solide dans cette solution.

Exemple 1 Cas de PbSO_4 avec $K_s = 10^{-7,8}$

$\text{PbSO}_{4(s)}$	=	Pb^{2+}	+	SO_4^{2-}
e. i	excès	0	0	mol.L^{-1}
e. f	excès	s	s	mol.L^{-1}

Lorsque l'équilibre est établi, l'écriture de l'expression de la constante d'équilibre (K_s) permet alors d'accéder à la valeur de s :

$$K_s = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{\underbrace{1}_{\text{activité de } \text{PbSO}_4{}_{(s)}}} = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s} = 10^{-3,9} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exemple 2 Cas de PbI_2 avec $K_s = 10^{-8,1}$

	$\text{PbI}_{2(s)}$	=	Pb^{2+}	+	2I^-	
e. i	excès		0		0	mol.L^{-1}
e. f	excès		s		2s	mol.L^{-1}

Lorsque l'équilibre est établi, l'écriture de l'expression de la constante d'équilibre (K_s) permet alors d'accéder à la valeur de s :

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 4s^3$$

$$s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 10^{-2,9} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exemple 3 Cas de PbCl_2 avec $K_s = 10^{-4,6}$

	$\text{PbCl}_{2(s)}$	=	Pb^{2+}	+	2Cl^-	
e. i	excès		0		0	mol.L^{-1}
e. f	excès		s		2s	mol.L^{-1}

Lorsque l'équilibre est établi, l'écriture de l'expression de la constante d'équilibre (K_s) permet alors d'accéder à la valeur de s :

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 4s^3$$

$$s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 10^{-1,73} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour conclure, on peut remarquer qu'il ne faut pas comparer simplement les valeurs des pK_s pour en déduire une comparaison sur les solubilités si les solides ioniques n'ont pas la même stoechiométrie. On peut donc directement comparer (sans même la calculer) la solubilité des exemples 2 et 3 sur la base des pK_s : plus le pK_s est grand, moins le solide ionique est soluble. Mais on ne peut rien conclure sur les solubilités comparées des exemples 1 et 2 ou 1 et 3 en comparant simplement les pK_s car les solides ioniques n'ont pas la même stoechiométrie.

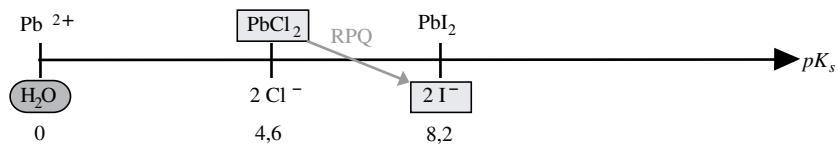
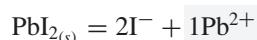
8.2.6 Couples donneur/accepteur (OPTION PC)

Le solide ionique KI est très soluble en solution aqueuse.

Tout comme les pK_a ou les pK_d (chapitres 14 et 15), les pK_s permettent de comparer la force des donneurs et des accepteurs d'ions à condition d'écrire la réaction avec une seule particule échangée (cela suppose évidemment de repérer la particule échangée auparavant). Illustrons ce point par les trois exemples qui suivent :

- Dans un tube à essai contenant un précipité de chlorure de plomb, on ajoute de l'iodure de potassium. Que se passe-t-il ? On donne : $pK_s(\text{PbCl}_2) = 4,6$ et $pK_s(\text{PbI}_2) = 8,2$.

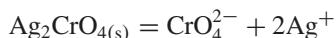
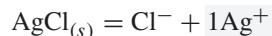
La particule échangée (celle qui ne sera pas libre en solution) est Pb^{2+} . Nous allons donc construire une échelle de pK_s à partir des données thermodynamiques précédentes :



La réaction observée s'écrit :

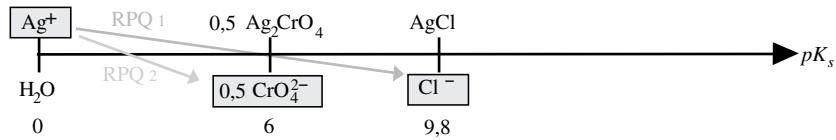
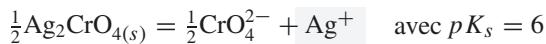


- Que se passe-t-il quand un mélange en concentration comparable de Cl^- et CrO_4^{2-} est dosé par les ions Ag^+ ? On donne : $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$ et $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$. La particule échangée (celle qui ne sera pas libre en solution) est Ag^+ . Nous allons donc construire une échelle de pK_s à partir des données thermodynamiques précédentes et de :



La valeur du pK_s fournie dans les données thermodynamiques ne peut plus être utilisée. La nouvelle valeur est la moitié de la précédente.

Cette dernière équation-bilan n'est pas utilisable en tant que telle car elle fait intervenir deux Ag^+ . En la divisant par deux, nous ferons apparaître l'échange d'un seul ion Ag^+ .



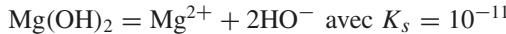
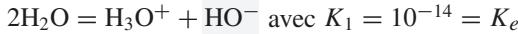
Les ions CrO_4^{2-} servent d'indicateur de fin de titrage des ions Cl^- par les ions Ag^+ (cf exercices d'application 8.8 et d'approfondissement 8.14)

Les deux réactions quantitatives vont se dérouler l'une après l'autre dans l'ordre suivant :



- Même question que précédemment lors du dosage par la soude (HO^-) d'un mélange d'acide fort, d'acide éthanoïque et d'ions Mg^{2+} .
On donne : $pK_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11$, $pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$.

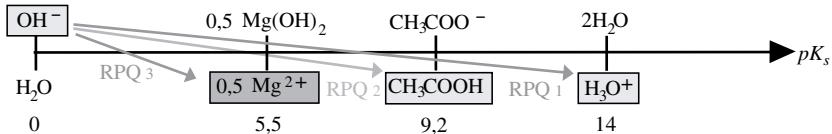
La particule échangée (celle qui ne sera pas libre en solution) est HO^- . Nous allons donc construire une échelle de pK à partir des données thermodynamiques précédentes et de :



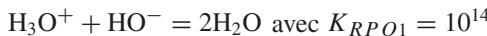
Cette dernière équation-bilan n'est pas utilisable en tant que telle car elle fait intervenir deux HO^- . En la divisant par deux, nous aurons ce que nous cherchons :



L'axe gradué est en unité pK car on classe des réactions qui ne sont pas de même nature.



Les trois réactions quantitatives vont se dérouler l'une après l'autre dans l'ordre suivant :



Ce formalisme n'est pas très rigoureux car on ne compare pas toujours des réactions de même nature mais il permet toutefois de prévoir l'ordre des réactions au cours d'un titrage.

8.3 Effet d'ion commun – Influence sur la solubilité

8.3.1 Position du problème

Étudions l'influence de l'introduction d'un ion constitutif du solide ionique sur sa solubilité en calculant la solubilité s' de AgCl dans une solution contenant déjà des ions chlorure à la concentration $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Avant cela, calculons en préambule la solubilité « naturelle » de ce solide ionique :

AgCl	=	Ag^+	+	Cl^-
e. i	excès	0	0	mol.L^{-1}
e. f	excès	s	s	mol.L^{-1}

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{1} = s^2 = 10^{-9,8} \text{ fournissant : } s = 10^{-4,9} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

activité de AgCl

- Venons en à la question qui nous intéresse :

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
e. i	excès		0	0,1	mol.L ⁻¹
e. f	excès		s'	s' + 0,1	mol.L ⁻¹

$K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{1} = s' \cdot (s' + 0,1) = 10^{-9,8}$. En supposant $s' \ll 0,1$ on a $K_s \approx s' \cdot 0,1$ qui fournit : $s' = 10^{-8,8} = 1,58 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ (la valeur de s' obtenue valide l'hypothèse précédente). La solubilité est très inférieure à la solubilité naturelle.

8.3.2

Principe de modération

On peut généraliser le résultat précédent. Lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, la position d'équilibre est modifiée afin de limiter l'effet de la perturbation. Cette observation sera justifiée rigoureusement en deuxième année.

8.4 Dosage par précipitation

La partie qui suit ne prétend pas être exhaustive. Son seul but est de faire comprendre l'essentiel sur les dosages par précipitation à partir du dosage d'un ion par un autre. Les notions qui seront acquises en TP notamment (conduite du dosage, repérage expérimental du volume équivalent, etc.) ne seront pas détaillées ci-dessous.

Au moyen d'une réaction rapide et quantitative, dosons $V_{\text{Cl}^-} = 10 \text{ mL}$ de chlorure de sodium de concentration $c_{\text{Cl}^-} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par V_{Ag^+} de nitrate d'argent de concentration $c_{\text{Ag}^+} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On formera un précipité de chlorure d'argent selon :



Nous allons établir l'expression analytique de $p\text{Ag}$ en fonction de la chute de burette V_{Ag^+} . Expérimentalement, il est possible de suivre directement l'évolution de cette grandeur en fonction de V_{Ag^+} .

À l'équivalence, nous avons :

$$c_{\text{Ag}^+} \cdot V_{eq} = V_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-} \text{ soit } V_{eq} = 10 \text{ mL}$$

- Lorsque $V_{\text{Ag}^+} = 0$:

En toute rigueur, $p\text{Ag}$ ne devrait pas être défini ! Toutefois la technique de potentiométrie utilisée introduit une toute petite quantité d'ion Ag^+ et, en pratique, $p\text{Ag}$ est défini (voir la courbe de dosage ci-dessous).

- Lorsque $0 < V_{\text{Ag}^+} < V_{eq}$:

– Dès la première goutte introduite ($V_{\text{Ag}^+} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$), le précipité apparaît. Pour montrer ceci, nous allons calculer le quotient de réaction pour un tel volume versé :

$[Cl^-] \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (le volume total ne varie presque pas dans le becher de dosage lorsqu'on verse une goutte de réactif titrant)

$$[Ag^+] = \frac{(5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3}) \cdot 10^{-2}}{10 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Q = [Ag^+][Cl^-] = 5 \cdot 10^{-7} \gg K_s, \text{ il y a donc précipitation}$$

À ce moment-là, la concentration $[Ag^+]$ vaut $\frac{K_s}{[Cl^-]} \approx \frac{K_s}{10^{-2}} = 10^{-7,8}$ soit $pAg = 7,8$.

- Ensuite, on a $[Cl^-] = \frac{(V_{Cl^-} \cdot c_{Cl^-}) - (c_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+})}{V_{Ag^+} + V_{Cl^-}} = \frac{(V_{eq} \cdot c_{Ag^+}) - (c_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+})}{V_{Ag^+} + V_{Cl^-}}$

$$[Cl^-] = \frac{c_{Ag^+} \cdot (V_{eq} - V_{Ag^+})}{V_{Ag^+} + V_{Cl^-}}$$

$$pAg = pK_s + \log \left(\frac{c_{Ag^+} \cdot (V_{eq} - V_{Ag^+})}{(V_{Ag^+}) + (V_{Cl^-})} \right)$$

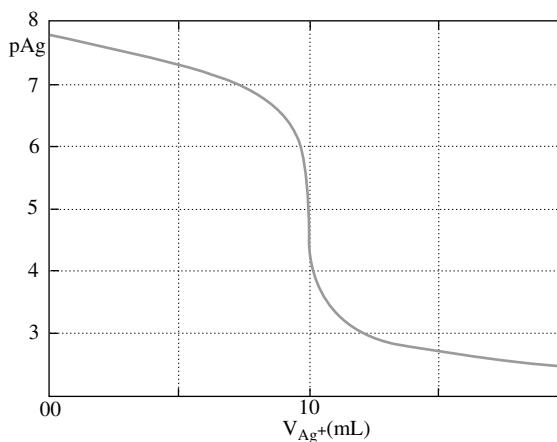
- Lorsque $V_{Ag^+} > V_{eq}$:

Il ne reste plus d'ions Cl^- à doser et l'excès d'ions Ag^+ est donné par :

$$[Ag^+] = \frac{(c_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+}) - (V_{eq} \cdot c_{Ag^+})}{V_{Ag^+} + V_{Cl^-}} = \frac{c_{Ag^+} \cdot (V_{Ag^+} - V_{eq})}{V_{Ag^+} + V_{Cl^-}}$$

$$pAg = -\log \left(\frac{c_{Ag^+} \cdot (V_{Ag^+} - V_{eq})}{(V_{Ag^+}) + (V_{Cl^-})} \right)$$

La représentation graphique de l'évolution, de pAg en fonction de V_{Ag^+} est donné par la courbe suivante :



Synthèse

Savoirs

- La définition d'un produit de solubilité –
La définition de la solubilité
- Les conditions d'existence d'un précipité
- Les réactions susceptibles de perturber un équilibre de précipitation

Savoir-faire

- Calculer une constante d'équilibre
- Repérer la particule échangée au cours d'une réaction
- Traiter les cas où des réactions perturbent un équilibre de précipitation
- Étude d'un dosage par précipitation

Mots-clés

- Solubilité, produit de solubilité
- Conditions d'existence
- Couples donneur/accepteur
- Loi de modération
- Effet d'ion commun
- Dosage par précipitation

Tests de connaissances

8.1 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. L'équilibre de solubilisation permet de définir le K_s .
- b. Le solide n'intervient pas dans la définition du produit de solubilité.
- c. Le produit de solubilité s'applique pour toute solution dans laquelle coexistent toutes les espèces.
- d. Le quotient de réaction a une forme mathématique analogue au K_s .
- e. La comparaison de K_s et Q permet de dire s'il y a précipitation ou pas.

8.2 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Les domaines de prédominance d'un précipité sont donnés par une relation analogue à : $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$.
- b. La solubilité est la quantité maximale du solide que l'on peut faire passer dans 100 mL d'eau.
- c. La comparaison du K_s de deux solides peu solubles fournit directement la même comparaison sur la solubilité.
- d. Deux solides peu solubles de même K_s ont la même solubilité.
- e. Deux solides peu solubles de même solubilité ont obligatoirement le même K_s .

8.3 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. On augmente la solubilité d'un solide ionique peu soluble par effet d'ion commun.
- b. Si l'un des deux ions en solution a une activité acido-basique, on peut modifier la solubilité en jouant sur les conditions de pH .
- c. Si l'un des deux ions en solution peut être complexé, on peut modifier la solubilité par complexation.
- d. Lorsqu'un équilibre est établi, aucune perturbation n'est susceptible de modifier sa position.

- e. Une réaction de dosage par précipitation peut ne pas être quantitative.

8.4 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Lors du dosage de Cl^- par Ag^+ , $pAg = -\log[\text{Ag}^+]$ est parfaitement défini.
- b. Pour ce même dosage, à la demi-équivalence, on a $pAg = pK_s$.
- c. La courbe représentant l'évolution de pAg en fonction de la chute de burette présente un point anguleux.
- d. Dès la première goutte versée, K_s est vérifié.
- e. À deux fois l'équivalence, on a $pAg = pK_s$.

8.5 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. La formation simultanée de deux précipités n'est pas possible.
- b. Le produit de solubilité est une grandeur sans dimension.
- c. Le produit de solubilité ne dépend pas de la température.
- d. La solubilité dépend de la température.
- e. La solubilité est une grandeur sans dimension.

8.6 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Dans une solution non saturée, un solide est présent.
- b. Le produit de solubilité d'un solide est généralement inférieur à 1.
- c. Lorsque l'anion constitutif d'un précipité possède des propriétés basiques, la diminution du pH conduit à une augmentation de la solubilité du solide.
- d. L'effet d'ion commun permet une augmentation de la solubilité d'un solide.
- e. L'ajout d'un ligand formant un complexe stable avec le cation ou l'anion du précipité permet l'augmentation de sa solubilité.

Exercices d'application

8.7

1. Calculer la valeur du pH à partir de laquelle le solide Mn(OH)_2 précipite pour une solution telle que $[\text{Mn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
2. Même question pour Mn(OH)_3 dans une solution telle que $[\text{Mn}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

3. Soit une solution contenant Mn^{2+} et Mn^{3+} à la même concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour que 99,99 % des ions Mn^{3+} sans que les ions Mn^{2+} ne précipitent ?

On donne : $pK_{s1}(\text{Mn(OH)}_2) = 12,7$ et $pK_{s2}(\text{Mn(OH)}_3) = 35,7$

8.8 Méthode de Mohr (D'après CCP)

Cette méthode de dosage des ions chlorure consiste à précipiter ceux-ci par les ions argent (I^-). Le dosage est effectué en présence d'ions chromate (CrO_4^{2-}) qui donnent avec les ions argent un précipité jaune-orange lorsque la quasi-totalité des ions chlorure est consommée. Le but de cet exercice est de déterminer la quantité de chromate minimale nécessaire à la formation de ce précipité jaune-orange.

Dans un litre d'eau, à l'équivalence du dosage d'ions chlorure à $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$, on a théoriquement introduit $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions argent (I^-).

1. Indiquer la nature et la quantité de toutes les espèces présentes dans le système. Écrire l'équation de l'équilibre ayant lieu en solution.
2. On a introduit dans cette solution V mL de chromate de potassium à 1 mol.L $^{-1}$.
 - a. Écrire l'équation de la réaction prépondérante.
 - b. Déterminer le volume V, en négligeant tout effet de dilution, pour obtenir la précipitation de chromate d'argent.
3. Comment repère-t-on la fin du titrage ?

Données thermodynamiques :

$$pK_{s_1}(\text{AgCl}) = 9,75 ; pK_{s_2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,96.$$

8.9 Solubilité du sulfite d'argent

1. Déterminer la solubilité du sulfite d'argent Ag_2SO_3 en négligeant les propriétés basiques de l'ion sulfite.

2. Déterminer la solubilité du sulfite d'argent Ag_2SO_3 dans un milieu tamponné à $pH = 4$ en tenant compte des propriétés basiques de l'ion sulfite.

3. Commenter ce résultat.

Données thermodynamiques :

$$pK_s(\text{Ag}_2\text{SO}_3) = 13,5 ; pK_{a_1}(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 2 ; pK_{a_2}(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7.$$

8.10 L'eau de chaux

Une ancienne méthode de mise en évidence du dioxyde de carbone consiste à faire barboter ce gaz dans une solution d'hydroxyde de calcium : l'eau de chaux.

1. On utilise une solution de 100 mL dans laquelle on a dissous 37 mg de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Montrer que cette solution n'est pas saturée et calculer son pH .
2. Décrire, par une équation de réaction, ce qui se produit lorsqu'on fait barboter du dioxyde de carbone dans cette solution.

3. Si on fait barboter un excès de ce gaz, le précipité se redissout. Interpréter cette observation.

Données thermodynamiques : $pK_{s_1}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,3$; $pK_{s_2}(\text{CaCO}_3) = 8,3$; $pK_{a_1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,3$; $pK_{a_2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$, $pK_e = 14$. On donne également : $M(\text{Ca}) = 40$ g.mol $^{-1}$, $M(\text{O}) = 16$ g.mol $^{-1}$ et $M(\text{H}) = 1$ g.mol $^{-1}$.

8.11 Solubilité de l'hydroxyde de calcium

1. On introduit $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol d'hydroxyde de calcium dans un litre d'eau. La solution est-elle limpide ?
2. Dans 100 mL de la solution précédente, on ajoute 0,1 mL d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, noté AH_2 , à $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$.
 - a. Construire un diagramme de prédominance des espèces acido-basiques.
 - b. Établir la composition de la solution équivalente (donner les concentrations en mol.L $^{-1}$).
 - c. Montrer qu'il apparaît un précipité dont on précisera la nature.

3. Le milieu est alors acidifié par un acide fort à anion inerte sans variation de volume. Quelle valeur du pH faut-il choisir pour observer la dissolution du précipité ?

Données thermodynamiques : $pK_{s_1}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 4,5$; $pK_{s_2}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 8,6$; $pK_{a_1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 1,25$; $pK_{a_2}(\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 4,3$.

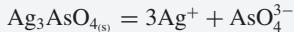
8.12 Influence de la complexation sur la solubilité

On introduit $1,0 \cdot 10^{-2}$ mole d'hydroxyde magnésium ($K_s = 10^{-10,6}$) dans 100 mL d'eau. On ajoute ensuite progressivement une solution très concentrée de Na_4Y (électrolyte fort, c'est-à-dire totalement dissocié en solution aqueuse) et on observe la disparition du précipité.

1. Donner l'équation bilan de la réaction de dissolution de ce précipité. Calculer sa constante d'équilibre sachant que les ions Mg^{2+} forment un complexe soluble $[\text{MgY}]^{2-}$ de constante globale de formation $\beta = 10^{8,8}$ avec l'ion Y^{4-} .
2. Quelle quantité minimale en ion Y^{4-} a-t-on introduite pour observer cette disparition ?

Exercices d'approfondissement

8.13 À propos des sels d'arsenic (*D'après CCP*)
L'arséniate d'argent est peu soluble en solution aqueuse, l'équilibre suivant est observé :



L'acide arsénique est un triacide dont les pK_a sont les suivants : $pK_{a_1} = 2,2$; $pK_{a_2} = 7,0$; $pK_{a_3} = 11,6$.

1. Une solution saturée d'arséniate d'argent dans l'eau pure a un pH égal à 9,05. Calculer la solubilité et le produit de solubilité K_s de l'arséniate d'argent à 25 °C.
2. Le pH est maintenant fixé à 5,65 à l'aide d'un tampon. Calculer la solubilité de Ag_3AsO_4 .

8.14 Méthode de Mohr (*D'après CCP*)

À $V_0 = 100$ mL d'une solution S de chlorure de sodium NaCl à la concentration C_0 d'environ $2,10^{-2}$ mol.L⁻¹, on ajoute 1 mL d'une solution de chromate de potassium K₂CrO₄ à la concentration $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. On dose alors la solution par une solution de nitrate d'argent AgNO₃ à la concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ jusqu'à apparition d'un précipité jaune-orange.

1. Expliquer pourquoi la simple comparaison des valeurs numériques des produits de solubilité ne permet pas de comparer la solubilité des ces deux précipités.
2. Donner l'ordre d'apparition des précipités ?
3. On constate que la couleur rouge apparaît lorsque la chute de burette vaut 9,0 mL. Calculer la concentration des ions chlorure C_0 .
4. Calculer la concentration des ions Ag⁺ lorsque le précipité de chromate d'argent apparaît. En déduire la précision théorique du dosage (définie comme le rapport entre la quantité de titrant restant à l'équivalence à la quantité de titrant introduit à l'équivalence).
5. Dans le protocole expérimental il est précisé que le pH de la solution doit être voisin de 7. Calculer la valeur maximale acceptable du pH pour que le précipité d'oxyde d'argent Ag₂O n'apparaisse pas avant l'équivalence de dosage.
6. Expliquer pourquoi le chromate d'argent peut se redissoudre en milieu acide.
7. On veut que la précision théorique du dosage soit au moins de 2 %. Calculer la valeur minimale acceptable du pH dans ces conditions.

Données thermodynamiques : $pK_{s1}(\text{AgCl}) = 10$; $pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$; $pK_a(\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 6,5$ et $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$ avec $K_s = 10^{-15,4}$.

8.15 Solubilité de l'acétate d'argent

Exprimer la solubilité s de l'acétate d'argent (CH₃COOAg(s)) en fonction du pH et distinguer deux cas limites (appelés « asymptotiques ») pour exprimer le plus simplement possible $ps = -\log(s) = f(pH)$.

On donne : $pK_s(\text{CH}_3\text{COOAg}_{(\text{s})}) = 2,7$ et $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

8.16 Solubilité du carbonate de calcium

Exprimer la solubilité s du carbonate de calcium CaCO₃ de $pK_s = 8,3$. Les deux pK_a des couples acido-basiques de dioxyde de carbone valent respectivement $pK_{a1} = 6,4$ et $pK_{a2} = 10,3$. Distinguer trois cas asymptotiques pour exprimer le plus simplement possible $ps = f(pH)$.

8.17 Étude de la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium (sel amphotère)

Soit une solution d'ions Al³⁺ de concentration $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ à laquelle on ajoute de la soude. Ce faisant un précipité apparaît (Al(OH)₃). Il est possible de dissoudre celui-ci en continuant à ajouter de la soude par formation du complexe [Al(OH)₄]⁻.

Remarque : Ce protocole constitue une façon de mettre en évidence les ions Al³⁺.

Le pK_s de Al(OH)₃ vaut 32 et la constante globale de formation du complexe β_4 vaut 10^{34} . Construire le diagramme d'existence du solide puis l'évolution de $ps = f(pH)$ en distinguant, le cas échéant, des cas asymptotiques.

8.18 Étude de la solubilité de l'hydroxyde de cuivre (sel amphotère)

Soit une solution d'ions Cu²⁺ de concentration $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ à laquelle on ajoute de la soude. Ce faisant un précipité gélatinieux d'une teinte bleue marquée apparaît (Cu(OH)₂). Il est possible de dissoudre celui-ci en continuant à ajouter de la soude par formation du complexe CuO₂²⁻. Le pK_s de Cu(OH)₂ vaut 18,8. Construire le diagramme d'existence du solide puis l'évolution de $ps = f(pH)$ en distinguant, le cas échéant, des cas asymptotiques.

On donne : Cu(OH)₂ + 2H₂O = CuO₂²⁻ + 2H₃O⁺ avec $pK'_s = 30,6$.

8.1

Toutes les réponses sont vraies.

8.2

Toutes les réponses sont fausses.

8.3

Bonnes réponses : **b.** et **c.**

8.4

Bonne réponse : **d.**

a. pAg est parfaitement défini tout au long du dosage sauf pour une chute de burette nulle (en théorie du moins, car en pratique, pour une chute de burette nulle, la présence de l'électrode de mesure en argent introduit une petite quantité d'ions Ag^+).

b. L'allure est une sigmoïde.

8.5

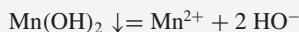
Bonnes réponses : **b.** et **d.**

8.6

Bonnes réponses : **b.**, **c.** et **e.**

8.7

1. Le produit de solubilité de $Mn(OH)_2$ est défini par l'équation bilan suivante :

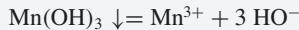


caractérisé par :

$$K_{s_1} = [Mn^{2+}][HO^-]^2$$

L'application numérique fournit : $[HO^-] = 4,5 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ et donc $pH = 8,7$.

2. Le produit de solubilité de $Mn(OH)_3$ est défini par l'équation bilan suivante :



caractérisé par :

$$K_{s_2} = [Mn^{3+}][HO^-]^3$$

L'application numérique fournit : $[HO^-] = 5,8 \cdot 10^{-12}$ mol.L⁻¹ et donc $pH = 2,8$.

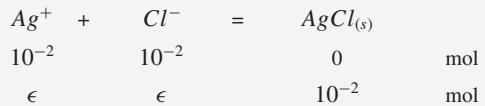
3. Après la précipitation de 99,99 % des ions Mn^{3+} , on a $[Mn^{3+}] = 10^{-4} \times 1,0 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹. Par conséquent, puisque $K_{s_2} = [Mn^{3+}][HO^-]^3$, on a $[HO^-] = 1,3 \cdot 10^{-10}$ mol.L⁻¹ et donc $pH = 4,1$. Pour ne pas précipiter les ions Mn^{2+} , il suffit que $pH < 8,7$. Le bon encadrement est :

$$4,1 \leq pH < 8,7$$

8.8

Méthode de Mohr

1. Les ions Ag^+ et Cl^- réagissent ensemble selon une réaction quantitative d'équation :



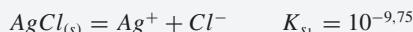
Les ions sont donc en équilibre avec le solide et on peut écrire :

$$K_{s_1} = 10^{-9,75} = \epsilon^2$$

d'où le résultat suivant :

$$\epsilon = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{10^{-9,75}} = 10^{-4,88} \text{ mol.L}^{-1}$$

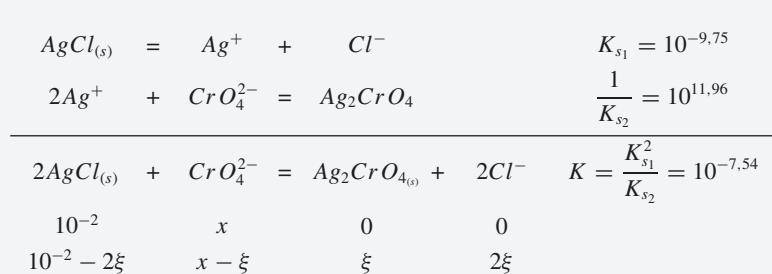
L'équilibre ayant lieu en solution est donc le suivant (solution équivalente) :



Cette réaction avance peu.

2. Si on introduit dans cette solution V ml de chromate de potassium à 1 mol.L⁻¹ :

a. L'équation de la réaction prépondérante est la somme de deux équations :



Mais au tout début de la précipitation du chromate d'argent, on a $[Cl^-] = 2\xi = 10^{-4,88}$ mol.L⁻¹, donc $\xi = 6,59 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹.

b. En résolvant :

$$K_{RP} = \frac{[Cl^-]^2}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{4\xi^2}{x - \xi}$$

N'interviennent dans l'expression de la constante d'équilibre que les espèces dissoutes !

On trouve $x = 6,18 \cdot 10^{-3}$ mol. Cela correspond à un volume de 6,18 mL. Ce volume est à disposer dans le volume de 1 litre que l'on doserait. Mais si la prise d'essai est de 10 mL (comme bien souvent), soit 100 fois moins, il faudrait 0,062 mL ce qui correspondrait à un peu plus d'un goutte.

3. La fin du titrage est repérée lorsque le précipité blanc de chlorure d'argent prend une teinte rose persistante (mélange du blanc et du jaune/orange).

8.9 Solubilité du sulfite d'argent

1. Écrivons l'équilibre de mise en solution en négligeant les propriétés basiques de l'ion sulfite :

$Ag_2SO_{3(s)}$	=	SO_3^{2-}	+	$2Ag^+$
e. i	excès	0		0
e. f	excès	s		2s

Si l'équilibre est établi (si les 3 espèces coexistent) alors on peut écrire :

$$K_s = [Ag^+]^2 \times [SO_3^{2-}] = 4s^3 \iff s = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

2. Lorsque $pH = 4$, c'est l'espèce HSO_3^- qui prédomine devant les autres espèces ayant une activité acido-basique : l'équation-bilan de la réaction doit faire apparaître cette espèce (on appelle cette réaction une réaction prépondérante généralisée, RPG). Pour ce faire, on suppose que $[SO_3^{2-}]$ est négligeable devant les autres concentrations (ce qu'il faudra vérifier *a posteriori*).

SO_3^{2-}	$Ag_2SO_{3(s)}$	=	SO_3^{2-}	+	$2Ag^+$
+ H_3O^+	=	HSO_3^-	+	H_2O	
$Ag_2SO_{3(s)}$ + H_3O^+	=	HSO_3^-	+	$2Ag^+$	$+ H_2O$
excès	10^{-4}	0		0	-
excès	$\underbrace{10^{-4}}$	s		$2s$	-

le pH reste constant

La constante d'équilibre de la RPG vaut $K = 10^{-13,5} \times \frac{1}{K_{a2}} = 10^{-6,5}$.

$$K = \frac{4s^3}{[H_3O^+]} \iff s = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. L'anion SO_3^{2-} étant basique, il est normal qu'en abaissant le pH, la solubilité augmente (voir dans le cours, l'énoncé du principe de modération au paragraphe 8.3.3).

8.10 L'eau de chaux

1. Sachant que la masse molaire de l'hydroxyde de calcium vaut 74 g.mol⁻¹, la quantité de matière introduite vaut :

$$n_{Ca(OH)_2} = \frac{37 \cdot 10^{-3}}{74} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Par conséquent, les concentrations en présence sont :

$$[Ca^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

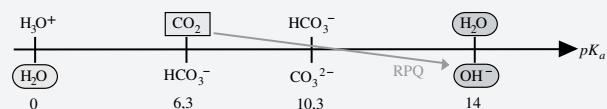
$$[OH^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le calcul du pOH est immédiat puisque $pOH = -\log[OH^-] = 2$, donc $pH = 12$. Il reste à calculer le quotient de réaction et à le comparer au K_s de $Ca(OH)_2$:

$$Q_r = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 5 \cdot 10^{-7}$$

On voit que $Q_r < K_s$, il n'y a donc pas précipitation.

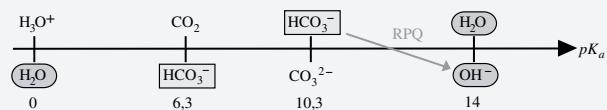
2. Voici le classement des couples acido-basiques en présence :



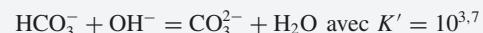
La réaction s'écrit (jusqu'à épuisement du dioxyde de carbone, introduit en défaut) :



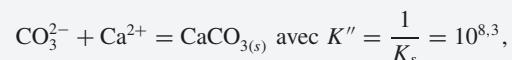
La solution équivalente obtenue donne lieu au classement suivant :



La réaction s'écrit (jusqu'à épuisement de l'ion hydrogénocarbonate, en défaut) :



Mais dès que des ions CO_3^{2-} apparaissent, ils sont susceptibles de réagir avec les ions Ca^{2+} présents selon :



la réaction est quantitative.

Le bilan s'écrit :



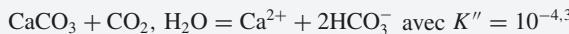
3. Lorsque le précipité est présent, l'équilibre de contrôle s'écrit :



Si on continue à faire barboter le dioxyde de carbone, CO_2 et CO_3^{2-} étant incompatibles, réagissent selon :



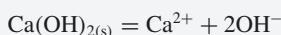
Le bilan s'écrit (CO_3^{2-} étant en concentration très inférieure aux autres concentrations) :



La réaction est déplacée dans le sens de formation des produits à cause de l'excès de CO_2 qui barbote dans la solution.

8.11 Solubilité de l'hydroxyde de calcium

1. Écrivons l'équation de la mise en solution de l'hydroxyde de calcium :



Calculons le quotient de réaction :

$$Q_r = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = 10^{-3} \times (2 \cdot 10^{-3})^2 = 10^{-8,4}$$

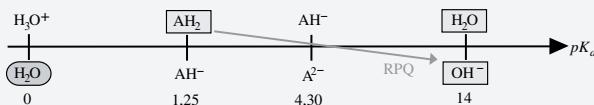
Cette valeur est inférieure au K_s donc la solution reste limpide : il n'y a pas de précipité.

2. Dans 100 mL de la solution précédente, on ajoute 0,1 mL d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, noté AH_2 , à $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹. Les quantités de matière en présence sont les suivantes : $n_{\text{AH}_2} = 10^{-5}$ mol et $n_{\text{OH}^-} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol.

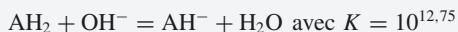
a. Le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques figure ci-dessous :



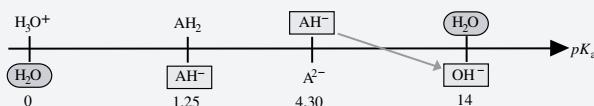
b. Pour établir la composition de la solution équivalente, tracons une échelle d'acidité :



AH_2 et OH^- sont incompatibles et réagissent ensemble selon une réaction prépondérante quantitative (RPQ) :



Il reste alors $n_{\text{AH}_2} \approx 0$ mol et $n_{\text{OH}^-} = 1,9 \cdot 10^{-4}$ mol. On a aussi « fabriqué » $n_{\text{AH}^-} = 10^{-5}$ mol.



Mais AH^- et OH^- sont aussi incompatibles et réagissent ensemble selon une RPQ :



À l'issue, il reste $n_{\text{AH}^-} \approx 0$ mol et $n_{\text{OH}^-} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ mol. Il apparaît aussi $n_{\text{A}^{2-}} = 10^{-5}$ mol. La composition de la solution équivalente est alors : $[\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[\text{A}^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ et $[\text{Ca}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

c. Le précipité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ne se forme toujours pas alors que le précipité de CaC_2O_4 (c'est-à-dire CaA) se forme puisque le produit ionique vaut :

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{A}^{2-}] = 10^{-7} > K_s$$

On aurait pu s'en douter, l'acide oxalique étant acide provoque un abaissement du pH, l'hydroxyde de calcium ne peut pas se former (voir dans le cours, l'énoncé du principe de modération au paragraphe 8.3.3).

3. Pour résoudre simplement cette question, remplaçons l'équation de mise en solution par une équation fictive :



A^{2-} représente la totalité des ions oxalate sous toutes ses formes.

$$[\text{A}^{2-}]_t = [\text{A}^{2-}] + [\text{AH}^-] + [\text{AH}_2]$$

$$= [\text{A}^{2-}] \left(1 + \frac{h}{K_{a_2}} + \frac{h^2}{K_{a_2} K_{a_1}} \right) = [\text{A}^{2-}] \alpha(h)$$

avec :

$$\alpha(h) = \left(1 + \frac{h}{K_{a_2}} + \frac{h^2}{K_{a_2} K_{a_1}} \right)$$

Le précipité est totalement dissous si $[\text{A}^{2-}]_t = 10^{-4}$ mol.L⁻¹ et $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (si tout est en solution aqueuse).

$$K'_s = K_s \times \alpha(h) = [\text{A}^{2-}]_t \times [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-7}$$

$$\alpha(h) = 40 \iff pH = 2,72$$

8.12 Influence de la complexation sur la solubilité

1. Il faut, en premier lieu, s'assurer que le précipité est bien présent. Pour cela, calculons le quotient de réaction donné par :

$$Q_r = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{0,10} \times \left(\frac{2,0 \cdot 10^{-2}}{0,10} \right)^2 = 10^{-2,4}$$

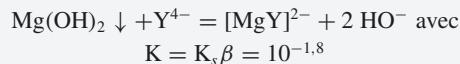
Comme $Q_r > K_s$, le précipité est bien présent. L'équilibre de contrôle s'écrit :



Mg^{2+} est peu produit, mais fortement consommé par la réaction d'équation bilan suivante :



L'équation bilan de la RPG décrivant le phénomène s'écrit donc :



2. Un tableau d'avancement (en mol) sur la RPG permet de répondre à la question :

Mg(OH) ₂	↓	+ Y ⁴⁻	= [MgY] ²⁻	+ 2 HO ⁻
e.i	10 ⁻²	n	0	0
e.f	ε	n - 10 ⁻²	10 ⁻²	2.10 ⁻²

Au moment où la dernière particule de solide disparaît, la constante d'équilibre est toujours vérifiée :

$$K = \frac{\frac{10^{-2}}{0,1} \times \left(\frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,1}\right)^2}{n - 10^{-2}}$$

Dans l'expression de la constante d'équilibre, il faut utiliser les concentrations et non pas les quantités de matière.

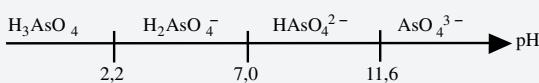
On trouve alors $n = 3,5 \cdot 10^{-2}$ mole. On calcule ensuite [Mg²⁺] :

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{MgY}]^{2-}}{\beta \times [\text{Y}^{4-}]} = \frac{10^{-1}}{10^{8,8} \times 0,25} = 10^{-9,2} \text{ mol.L}^{-1}$$

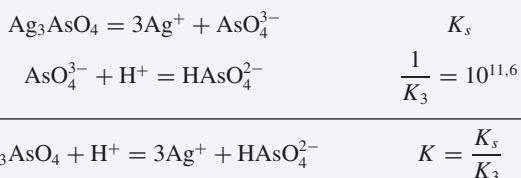
qui est bien négligeable devant les autres concentrations, justifiant *a posteriori*, l'approximation faite pour écrire la RPG.

8.13 À propos des sels d'arsenic

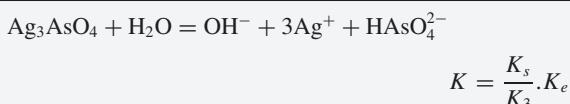
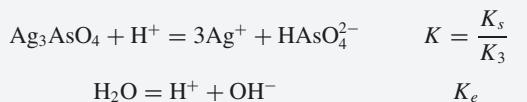
Commençons déjà par tracer un diagramme de prédominance des espèces acido-basiques contenant l'arsenic :



1. Lorsque le pH est fixé à 9,05, l'espèce qui prédomine est HAsO_4^{2-} . Par conséquent l'espèce AsO_4^{3-} est minoritaire et ne doit pas apparaître dans l'équation de la réaction prépondérante généralisée.



Mais comme on est en milieu basique, il vaut mieux équilibrer cette équation avec des ions OH^- .



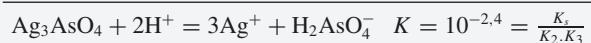
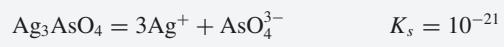
Faisons un bilan en concentration :

Ag_3AsO_4	H_2O	OH^-	3Ag^+	HAsO_4^{2-}
excès	-	s	3s	s

$$\text{avec } K = \frac{K_s}{K_3} \cdot K_e = 27s^5$$

Le pH étant fixé ($pH = 9,05$), nous connaissons aussi pOH ($p\text{OH} = 4,95$) c'est-à-dire $[\text{OH}^-] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et par conséquent aussi s puisque $s = [\text{OH}^-]$. On en déduit naturellement la valeur de $K_s = \frac{27s^5 \cdot K_3}{K_e} = 1,2 \cdot 10^{-21}$ c'est-à-dire $pK_s = 20,9$.

2. Maintenant le pH est fixé à 5,65 et l'espèce majoritaire contenue de l'arsenic est H_2AsO_4^- :



Faisons un bilan de concentrations :

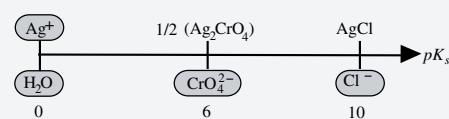
Ag_3AsO_4	2H^+	3Ag^+	H_2AsO_4^-
excès	$\underbrace{10^{-5,65}}_{\text{constante}}$	3s	s

$$\text{avec } K = \frac{27s^4}{h^2} \Leftrightarrow s = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

8.14 Méthode de Mohr

1. La stœchiométrie des deux sels n'est pas la même : l'expression des produits de solubilité non plus (voir paragraphe 8.2.5).

2. Construisons une échelle de donneur d'ion argent pour une particule échangée :



C'est le chlorure d'argent qui apparaît en premier et celà, dès la première goutte de nitrate d'argent versée selon l'équation-bilan : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$.

3. On a $C \times V_{eq} = C_0 \times V_0$. On trouve $C_0 = 0,018 \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration de la solution de Cl^- vaut $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

4. Lorsque le précipité de chromate d'argent apparaît, $K_{s2} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$ avec $[\text{CrO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ si l'on néglige la dilution, c'est-à-dire $[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

D'où :

$$n_{Ag^+_{restant}} = 100 \cdot 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{Ag^+_{introduit}} = 9 \cdot 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-1} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

la précision du dosage est 1,1 %.

5. À l'équivalence, $[Ag^+] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (si l'on néglige la dilution au cours du dosage). L'équilibre de mise en solution suivant :

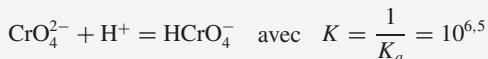


permet de calculer $[OH^-]$ lorsque l'oxyde d'argent apparaît :

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Ag^+]^2}} = 9,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

soit $pH \leq 10$ (cette limite correspond au pH au-dessus duquel le précipité d'hydroxyde d'argent apparaît).

6. En milieu acide le précipité de chromate d'argent peut se redissoudre à cause de la suite de réactions suivantes :



L'ion CrO_4^{2-} est, dans des conditions acides, minoritaire devant les autres, d'où l'équation-bilan de la réaction prépondérante écrite ci-dessus.

7. Si l'on souhaite une précision de 2 %, il faut que $[Ag^+] \leq 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et par conséquent $[CrO_4^{2-}] \geq 7,72 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Comme on avait introduit $[CrO_4^{2-}] \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, on a :

$$[HCrO_4^-] = (2,5 \cdot 10^{-5}) - (7,72 \cdot 10^{-6}) = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

En appliquant la relation $pH = pK_a + \log\left(\frac{[CrO_4^{2-}]}{[HCrO_4^-]}\right)$, on trouve assez simplement :

$$h \leq 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ c'est-à-dire } pH \geq 6,15$$

Pour conclure, les conditions de pH optimales pour mener ce type de dosage sont les suivantes :

$$6,15 \leq pH < 10$$

8.15

Solubilité de l'acétate d'argent

Il faut procéder en deux étapes :

- On exprime la solubilité de deux manières avec des bilans séparés sur les anions et les cations. Dans une solution saturée en acétate d'argent, le solide passé en solution se retrouve sous la forme d'ions Ag^+ d'une part et sous forme

CH_3COO^- et CH_3COOH (selon le pH) d'autre part. On peut donc écrire simplement :

$$s = [Ag^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

- On utilise des constantes d'équilibre pertinentes pour exprimer s en fonction de h :

Comme $K_a = \frac{[CH_3COO^-] \times h}{[CH_3COOH]}$, l'expression précédente s'écrit :

$$s = [CH_3COO^-] \times \left(1 + \frac{h}{K_a}\right)$$

À partir de l'expression du $K_s = [Ag^+][CH_3COO^-]$, on tire :

$$K_s = \frac{s^2}{\underbrace{\frac{1}{relatif \ à \ CH_3COO^-}}_{K_a} + \underbrace{\frac{h}{relatif \ à \ CH_3CO_2H}}_{K_a}}$$

soit :

$$s = \sqrt{\underbrace{\frac{K_s}{K_a}}_{relatif \ à \ CH_3CO_2H} h + \underbrace{\frac{K_s}{K_a}}_{relatif \ à \ CH_3COO^-}}$$

Pour représenter graphiquement s en fonction du pH , une étude asymptotique suffit :

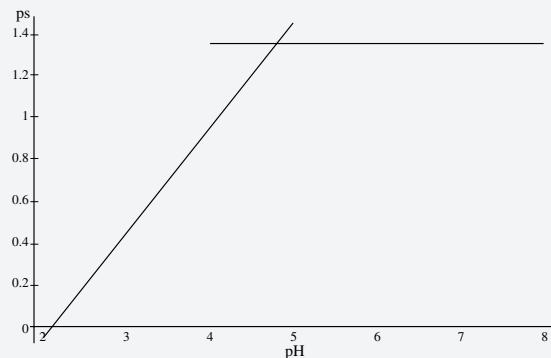
- Lorsque $pH < pK_a - 1$, $[CH_3COOH] \gg [CH_3COO^-]$ et donc $s \approx [CH_3COOH]$:

$$s \approx \sqrt{\frac{K_s}{K_a}} h \text{ soit } ps \approx -1,1 + \frac{1}{2} pH$$

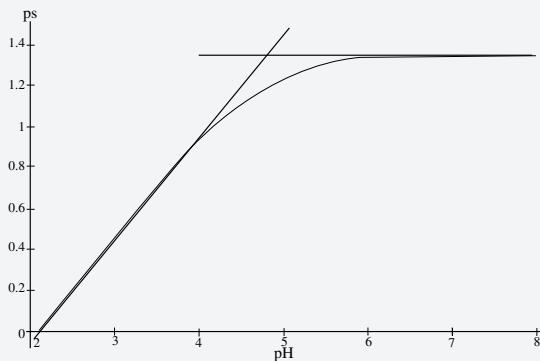
- Lorsque $pH > pK_a + 1$, $[CH_3COO^-] \gg [CH_3COOH]$ et donc $s \approx [CH_3COO^-]$:

$$s \approx \sqrt{K_s} \text{ soit } ps \approx 1,4$$

Ces deux droites constituent le tracé asymptotique de $ps = f(pH)$:



Ces deux droites ont un point d'intersection dont l'abscisse vaut 4,8 c'est-à-dire le pK_a du couple acido-basique. Bien entendu, entre $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$ l'évolution n'est pas affine et il faut utiliser la relation exacte. La représentation graphique est la suivante :



Le domaine situé en dessous de la courbe correspond à une situation hors équilibre pour laquelle la concentration serait supérieure à la solubilité du solide. Tant que l'on se trouve au-dessus de la courbe, la solution n'est pas saturée. Sur la courbe, la solution est saturée et la concentration est égale à la solubilité.

8.16 Solubilité du carbonate de calcium

Il faut procéder en deux étapes :

- On exprime la solubilité de deux manières avec des bilans séparés sur les anions et les cations. Dans une solution saturée en carbonate de calcium, la totalité du solide passé en solution se retrouve sous la forme d'ions Ca^{2+} d'une part et sous forme H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} (selon le pH) d'autre part. On peut donc écrire simplement :

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}], \text{ d'où :}$$

- Le K_s et les constantes d'acidité (K_{a_1} et K_{a_2}) permettent d'écrire :

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] \times \left(\frac{h^2}{K_{a_1} K_{a_2}} + \frac{h}{K_{a_2}} + 1 \right)$$

À partir de l'expression du $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$, on tire :

$$K_s = \frac{s^2}{\left(\frac{h^2}{K_{a_1} K_{a_2}} + \frac{h}{K_{a_2}} + 1 \right)}$$

soit :

$$s = \sqrt{K_s \times \left(\frac{h^2}{K_{a_1} K_{a_2}} + \frac{h}{K_{a_2}} + 1 \right)}$$

Il est possible de simplifier le problème en envisageant trois domaines de pH :

- Lorsque $pH < pK_{a_1} - 1$, H_2CO_3 prédomine et par conséquent $s \approx [\text{H}_2\text{CO}_3]$.

L'expression ci-dessus se simplifie ainsi :

$$s \approx \sqrt{K_s \times \left(\frac{h^2}{K_{a_1} K_{a_2}} \right)} \text{ soit}$$

$$ps \approx pH - 4,2$$

- Lorsque $pK_{a_1} + 1 < pH < pK_{a_2} - 1$, HCO_3^- prédomine et par conséquent $s \approx [\text{HCO}_3^-]$. L'expression ci-dessus se simplifie ainsi : $s \approx \sqrt{K_s \times \left(\frac{h}{K_{a_2}} \right)}$ soit

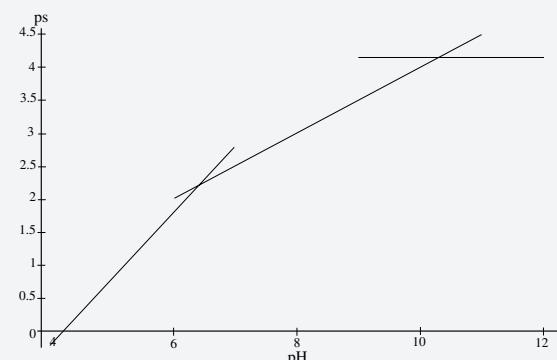
$$ps \approx \frac{1}{2} pH - 1$$

- Lorsque $pH > pK_{a_2} + 1$, CO_3^{2-} prédomine et par conséquent $s \approx [\text{CO}_3^{2-}]$.

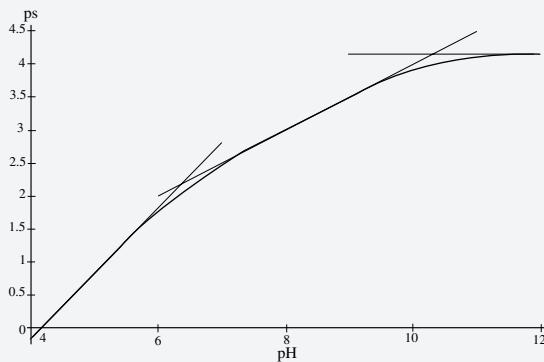
L'expression ci-dessus se simplifie ainsi : $s \approx \sqrt{K_s}$ soit

$$ps \approx \frac{1}{2} pK_s \approx 4,2$$

Ces trois droites constituent le tracé asymptotique de $ps = f(pH)$:



L'intersection des différentes droites se fait pour des points d'abscisse pK_{a_1} et pK_{a_2} . Pour des valeurs du pH proches des pK_a , l'évolution n'est plus affine et il faut utiliser l'expression complète de s en fonction de h (voir ci-dessous l'allure de la courbe en gras) :



8.17

Étude de la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium

Lorsque le premier grain de précipité apparaît, on a :

$$K_s = 10^{-32} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

correspondant à $pH = 4,0$.

En continuant l'ajout de base, le dernier grain de précipité disparaît par la réaction suivante :



et la relation suivante est encore vérifiée :

$$K = K_s \times \beta_4 = \frac{[\text{Al(OH)}_4]^-}{\omega} \overset{1,0 \cdot 10^{-2}}{\underset{\omega}{\overbrace{[]}}}, \text{ d'où } pH = 10,0$$

Il reste à aborder ce qui se passe lorsque le pH est compris entre 4,0 et 10,0.

Lorsque le solide est présent, sa solubilité vaut (il faut prendre en compte toutes les formes solubles de l'ion aluminium : Al^{3+} « nu » et complexé $[\text{Al(OH)}_4]^-$) :

$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(OH)}_4]^-$$

Le produit de solubilité étant vérifié, les relations précédentes sont toujours vérifiées :

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{K_s}{\omega^3} = \frac{K_s h^3}{K_e^3}$$

$$\text{et } [[\text{Al(OH)}_4]^-] = K_s \beta_4 \omega = \frac{K_s \beta_4 K_e}{h}$$

par conséquent, on a :

$$s = \underbrace{\frac{K_s h^3}{K_e^3}}_{\text{relatif à Al}^{3+}} + \underbrace{\frac{K_s \beta_4 K_e}{h}}_{\text{relatif à } [\text{Al(OH)}_4]^-}$$

Une valeur de h existe pour laquelle s est extrémale. En résolvant $\frac{ds(h)}{dh} = 0$, on trouve cette valeur (qui correspond à un minimum de solubilité) : $pH_m = 5,6$.

- Lorsque $[\text{Al}^{3+}] > 10 \times [\text{Al(OH)}_4]^-$, c'est-à-dire :

$$\frac{K_s h^3}{K_e^3} > 10 \times \frac{K_s \beta_4 K_e}{h}$$

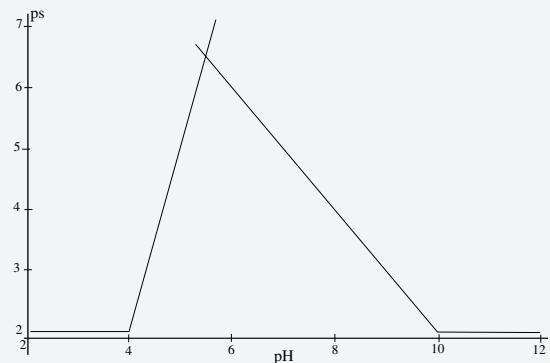
on trouve que $pH < 5,2$. On a alors $s \approx [\text{Al}^{3+}] = \frac{K_s h^3}{K_e^3}$, par conséquent $ps = 3pH - 10$.

- Lorsque $[[\text{Al(OH)}_4]^-] > 10 \times [\text{Al}^{3+}]$, c'est-à-dire :

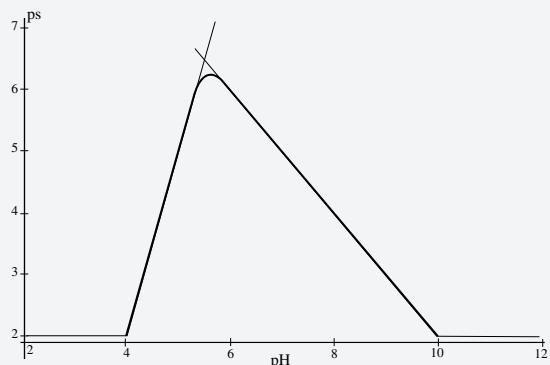
$$\frac{K_s \beta_4 K_e}{h} > 10 \times \frac{K_s h^3}{K_e^3}$$

on trouve que $pH > 5,8$. On a alors $s \approx [[\text{Al(OH)}_4]^-] = \frac{K_s \beta_4 K_e}{h}$, par conséquent $ps = 12 - pH$.

Le tracé asymptotique de $ps = -\log(s) = f(pH)$ est représenté ci-dessous :



L'évolution complète est présentée sur la figure suivante :



8.18

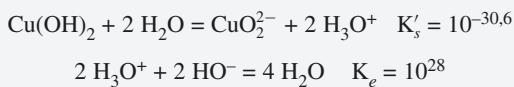
Étude de la solubilité de l'hydroxyde de cuivre

Lorsque le premier grain de précipité apparaît, on a :

$$K_s = 10^{-18,8} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

correspondant à $pOH = 7,9$, soit $pH = 6,1$.

En continuant l'ajout de base, le dernier grain de précipité disparaît par la réaction suivante :



et la relation suivante est encore vérifiée :

$$K = \frac{\overbrace{[\text{CuO}_2^{2-}]}^{1,0 \cdot 10^{-3}}}{\omega^2}, \text{ d'où } pH = 13,8$$

Le précipité n'existe qu'à partir de $pH = 6,1$ et jusqu'à $pH = 13,8$. Il reste à aborder ce qui se passe lorsque le pH est compris entre ces deux valeurs.

Le solide étant présent, sa solubilité vaut (il faut prendre en compte toutes les formes solubles de l'ion cuivre : Cu^{2+} « nu » et complexé CuO_2^{2-}) :

$$s = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuO}_2^{2-}]$$

Le produit de solubilité étant vérifié, les relations précédentes sont toujours vérifiées :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_s}{\omega^2} = \frac{K_s h^2}{K_e^2} \quad \text{et} \quad [\text{CuO}_2^{2-}] = K \omega^2 = \frac{K K_e^2}{h^2}$$

par conséquent, on a :

$$s = \underbrace{\frac{K_s h^2}{K_e^2}}_{\text{relatif à Cu}^{2+}} + \underbrace{\frac{K K_e^2}{h^2}}_{\text{relatif à CuO}_2^{2-}}$$

Une valeur de h (soit pH_m le pH correspondant) existe pour laquelle s est extrémale.

Dérivons l'expression précédente par rapport à h :

$$\frac{ds(h)}{dh} = \frac{2K_s h}{K_e^2} - 2 \frac{K K_e^2}{h^3}$$

En résolvant $\frac{ds(h)}{dh} = 0$, on trouve cette valeur (qui correspond à un minimum de solubilité) : $h = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, soit $pH_m \approx 10,0$.

• Lorsque $[\text{Cu}^{2+}] > 10 \times [\text{CuO}_2^{2-}]$, c'est-à-dire :

$$\frac{K_s h^2}{K_e^2} > 10 \times \frac{K K_e^2}{h^2}$$

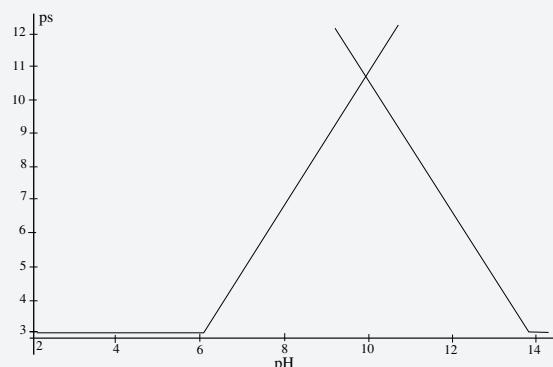
on trouve que $pH < 9,7$. On a alors $s \approx [\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_s h^2}{K_e^2}$, par conséquent $ps = 2pH - 9,7$.

• Lorsque $[\text{CuO}_2^{2-}] > 10 \times [\text{Cu}^{2+}]$, c'est-à-dire :

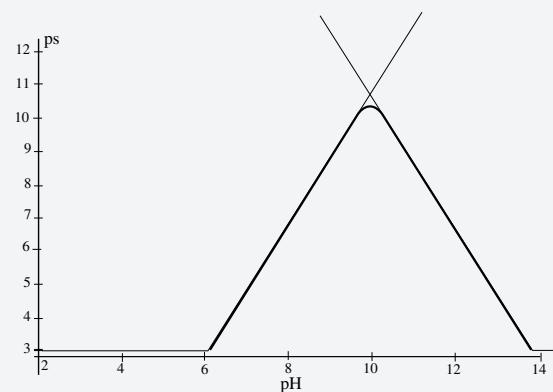
$$\frac{K K_e^2}{h^2} > 10 \times \frac{K_s h^2}{K_e^2}$$

on trouve que $pH > 10,2$. On a alors $s \approx [\text{CuO}_2^{2-}] = \frac{K K_e^2}{h^2}$, par conséquent $ps = 30,6 - 2pH$.

Le tracé asymptotique de $ps = -\log(s) = f(pH)$ est représenté ci-dessous :



L'évolution complète est présentée sur la figure suivante :



Les réactions d'oxydo-réduction

CHAPITRE 9

Plan

9.1 Échange d'électrons	204
9.2 Définitions fondamentales	205
9.3 Nombres d'oxydation	205
9.4 Cellule électrochimique	210
9.5 Pile électrochimique	210
9.6 Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction	211
9.7 Relation de Nernst	212
9.8 Prévision des réactions rédox	212
9.9 Méthode de la réaction prépondérante	214
9.10 Calcul d'un potentiel standard inconnu	215
9.11 Dosage rédox	217
Tests et exercices	220
Corrigés des exercices	224

Introduction

Ce chapitre propose une étude quantitative des phénomènes rédox par la méthode de la réaction prépondérante et l'étude d'un titrage d'oxydo-réduction

Prérequis

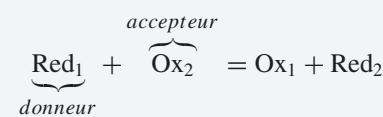
- Définitions des notions élémentaires : oxydant, réducteur, oxydation, réduction, couple rédox, dosage rédox simple.

Objectifs

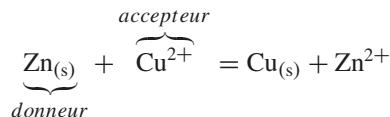
- Déterminer l'état d'équilibre de n'importe quelle solution aqueuse siège d'une réaction rédox par la méthode de la réaction prépondérante. Appliquer ces résultats aux dosages d'oxydo-réduction.

9.1 Échange d'électrons

La particule échangée est maintenant l'électron (on retrouve le cas des échanges de protons car quel que soit le problème d'oxydo-réduction, la particule échangée reste la même). Ce transfert a lieu entre un **donneur** et un **accepteur**. L'électron libre n'existe pas en solution aqueuse.



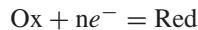
par exemple :



9.2 Définitions fondamentales

Définitions

- Un **oxydant** est une espèce capable de **capter** des électrons.
- Un **réducteur** est une espèce capable de **céder** des électrons. Ces transferts électroniques sont représentés de façon symbolique par une demi-équation de la forme :



- Un **couple oxydant-réducteur** est un couple dont les membres sont liés par une relation d'**échange électronique**. Ce couple est le plus souvent (mais pas conventionnellement) noté sous la forme Ox/Red.

9.2.1 Vocabulaire

L'espèce « Ox » d'un couple oxydant-réducteur subit une **réduction** (gain d'électrons) lors de la transformation $\text{Ox} + ne^- = \text{Red}$ tandis que « Red » subit une **oxydation** (perte d'électrons) lors de la transformation $\text{Red} = \text{Ox} + ne^-$.

9.2.2 Réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction d'échange électronique entre le donneur d'un couple et l'accepteur d'un autre couple. L'équation de la réaction prend la forme suivante :



Ce transfert peut être décomposé en deux demi-équations ne faisant intervenir qu'un seul couple à la fois.

9.3 Nombres d'oxydation

La compréhension et l'assimilation de ce paragraphe est déterminante pour la suite. Ne passez pas aux paragraphes suivants si ces notions de nombre d'oxydation et d'équilibrage d'équation rédox ne sont pas parfaitement sues

9.3.1 Définition

Définition

Le nombre d'oxydation (n. o.) est une quantité formelle caractérisant l'état d'oxydation d'un élément chimique engagé dans un ion ou une molécule. Il s'agit de la charge que porterait un atome de cet élément si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome lié le plus électronégatif. Un **nombre d'oxydation** est généralement écrit en chiffres romains.

9.3.2 Détermination des n. o

Molécule diatomique homonucléaire (exemple Cl₂) :

Le doublet d'électrons formant la liaison de valence est réparti également entre les deux atomes qui sont de même nature, par conséquent aucune charge formelle ne peut être attribuée à l'atome de chlore. Le n.o du chlore est ici égal à zéro.

Molécule diatomique hétéronucléaire (exemple HCl) :

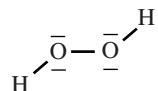
Le doublet liant est formellement attribué à l'atome le plus électronégatif (le chlore) qui possède donc autour de lui un électron de plus que le nombre habituel (ses 7 électrons de valence + celui venant de l'hydrogène par la liaison de valence). Le n. o du chlore vaut alors – I et celui de l'hydrogène + I.

Molécule hétéronucléaire (exemple H₂O) :

Les deux atomes d'hydrogène jouent le même rôle structural, on attribue les électrons de leur liaison à l'atome d'oxygène qui possèdera par conséquent deux électrons de plus que ses 6 électrons de valence habituels, son nombre d'oxydation vaudra alors – II. Chaque hydrogène aura un nombre d'oxydation + I.

Molécule hétéronucléaire (exemple H₂O₂) :

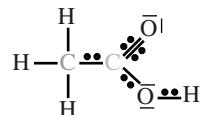
Les deux atomes d'hydrogène jouent le même rôle, les deux atomes d'oxygène jouent aussi le même rôle (mais différent de celui des atomes d'hydrogène !). Pour cette molécule, il faut savoir si les deux atomes d'oxygène sont liés ou pas. Voici le schéma de Lewis de cette molécule (peroxyde d'hydrogène) :



Les deux atomes d'oxygène étant liés l'un à l'autre, on ne peut leur attribuer que les électrons de la liaison de valence des deux atomes d'hydrogène. Par conséquent, le n. o des atomes d'oxygène vaut – I. Celui des atomes d'hydrogène vaut + I.

Molécule hétéronucléaire (exemple CH₃CO₂H) :

Les deux atomes d'oxygène ne jouent pas le même rôle structural, ni certains atomes d'hydrogène, ni les atomes de carbone. Il faut disposer du schéma de Lewis de l'acide éthanoïque :



Les points noirs ont été ajoutés pour visualiser les électrons des liaisons de valence. En ce qui concerne l'atome de carbone bleu clair : Il a perdu trois électrons (ceux participant aux liaisons avec les atomes d'oxygène), son n. o vaut + III. En ce qui concerne l'atome de carbone bleu foncé : Il a gagné trois électrons (ceux participant aux liaisons avec les atomes d'hydrogène), son n. o vaut - III. Les atomes d'oxygène sont à - II et les atomes d'hydrogène à + I.

Les ions simples

Le n. o est égal à la charge de l'ion ($\text{Na}^+ : + \text{I}$; $\text{Ca}^{2+} : + \text{II}$; $\text{S}^{2-} : - \text{II}$; $\text{Cl}^- : - \text{I}$).

Les ions polyatomiques

La somme algébrique des n. o des atomes constitutifs d'un ion est égal à la charge de celui-ci.

Exemple 1 $\longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$

Les 4 atomes d'oxygène jouent le même rôle et il n'y a pas de liaison O–O. Ils sont tous - II et par conséquent l'atome de soufre est + VI.

Exemple 2 $\longrightarrow \text{MnO}_4^-$

Les 4 atomes d'oxygène jouent le même rôle et il n'y a pas de liaison O–O. Ils sont tous - II et par conséquent l'atome de manganèse est + VII.

L'ensemble de ces règles a permis de déterminer un n.o. pratiquement constant pour quelques éléments très couramment utilisés en chimie :

Élément	n. o (le plus fréquent)	Remarque
H	+ I	- I dans les hydrures (NaH , LiH , etc.)
O et S	- II	- I dans les liaisons O–O (ou S–S)
Halogènes	- I	+ I dans les composés interhalogénés
Métaux alcalins	+ I	(ICl , ClB)
Alcalino-terreux	+ II	

- Un élément qui subit une oxydation voit son nombre d'oxydation augmenter ;
- Un élément qui subit une réduction voit son nombre d'oxydation diminuer ;
- Lors d'une réaction rédox, la variation du nombre d'oxydation de l'élément réduit (oxydé) est négative (positive), elle correspond au nombre d'électrons échangés entre les deux espèces : la somme de ces deux variations doit être nulle.

9.3.3

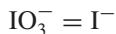
Application à l'équilibrage des demi-équations et des équations rédox

Les demi-équations rédox

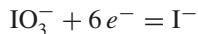
Nous allons illustrer cette partie avec quelques exemples :

• Cas du couple IO_3^-/I^-

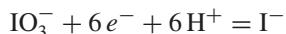
Écrire de part et d'autre la forme oxydée puis la forme réduite en veillant à respecter la conservation de la matière pour l'élément qui subit la variation du n. o. Dans notre cas, ce point n'est pas à effectuer :



Calculer le nombre d'oxydation (+ V pour l'iode à gauche et – I pour l'iode à droite). Il y a un écart de 6. Il faut donc rajouter à gauche 6 électrons pour équilibrer d'un point de vue rédox :



Équilibrer les charges avec des ions H^+ par défaut. Dans notre cas, il en faut 6 à gauche :



Enfin, équilibrer la matière avec de l'eau. Dans notre cas il faut $3\text{H}_2\text{O}$ à droite :

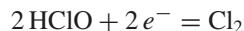


• Cas du couple HClO/Cl_2

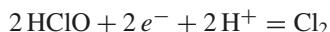
Nous suivons le même canevas que ci-dessus :



Il faut respecter la conservation de la matière pour l'élément qui subit la variation du n. o. (Cl) d'où le coefficient 2. À gauche, on a + I pour le chlore et à droite, on a 0 pour le même élément. Il y a donc un écart de 1 unité de n. o. **par atome de chlore**, il faut donc rajouter 2 électrons à gauche :



Équilibrer les charges avec des ions H^+ par défaut. Dans notre cas, il en faut 2 à gauche :

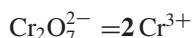


Enfin, équilibrer la matière avec de l'eau. Dans notre cas il faut $2\text{H}_2\text{O}$ à droite :

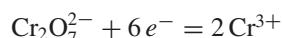


• Cas du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

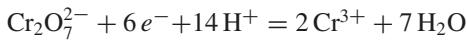
Nous suivons le même canevas que ci-dessus :



Le chrome à gauche est à + VI et à droite + III. Il y a trois unités d'écart **par atome de chrome**, soit 6 (2×3) en tout (puisque'il y a 2 atomes de chrome) :

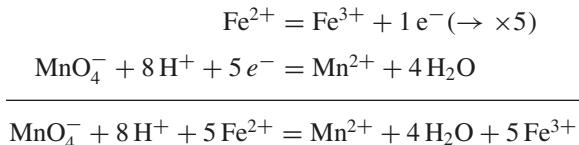


puis :



Les équations rédox

On établit les deux demi-équations rédox relatives à chaque couple. On les écrit dans le sens où elles se déroulent et on les additionne après les avoir éventuellement multipliées par un coefficient pour que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons captés. Voici l'exemple de l'oxydation des ions ferreux (Fe^{2+}) par les ions permanganate (MnO_4^-) :



Les électrons n'existant pas en solution aqueuse, ils ne doivent pas apparaître dans l'écriture d'une équation-bilan.

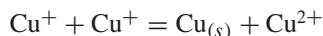
9.3.4 Définitions

Réaction de dismutation

Définition

Au cours d'une réaction rédox si le nombre d'oxydation d'un même élément augmente et diminue simultanément, il s'agit d'une réaction de **dismutation**.

Exemple



L'élément cuivre évolue d'un nombre d'oxydation + I vers 0 et + II.

Réaction de médiamutation

Définition

Au cours d'une réaction rédox, si un élément chimique présent sous deux nombres d'oxydation différents évolue en une espèce contenant l'élément chimique à un nombre d'oxydation intermédiaire, il s'agit d'une **médiamutation** (ou **rétrodismutation**).

Exemple



Le nombre d'oxydation du manganèse évolue de +VII et +II à +IV.

9.4 Cellule électrochimique

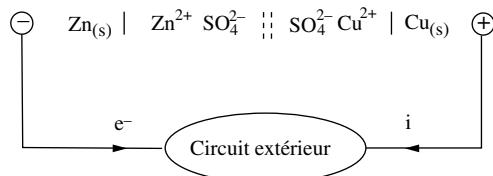
Pour envisager une étude quantitative de l'oxydoréduction, il faut comparer des oxydants entre eux, ou des réducteurs entre eux, c'est-à-dire mesurer un « **pouvoir oxydant** » ou un « **pouvoir réducteur** ». Dans ce but, on utilise, notamment, des électrodes métalliques dont voici deux exemples :

- Une lame de fer qui plonge dans une solution d'ions Fe^{2+} ;
- Un fil de platine qui plonge dans une solution d'ions Fe^{2+} et d'ions Fe^{3+} .

On appelle ces électrodes des **demi-piles**.

9.5 Pile électrochimique

En associant entre elles différentes demi-piles, on constitue une **cellule électrochimique** pouvant fonctionner en **générateur (pile)** ou en **récepteur (électrolyseur)**. Un exemple d'une pile est la pile Daniell vue en terminale S. Elle est constituée d'une demi-pile associant une lame de zinc baignant dans une solution de sulfate de zinc (II) et d'une demi-pile associant une lame de cuivre baignant dans une solution de sulfate de cuivre (II). Les deux demi-piles sont reliées par un **pont salin électrolytique**. Pour cette pile, une représentation est la suivante :

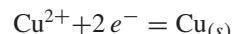


Au pôle \ominus , on observe une réaction d'oxydation :



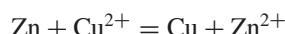
Une électrode siège d'une **oxydation** est appelée **anode**.

Au pôle \oplus , on observe une réaction de réduction :



Une électrode siège d'une **réduction** est appelée **cathode**.

La réaction d'oxydoréduction globale traduisant le fonctionnement de la pile est une combinaison linéaire de ces deux demi-équations :



On l'appelle réaction électrochimique. En fait, il ne s'agit pas d'une réaction proprement dite, mais d'un bilan effectif de matière et de charge.

En appelant V_D le potentiel électrique de l'électrode de droite et V_G le potentiel électrique de l'électrode de gauche lorsque la cellule est en circuit ouvert ($i = 0$), la force électromotrice de cette pile est par définition :

$$\mathcal{E} = V_D - V_G$$

En pratique, elle se mesure avec un voltmètre électronique à haute impédance d'entrée. Lorsque tous les constituants sont dans les conditions standard, \mathcal{E} est la force électromotrice standard \mathcal{E}° de la cellule électrochimique.



Les conditions standard correspondent à une situation où la pression P vaut $P^{\circ} = 1$ bar quelle que soit la température.

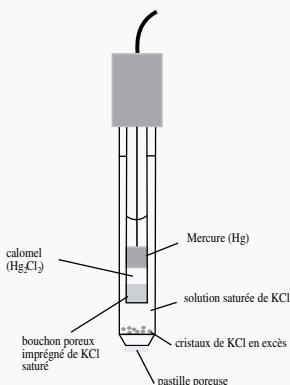
9.6 Potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction

Seules les différences de potentiel sont mesurables. Le potentiel d'une électrode ne peut se mesurer que par rapport à celui d'une électrode de référence.

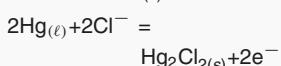
On a décidé (il s'agit d'une convention) qu'une électrode particulière serait prise comme référence, il s'agit de l'**électrode standard à hydrogène** (ESH) :



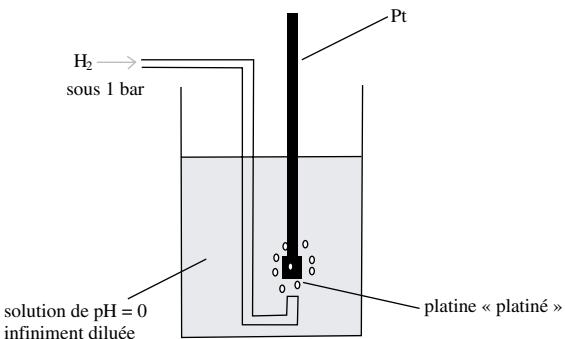
Une telle électrode est difficile à réaliser expérimentalement. Il existe d'autres électrodes de référence dont le potentiel est parfaitement connu par rapport à l'ESH. C'est le cas de l'**électrode au calomel, saturée en KCl**, notée ECS dont voici un schéma :



Cette électrode met en jeu le couple $Hg_2Cl_{2(s)} / Hg_{(l)}$:



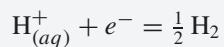
Le potentiel de l'ECS vaut $+0,246$ V (à 298 K) par rapport à celui de l'ESH.



La schématisation de cette électrode est la suivante :

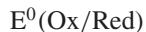


Elle met en jeu le couple $H_{(aq)}^+ / H_2$ et sa demi-équation associée est :



L'association de cette demi-pile avec une autre demi-pile faisant intervenir un autre couple rédox constitue une cellule électrochimique. On peut mesurer, à ses bornes, la différence de potentiel à l'aide d'un voltmètre électronique : il s'agit du **potentiel rédox** du couple en question, la grandeur est algébrique.

Si les espèces du couple rédox étudié sont dans leur état **standard**, on mesure le **potentiel standard d'oxydoréduction** du couple Ox/Red à une température donnée, on le note :



Cette grandeur qui ne dépend que de la nature de Ox et Red est une constante caractéristique d'un couple Ox/Red donné.

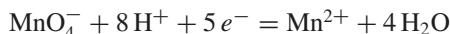
De cette définition du potentiel redox, il résulte qu'à toute température :



9.7 Relation de Nernst

Énoncé

Pour le couple rédox suivant :



l'expression du potentiel par rapport à l'électrode standard à hydrogène s'écrit :

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

 L'équation de Nernst ne s'applique qu'à une électrode non parcourue par un courant électrique (équilibre électrochimique)

Pour appliquer l'équation de Nernst à partir d'une demi-équation rédox, il faut écrire celle-ci équilibrée avec des ions H⁺ (et jamais HO⁻ même si le milieu est basique) car les potentiels standard utilisés en pratique sont des potentiels standard à pH = 0.

 $\ln(10) \approx 2,3$
et $\frac{2,3RT}{F} \approx 0,06$ à 298 K.

On se placera toujours dans la suite à 298 K.

 Cette relation sera démontrée en deuxième année. Lorsque des composés gazeux interviennent dans la demi-équation bilan, ils apparaissent sous la forme de leur pression exprimée en bar dans la relation de Nernst. Les solides n'apparaissent pas dans la relation.

Détail des différents termes :

- R : Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)
- F : Nombre de Faraday (96 500 C.mol⁻¹)
- 5 : Nombre d'électrons impliqués dans la demi-équation-bilan

Formule usuelle à 298 K

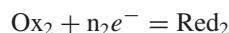
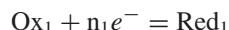
Pour le même couple que ci-dessus, l'expression du potentiel par rapport à l'électrode standard à hydrogène s'écrit :

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

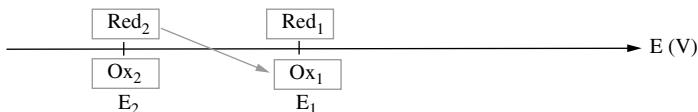
9.8 Prévision des réactions rédox

9.8.1 Quotient de réaction

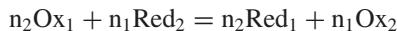
Soit un couple Ox₁/Red₁ de potentiel d'oxydoréduction E₁, et un couple Ox₂/Red₂ de potentiel d'oxydoréduction E₂ caractérisés par les demi-équations suivantes :



Sans restreindre la généralité, on suppose que E₁ > E₂. À l'aide de ces deux couples, on réalise une pile : le couple 1 constitue la demi-pile de « droite » (pôle \oplus) et le couple 2 constitue la demi-pile de « gauche » (pôle \ominus). Les quatre constituants sont alors présents (par paire) mais dans des compartiments séparés.



Les donneurs d'électron sont situés sur la partie supérieure du diagramme et les accepteurs en dessous. La mesure de la force électromotrice (f.e.m.) est donnée par $E = E_1 - E_2$. Le signe de celle-ci est positif et permet de connaître le sens spontané d'évolution du système (donné d'ailleurs par la flèche descendante ci-dessus). L'équation-bilan de la réaction s'écrit donc :



On peut écrire le quotient de réaction Q associé à cette équation-bilan :

$$Q = \frac{[Red_1]^{n_2}[Ox_2]^{n_1}}{[Ox_1]^{n_2}[Red_2]^{n_1}}$$

Pour les deux couples, les deux relations de Nernst s'écrivent :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

En multipliant par $n_1 \times n_2$ chacune de ces deux relations de Nernst, et en soustrayant membre à membre les deux relations obtenues, il vient :

$$n_1n_2(E_2 - E_1) = n_1n_2(E_2^0 - E_1^0) + 0,06 \log Q$$

Cette relation nous permettra de prévoir l'évolution d'un système hors équilibre.

9.8.2

Équilibre chimique du système : constante d'équilibre



Dans la puissance de 10 apparaît la différence $E_1^0 - E_2^0$ qui correspond à la différence du potentiel du couple dont l'oxydant figure parmi les réactifs et du potentiel du couple dont l'oxydant figure parmi les produits de l'équation-bilan.

Le plus souvent, les transformations associées aux réactions d'oxydo-réduction peuvent être considérées comme quantitatives.

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, la pile ne débite plus de courant : la différence des potentiels à ses bornes est donc nécessairement nulle, ce qui se traduit par l'égalité des potentiels des deux couples. Or, selon la loi de Guldberg et Waage, le quotient de réaction à l'équilibre chimique est égal à la constante d'équilibre. D'après la relation précédente ci-dessus, on obtient :

$$0 = n_1n_2(E_2^0 - E_1^0) + 0,06 \log K^0$$

d'où l'on tire la relation :

$$K^0 = 10^{\frac{n_1n_2}{0,06}(E_1^0 - E_2^0)}$$

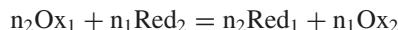
Retenons que $n = n_1n_2$ représente le nombre total d'électrons échangés au cours de la réaction.

9.8.3 Évolution à partir d'une situation hors équilibre

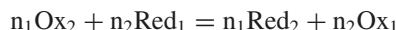
Pour connaître le sens d'évolution spontané d'un système, à partir d'un état initial hors équilibre, il faut comparer le quotient de réaction initial à la constante d'équilibre. À partir des relations précédentes :

$$n_1 n_2 (E_1 - E_2) = 0,06 \log \left(\frac{K^0}{Q} \right)$$

- Supposons qu'à l'état initial, on ait $E_1 > E_2$, alors la relation ci-dessus montre que $K^0 > Q_{initial}$. Par conséquent, la transformation va se dérouler dans le sens d'une augmentation de l'avancement, c'est-à-dire qu'elle s'effectue dans le sens suivant :



- Supposons qu'à l'état initial $E_1 < E_2$, alors on a $K^0 < Q_{initial}$. La transformation se déroule dans le sens où l'avancement décroît :



9.8.4 Résumé

Le signe de $E_1 - E_2$ fixe le sens de réaction qui correspond à l'évolution spontanée du système vers son état d'équilibre. Toutefois, bien souvent, ce signe est le même que celui de $E_1^0 - E_2^0$ indépendant des conditions initiales. L'écart des **potentiels standard** fixe la valeur de la constante d'équilibre et donc la proportion relative de chacune des espèces à l'état d'équilibre final.

La réaction naturelle qui se produit est la réaction entre l'oxydant le plus fort (correspondant au potentiel rédox le plus élevé) avec le réducteur le plus fort (correspondant au potentiel rédox le plus faible). La réaction se poursuit tant que les deux potentiels sont différents ou que l'un des réactifs n'a pas été entièrement consommé. Lorsque le système est à l'équilibre, tous les couples présents ont le même potentiel rédox.

9.9 Méthode de la réaction prépondérante

En traçant une échelle de potentiel **standard** on peut alors classer les couples rédox les uns par rapport aux autres. On entoure ensuite les espèces présentes. Si des réactions prépondérantes quantitatives apparaissent, il faut en tenir compte et aboutir à un système plus simple (solution équivalente). Lorsqu'il ne reste plus que des réactions de constante d'équilibre inférieure ou égale à un, il s'agit d'équilibres de contrôle : un bilan de matière sur ceux-ci détermine l'état d'équilibre.

9.10 Calcul d'un potentiel standard inconnu

9.10.1 Formule de Luther

Elle permet de déduire une nouvelle valeur de potentiel standard, à partir d'autres valeurs déjà connues. Voici deux exemples :

Exemple 1 Le potentiel standard du couple Cu^+/Cu vaut $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = 0,52 \text{ V}$, celui du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ vaut $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,15 \text{ V}$. Calculer $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$, le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu .

Pour nous aider, nous allons tracer un diagramme gradué en nombre d'oxydation :

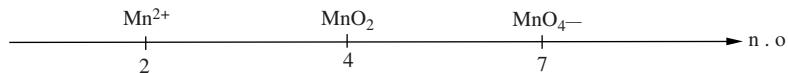


On déduit le nouveau potentiel standard à l'aide d'une relation barycentrique :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = \frac{(2-1)E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + (1-0)E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0}{(2-0)} \approx 0,34 \text{ V}$$

Exemple 2 Même question que précédemment pour le potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ connaissant :

- $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,23 \text{ V}$;
- $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = 1,69 \text{ V}$.

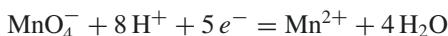


On déduit le nouveau potentiel standard à l'aide d'une relation barycentrique :

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = \frac{(7-4)E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 + (4-2)E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0}{(7-2)} \approx 1,51 \text{ V}$$

9.10.2 Influence du pH

Les tables donnent les potentiels standard à $pH = 0$ du couple équilibré en milieu acide. Lorsque le pH varie, il faut utiliser le potentiel standard conditionnel. Illustrons ce point avec le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:



l'expression du potentiel s'écrit :

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \underbrace{E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06 \times 8}{5} \log [\text{H}^+]}_{\text{potentiel standard conditionnel}} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \underbrace{E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0,06 \times 8}{5} pH}_{\text{potentiel standard conditionnel}} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

Selon la valeur du pH , le potentiel est susceptible d'évoluer une réaction possible avec un autre couple rédox à $pH = 0$ peut devenir impossible à $pH = 14$.

9.10.3 Influence de la précipitation

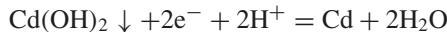
Soit une solution dans laquelle se trouve le solide $\text{Cd}(\text{OH})_2$, une électrode cadmium et des ions Cd^{2+} .

Dès que le solide $\text{Cd}(\text{OH})_2$ est présent en solution, il est en équilibre avec les ions Cd^{2+} au travers de l'équilibre de solubilisation.

Cherchons à exprimer le potentiel standard E_1^o du couple $\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow / \text{Cd}_{(s)}$ en fonction du potentiel standard E_2^o du couple $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}_{(s)}$ et du produit de solubilité $K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2)$.

Il est possible d'écrire deux relations de Nernst :

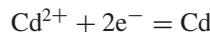
- À partir du couple $\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow / \text{Cd}_{(s)}$, on peut écrire l'équation bilan rédox suivante :



Une lame de cadmium en contact avec le précipité prendrait le potentiel suivant donné par la relation de Nernst :

$$E = E_1^o + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

- Des ions Cd^{2+} sont présents dans la solution à cause de l'équilibre de solubilisation de $\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$ et l'on peut écrire :



Une lame de cadmium prendrait au contact de la solution le potentiel :

$$E = E_2^o + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cd}^{2+}]$$

L'unicité du potentiel d'une solution permet d'écrire :

$$E_1^o + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+]^2 = E_2^o + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cd}^{2+}]$$

$$E_1^o = E_2^o + \frac{0,06}{2} \log \left[\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \right]$$



Les notations $\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$ et $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ sont synonymes.

Nous savons d'autre part que $K_s = [\text{Cd}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2 = [\text{Cd}^{2+}] \times \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2}$, donc :

$$E_1^\circ = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{K_s}{K_e^2}$$



Les exercices 9.13 à 9.16 combinent l'oxydo-réduction avec la précipitation et/ou la complexation.

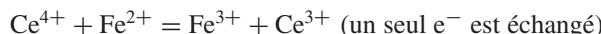
9.11 Dosage rédox

De façon identique aux dosages précédents, nous allons nous intéresser à un dosage particulier pour illustrer la façon de procéder permettant d'établir l'expression analytique du potentiel en fonction du paramètre de titrage.

9.11.1 Présentation du dosage

Il s'agit de doser un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'ions ferreux (Fe^{2+}) de concentration $c_1 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ par un volume V_2 d'ions cériques (Ce^{4+}) de concentration $c_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Les couples impliqués sont $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de potentiel standard $E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ de potentiel standard $E_2^\circ = 1,71 \text{ V}$. La réaction est rapide mais il faut qu'elle soit également quantitative. Pour le montrer, il suffit de calculer la valeur de la constante d'équilibre (*cf* ci-dessous).

L'équation-bilan de la réaction du dosage s'écrit :



$$K^0 = 10^{\frac{1.(1,71-0,77)}{0,06}} \approx 10^{15,67} \text{ à } 25^\circ\text{C} : \text{la réaction est quantitative}$$

Le paramètre de titrage est défini comme suit :

$$x = \frac{V_2}{V_{eq}}$$

À l'équivalence, on a :

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 V_{eq} = c_2 \cdot \frac{V_{eq}}{V_2} \cdot V_2 = c_2 \cdot \frac{1}{x} \cdot V_2$$

donc, on a :

$$x \cdot c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

Le volume équivalent vaut $V_{eq} = 20 \text{ mL}$.

9.11.2 Étude théorique de $E = f(x)$

$$x = 0, \text{ soit } V_2 = 0 \text{ mL}$$

La solution ne contient pas d'ions Fe^{3+} , le potentiel rédox des couples en solution ne peut être déterminé en appliquant la relation de Nernst au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Toutefois, en présence d'oxygène dissous dans la solution, les ions Fe^{2+} s'oxydent pour donner quelques traces d'ions Fe^{3+} ce qui permet de définir le potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (celui-ci dépend de la « fraîcheur » de la solution).

$0 < x < 1$, soit $0 < V_2 < V_{eq}$

L'équation-bilan de la réaction du dosage et le bilan s'écrivent :

Le bilan de matière est en mole dans la mesure où le volume de la solution varie au cours du dosage.

	Ce ⁴⁺	+	Fe ²⁺	=	Ce ³⁺	+	Fe ³⁺	
introduit	$c_2 V_2$		$c_1 V_1$		0		0	mol
équilibre	ϵ		$c_1 V_1 - c_2 V_2$		$c_2 V_2$		$c_2 V_2$	mol

Le potentiel se détermine en appliquant la formule de Nernst à l'un quelconque des deux couples. Avant l'équivalence, il est plus facile d'utiliser le couple Fe³⁺/Fe²⁺

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \cdot \log \left(\frac{c_2 V_2}{c_1 V_1 - c_2 V_2} \right)$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \cdot \log \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

$x > 1$, soit $V_2 > V_{eq}$

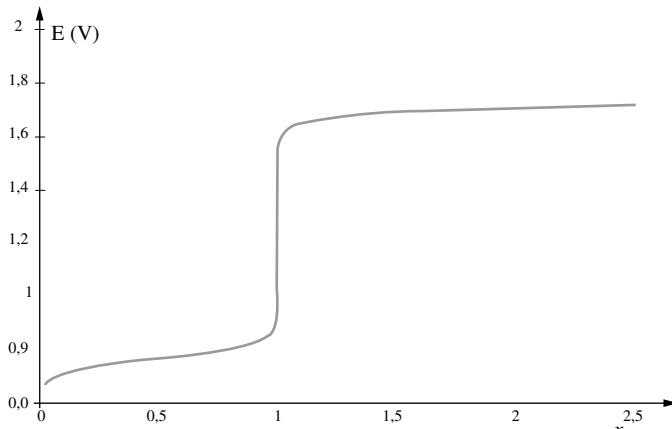
Le potentiel se détermine en appliquant la formule de Nernst à l'un quelconque des deux couples. Après l'équivalence, il est plus facile d'utiliser le couple Ce⁴⁺/Ce³⁺, les ions Fe²⁺ n'existant plus qu'à l'état de trace.

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right)$$

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0,06 \cdot \log \left(\frac{c_2 V_2 - c_2 V_{eq}}{c_2 V_{eq}} \right)$$

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0,06 \cdot \log (x - 1)$$

L'évolution théorique du potentiel en fonction de x est représenté sur la figure suivante :



En pratique un tel potentiel oxyderait l'eau (voir cours de seconde année). La solution prend alors un potentiel mixte bien inférieur à celui que prévoit le calcul.

$x = 1$ correspond à l'équivalence.

On peut suivre expérimentalement le potentiel en fonction de x à l'aide d'un voltmètre électronique et de deux électrodes (l'une en platine et l'autre étant une électrode de référence).

Synthèse

Savoirs

- Toutes les définitions abordées dans ce chapitre
- Relation de Nernst
- Constante d'équilibre

Savoir-faire

- Établir les nombres d'oxydation des éléments dans une entité neutre ou ionique
- Équilibrer les demi-équations rédox et les équations rédox
- Écrire la relation de Nernst

- Calculer la constante d'équilibre
- Comprendre l'influence des réactions acido-basiques, de complexation et de précipitation sur les réactions rédox

Mots-clés

- Oxydant, réducteur, oxydation, réduction, couple rédox
- Nombre d'oxydation, demi-équation rédox, équation rédox
- Dismutation, médiamutation

- Demi-pile, pile, cellule électrochimique, électrode standard à hydrogène, potentiel rédox
- Relation de Nernst
- Dosage rédox

Tests de connaissances

9.1 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Un oxydant capte des électrons.
- b. Un réducteur voit son nombre d'oxydation diminuer au cours d'une réaction rédox.
- c. L'oxydation est une perte d'électrons.
- d. La réduction est un gain d'électrons.
- e. Les électrons n'existent pas en solution aqueuse.

9.2 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Le nombre d'oxydation est une grandeur formelle caractérisant la richesse électronique d'un élément dans un édifice.
- b. Un nombre d'oxydation ne peut pas être négatif.
- c. Un nombre d'oxydation ne peut pas être supérieur au nombre d'électrons de valence d'un atome.
- d. Un nombre d'oxydation nul signifie que l'élément n'est pas lié.
- e. Un nombre d'oxydation négatif signifie que l'élément s'est enrichi en électrons au détriment de ses voisins.

9.3 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Le nombre d'oxydation de l'oxygène vaut toujours -II.
- b. Dans une molécule, tous les éléments identiques ont toujours le même nombre d'oxydation.
- c. Le nombre d'oxydation de l'élément Cr dans l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vaut + XII.
- d. Dans LiH, le nombre d'oxydation de H vaut + I.
- e. Dans I-Cl (chlorure d'iode), le nombre d'oxydation de l'iode vaut + I.

9.4 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Au cours d'une réaction rédox, il y a autant d'électrons cédés que d'électrons captés.
- b. L'oxydation du cuivre métallique par l'acide nitrique met en jeu les couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(g)}$. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



- c. Dans NO_3^- , l'azote a un nombre d'oxydation de + VI.

- d. Pour former une cellule électrochimique, il faut un pont salin conducteur.

- e. Un pont salin est presque toujours constitué de chlorure de sodium (NaCl).

9.5 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. L'électrode standard à hydrogène constitue la référence des potentiels par convention.
- b. Le couple rédox de l'électrode standard à hydrogène est $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$.
- c. Les conditions standard sont établies lorsque $T = 298 \text{ K}$.
- d. L'électrode au calomel saturée contient une solution de KNO_3 saturée.
- e. L'électrode au calomel saturée peut servir d'électrode de référence.

9.6 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Le nombre d'oxydation d'un élément est toujours entier.
- b. L'électrode standard à hydrogène est facilement réalisable au laboratoire.
- c. Le potentiel standard est indépendant du pH .
- d. La constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction est calculée à l'aide des potentiels standard des couples prenant part à la réaction.
- e. La réaction d'oxydation de l'eau ($E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$) par les ions permanganate ($E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$) est une RPQ.

9.7 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Un faraday constitue la charge d'une mole d'électrons.
- b. Le facteur $\frac{\ln(10)RT}{F}$ vaut 0,060 à 298 K.
- c. La constante d'équilibre d'une réaction rédox intègre le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.
- d. Au cours de la réaction de dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+} , on peut déterminer le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ à la demi-équivalence.
- e. À deux fois l'équivalence, on peut mesurer le potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Exercices d'application

9.8 Équilibrage d'équations rédox

- Équilibrer les équation rédox suivantes en milieu acide :
 - $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CO}_2 + \text{HAsO}_4^-$
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{Cr}^{3+} + \text{HCOOH}$
 - $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{F}^- + \text{O}_3$
- Équilibrer les équation rédox suivantes en milieu basique :
 - $\text{ClO}_4^- + \text{C} = \text{CO}_3^{2-} + \text{Cl}_2$
 - $\text{HO}_2^- + \text{IO}_3^- = \text{O}_2 + \text{I}^-$
 - $\text{IO}_3^- + \text{Cr(OH)}_3 = \text{CrO}_4^{2-} + \text{I}^-$

9.9 Une pile de concentration (D'après CCP)

On considère la pile suivante à 25 °C :

- Le compartiment A comporte une électrode de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un becher de 50 mL.
- Le compartiment B comporte une électrode de cuivre plongeant dans un becher de 50 mL contenant un mélange de 20 mL d'une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $c_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et de 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les deux compartiments sont bien entendu reliés par un pont salin de nitrate de potassium gélifié. On donne à 25 °C :

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V} \text{ et } \log(\beta_4) = 12,7.$$

- Déterminer les pôles \oplus et \ominus de cette cellule électrochimique.
- Écrire les équations de réaction à la cathode et à l'anode.
- Écrire l'équation de la réaction se déroulant si on laisse la pile débiter.
- Calculer la constante de réaction.
- Préciser le rôle du pont salin.
- Calculer la force électromotrice de cette pile.

9.10 Une deuxième pile de concentration (D'après CCP)

Pour déterminer K_D du complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, on mesure la force électromotrice d'une pile constituée par 2 cellules reliées par un pont salin.

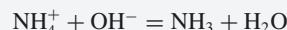
- cellule 1 : 100 cm³ d'une solution NH_4Cl à $4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle trempe une lame de platine platinée sur laquelle on fait barboter H_2 sous une pression de 1 bar.
- cellule 2 : 100 cm³ d'une solution de AgNO_3 à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ complexé par addition de 1,3 g KCN solide dans laquelle trempe une électrode d'argent.

La force électromotrice de cette pile est 0,684 V et $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,26$. On donne : $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$ et $(\frac{RT}{F}) \times \ln(x) \approx 0,06 \times \log(x)$ et $M_{\text{KCN}} = 65,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

- Calculer le potentiel de la cellule 1.
- Calculer $E(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ en déduire $[\text{Ag}^+]$.
- Calculer K_D (constante globale de dissociation) du complexe dicyanoargentate (I) de potassium.

9.11 Détermination d'une constante globale de formation d'un complexe (D'après oraux ENS-Lyon)

Lorsqu'on ajoute progressivement de la soude à une solution aqueuse de nitrate d'ammonium, il se produit la réaction acido-basique suivante :



- Calculer sa constante d'équilibre et montrer que cette réaction est une réaction quantitative. On donne $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$ à 25 °C.

En présence d'ions argent, l'ammoniaque ainsi formé est consommé par la formation d'un complexe d'argent (constante globale de formation β_p).

- Donner l'équation de formation de ce complexe.
- Le point d'inflexion observé sur la courbe de variation du potentiel E d'une électrode appropriée par rapport à une électrode de référence, permettra de déterminer la stoechiométrie du complexe (c'est-à-dire le nombre de ligands autour de Ag^+).
- En supposant que la réaction de complexation est quantitative, expliquer comment on peut accéder à cette stoechiométrie.

Dans un premier becher (becher A), on verse à l'aide de pipettes :

- 5 mL de nitrate d'argent à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 10 mL de nitrate d'ammonium à $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$;
- 35 mL d'eau ;
- Une électrode de mesure.

Dans un deuxième becher (becher B), on verse :

- 50 mL de nitrate de potassium à 1 mol.L^{-1} ;
- Une électrode de référence au calomel saturée.

Puis on relie les deux bechers par un pont ionique au nitrate de potassium.

- Quel type d'électrode est-il judicieux de prendre pour effectuer la mesure du potentiel de la solution du becher A ?
- Pourquoi ne peut-on pas introduire dans le même becher l'électrode de mesure et celle de référence ?

6. Pourquoi le pont ionique est-il préparé avec du nitrate de potassium ?

On ajoute, à la burette, la solution d'hydroxyde de sodium $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ au becher contenant le nitrate d'argent (becher A). On suit l'évolution de la force électromotrice de cette cellule électrolytique en fonction du volume de soude versé. On obtient les résultats suivants :

V_{NaOH} (mL)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0
fem (mV)	421	419	417	416	414
V_{NaOH} (mL)	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
fem (mV)	412	410	408	405	403
V_{NaOH} (mL)	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
fem (mV)	400	397	394	391	387
V_{NaOH} (mL)	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5
fem (mV)	382	377	371	365	355
V_{NaOH} (mL)	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0
fem (mV)	346	331	314	299	285
V_{NaOH} (mL)	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5
fem (mV)	284	265	254	250	244
V_{NaOH} (mL)	15,0	15,5	16,0	16,5	17,0
fem (mV)	240	234	231	225	222
V_{NaOH} (mL)	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5
fem (mV)	219	218	215	213	211

7. Déterminer le volume correspondant au saut de potentiel et p (nombre de ligands autour de Ag⁺).

8. En se plaçant **au-delà** du point d'équivalence pour considérer que tous les ions argent sont complexés, exprimer les concentrations en ammoniaque libre et en complexe en fonction de v_0 , volume initial de la solu-

tion, de v_{NaOH} , volume de soude ajouté, de v_e , volume de soude à l'équivalence, de v_{AgNO_3} , volume de la prise d'essai de nitrate d'argent, de C_{AgNO_3} et C_{NaOH} , concentrations des solutions de nitrate d'argent et de soude.

9. Exprimer β_p en fonction du volume de nitrate d'argent, de la concentration de nitrate d'argent, du volume initial, du volume à l'équivalence, de la concentration en soude, de la concentration en ions argent et du volume de soude ajouté.

Le potentiel initial (avant toute addition de soude) permet de connaître le potentiel normal apparent E_a du couple Ag⁺/Ag par rapport à l'**électrode de référence** puisque :

$$(\text{force électromotrice})_{\text{initiale}} = \Delta E_{\text{initiale}} =$$

$$E_a + \frac{RT}{F} \ln \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot C_{\text{AgNO}_3}}{v_0}$$

Cette valeur de E_a permet ensuite de calculer les différentes concentrations en ions Ag⁺ libres puisque :

$$\Delta E_{\text{mesurée}} = E_a + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+]$$

Ainsi la valeur de la constante β_p peut-être par calculée pour chaque valeur du couple (v, E).

10. Calculer cette constante pour les couples (v, E), du tableau ci-dessous, en faire la moyenne et donner β_p ainsi calculée.

v (mL)	$\Delta E_{\text{mesurée}}$ (mV)	[Ag ⁺]	β_p
14			
16			
17			
18			
19			

Exercices d'approfondissement

9.12 Dismutation

Montrer qu'en présence d'ions Ag⁺, l'iode se dismute en formant de l'iodure d'argent et de l'iodate d'argent peu soluble. Quelle est l'influence du pH sur cet équilibre ? On donne : $E^0(I_2/I^-) = 0,62$ V ; $E^0(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,19$ V ; $pK_s(\text{AgI}) = 16$; $pK_s(\text{AgIO}_3) = 7,5$.

9.13 L'oxalate de plomb

L'oxalate de plomb possède un pK_s qui vaut 10. Par ailleurs, l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) est un diacide dont les pK_a valent 1,25 et 4,27 respectivement.

1. Calculer la solubilité de l'oxalate de plomb.

Une électrode de plomb est plongée dans une solution saturée d'oxalate de plomb et contenant en outre des ions

oxalate à la concentration $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On fait varier le pH de cette solution entre 0 et 7. Le potentiel standard du couple Pb²⁺/Pb vaut $-0,12$ V.

- 2.** Donner l'expression simple du potentiel rédox E, associé au couple du plomb en fonction de K_s et de [C₂O₄²⁻].
 - 3.** En déduire la valeur numérique du potentiel rédox conditionnel E' où [C₂O₄²⁻] est remplacée par [C₂O₄²⁻]_{totale}.
 - 4.** Exprimer le potentiel rédox E en fonction de E' , de [H₃O⁺] et des différentes constantes thermodynamiques.
 - 5.** Montrer que cette expression se linéarise dans certains domaines de pH.
-

9.14 Oxydo-réduction et complexation

On donne :

$$E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = E_1^0 = 0,52 \text{ V et}$$

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = E_2^0 = 0,16 \text{ V.}$$

- 1.** Écrire la réaction de dismutation des ions cuivre (I) et calculer la constante d'équilibre correspondante.
- 2.** En déduire la concentration maximale des ions cuivre (I) dans une solution contenant $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ d'ions cuivreux (Cu²⁺) en présence de cuivre métallique.

En présence d'ammoniaque, les ions cuivreux et cuivreux forment des complexes stables selon :



- 3.** Donner les noms de ces deux complexes.
- 4.** Écrire la nouvelle réaction de dismutation du cuivre (I) en faisant intervenir les formes majoritaires du cuivre (I) et du cuivre (II) dans ce milieu et calculer sa constante de réaction.

$1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de nitrate de cuivre (I) sont introduites dans un litre de solution ammoniacale à $1,0$ mol.L⁻¹ sans variation de volume.

- 5.** Calculer la fraction de cuivre (I) dismuté.
-

9.15 Oxydo-réduction et précipitation

Quelle est la solubilité du bromure d'argent dans une solution de sel cerrique $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ ?

On donne :

$$E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = E_1^0 = 1,11 \text{ V,}$$

$$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = E_2^0 = 1,40 \text{ V,}$$

$$pK_s(\text{AgBr}) = 12,3.$$

9.16 Oxydo-réduction, complexation et précipitation

En présence de cyanure, le sulfure de cuivre (II) se redissout avec formation du complexe dicyanocuprate (I) et de soufre.

- 1.** Écrire l'équation de la réaction et calculer sa constante d'équilibre.
A une solution d'un litre contenant en suspension $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de sulfure de cuivre, on ajoute des ions cyanure.
- 2.** Quelle est la valeur de $pCN = -\log[\text{CN}^-]$ lorsque le sulfure de cuivre est entièrement dissous ?
- 3.** Quelle quantité totale de cyanure a-t-il fallu ajouter ?

On donne :

$$E^0(\text{S}_{(s)}/\text{S}^{2-}) = E_1^0 = -0,48 \text{ V,}$$

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = E_2^0 = 0,16 \text{ V,}$$

$$pK_D(\text{Cu}(\text{CN})_2^-) = 24,4,$$

$$pK_s(\text{CuS}_{(s)}) = 35.$$

9.1

Bonnes réponses : **a., c., d. et e.**

e. S'ils existent en solution aqueuse, c'est un très court moment.

9.2

Bonnes réponses : **a., c., et e.**

9.3

Bonne réponse : **e.**

c. L'élément Cr possède un nombre d'oxydation + VI.

9.4

Bonnes réponses : **a., b., et d.**

9.5

Bonnes réponses : **a. et e.**

9.6

Bonnes réponses : **a., d. et e.**

9.7

Bonnes réponses : **a., b., c., et d.**

e. En théorie cela serait vrai, mais en pratique les choses sont plus compliquées avec l'existence d'un potentiel mixte (*cf* cours de deuxième année).

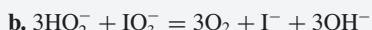
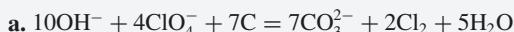
9.8

Équilibrage d'équations rédox

1. En milieu acide :



2. En milieu basique :



9.9

Une pile de concentration

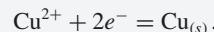
1. Les pôles \oplus et \ominus se déterminent en utilisant la formule de Nernst qui permet de calculer le potentiel de chaque électrode.

$$E_A = E^0 + \frac{0.06}{2} \log[\text{Cu}_A^{2+}]$$

$$E_B = E^0 + \frac{0.06}{2} \log[\text{Cu}_B^{2+}]$$

Mais comme une réaction de complexation a lieu dans le compartiment B, $[\text{Cu}_B^{2+}] < [\text{Cu}_A^{2+}]$ et par conséquent $E_A > E_B$. Le pôle \oplus est l'électrode A (cathode) et la borne \ominus est l'électrode B (anode).

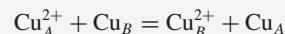
2. À la borne \oplus (cathode) on a une réduction donc :



À la borne \ominus (anode) on a une oxydation donc :



3. L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile est :



4. $K = \frac{[\text{Cu}_B^{2+}]}{[\text{Cu}_A^{2+}]}$. À l'équilibre, les deux potentiels sont égaux, c'est-à-dire que les concentrations de cuivre sont égales dans les deux compartiments $\Rightarrow K = 1$.

5. Le pont salin permet l'électroneutralité de la pile. Il est constitué de nitrate de potassium pour minimiser le potentiel de jonction de la cellule électrochimique (minimiser la résistance interne si le fonctionnement se fait en générateur).

6. Il s'agit dans un premier temps de déterminer la concentration du cuivre (II) dans le compartiment B. Calculons les concentrations initiales en présence :

$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{20 \times 1}{40} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = \frac{20 \times 10^{-2}}{40} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La formation du complexe est quantitative selon :



	Cu^{2+}	4NH_3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
e.i	$5 \cdot 10^{-3}$	0,5	0
e.f	ϵ	0,48	$5 \cdot 10^{-3}$

Ceci permet de calculer la valeur de ϵ .

$$K = 10^{12,7} = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{NH}_3]^4 \times [\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\Leftrightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \epsilon = 1,88^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$$

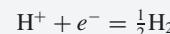
On en déduit la force électromotrice de cette pile :

$$\text{fem} = E_A - E_B = \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}_A^{2+}]}{[\text{Cu}_B^{2+}]} \right) = 0,35 \text{ V}$$

9.10

Une deuxième pile de concentration

1. L'électrode 1 est une électrode standard à hydrogène dont le couple est H^+/H_2 caractérisé par :



La formule de Nernst s'écrit : $E_1 = E_1^0 + \frac{0.06}{1} \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} \right)$.

• La pression valant la pression standard ($P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$) ;

• Le pH valant 4,83 : $pH = \frac{1}{2}[\text{p}K_a - \log(0,4)]$. On a :

$$E_1 = -0,285 \text{ V}$$

2. La cellule 2 constitue le pôle positif de cette pile et fait intervenir le couple Ag^+/Ag , selon $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ avec $E_2 = E_2^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$.

La différence de potentiel mesurée permet alors de calculer $[\text{Ag}^+]$ car :

$$\text{fem} = \Delta E = E_2 - E_1$$

On trouve $[\text{Ag}^+] = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. On note qu'il reste très peu d'ions argent après la réaction de complexation : celle-ci paraît donc quantitative ! Il doit donc y avoir suffisamment d'ions CN^- . Avant la complexation, on a :

$$[\text{CN}^-] = \frac{1,3}{65 \times 0,1} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

3. Écrivons l'équation de la réaction permettant de définir K_D :



On notera que $[\text{CN}^-] = 2[\text{Ag}^+]$. Si le complexe est très stable, K_D est très petit et $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve alors $K_D = 1,64 \cdot 10^{-19}$, valeur qui confirme l'hypothèse formulée pour la trouver : tout l'argent est bien complexé comme nous l'avions présenté au cours de la question précédente.

9.11

Détermination d'une constante globale de formation d'un complexe

1. En travaillant de façon identique aux chapitres précédents, la constante d'équilibre de cette réaction vaut :

$$K = 10^{14-9,2} = 10^{4,8}$$

Au vu de cette valeur relativement grande, on peut affirmer que la réaction est quantitative.

2. L'équation-bilan de formation s'écrit :



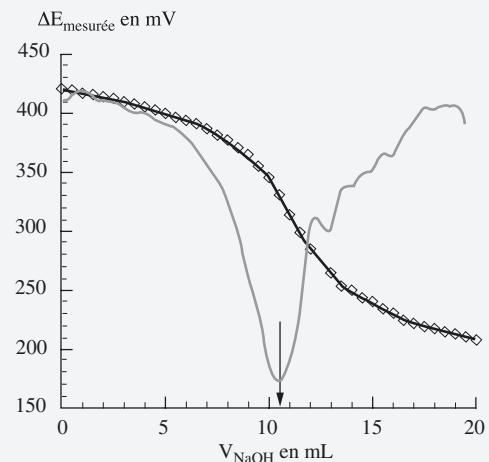
3. Lorsque tous les ions Ag^+ auront été consommés (lorsque la totalité du complexe aura été formé), un saut de potentiel aura lieu. On pourra alors déterminer le volume équivalent de soude versé et donc la quantité de matière d'ammoniaque formée et utilisée pour former le complexe. On pourra en déduire la stœchiométrie de celui-ci.

4. Dans le becher A on dispose déjà des ions Ag^+ , en introduisant une électrode d'argent, le couple rédox $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$ sera constitué et permettra de suivre via l'évolution de son potentiel la concentration en Ag^+ .

5. L'électrode au calomel saturée ne doit jamais être en contact avec une solution contenant des ions Ag^+ puisqu'elle contient des ions Cl^- . Si ces ions étaient présents, il n'y aurait plus de KCl solide dans l'électrode (condition nécessaire pour que son potentiel soit constant) et un précipité AgCl se formerait à l'extrémité de l'électrode et la boucherait : elle serait alors inutilisable.

6. Un pont ionique au nitrate de potassium induit le plus petit potentiel de jonction possible : les mesures de force électromotrice sont le moins possible entachées d'erreur.

7. Sur la figure ci-après sont représentées l'évolution de la force électromotrice de cette cellule électrochimique (courbe noire) et la dérivée de cette dernière (courbe bleue). La flèche grisée repère le volume équivalent : $v_e = 10,60 \text{ mL}$.



L'équivalence correspondant à la fin de la réaction de formation du complexe :

$$n_{\text{OH}^-} = n_{\text{NH}_3} = p \times n_{\text{Ag}^+}$$

$$v_e \times 0,1 = p \times 5 \cdot 10^{-3} \times 0,1$$

$$p = 2,12$$

Le nombre de ligand autour du centre métallique étant entier, on retient la valeur $p = 2$. Il s'agit donc du complexe diammine argent (I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

8. Au-delà de l'équivalence, on a :

$$[\text{NH}_3]_{\text{libre}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot (v - v_e)}{v_0 + v}$$

$$\left[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \right] = \frac{n_{\text{AgNO}_3}}{v_0 + v} = \frac{n_{\text{Ag}^+}}{v_0 + v} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \cdot v_{\text{AgNO}_3}}{v + v_0}$$

9. En injectant ces expressions dans celle donnant β_2 :

$$\beta_2 = \frac{\left[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \right]}{[\text{Ag}^+].[[\text{NH}_3]_{\text{libre}}]^2}$$

On obtient :

$$\beta_2 = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \cdot v_{\text{AgNO}_3} \cdot (v + v_0)}{c_{\text{NaOH}}^2 \cdot (v - v_e)^2 \cdot [\text{Ag}^+]}$$

10. Les différentes mesures de fem vont nous permettre d'accéder à $[\text{Ag}^+]$ et donc à β_2 pour chaque chute de burette au-delà de l'équivalence. Tout d'abord, il faut déterminer E_a :

$$0,421 = \Delta E_{\text{initiale}} = E_a + \frac{RT}{F} \ln \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot C_{\text{AgNO}_3}}{v_0}$$

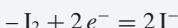
$$\Leftrightarrow E_a = 0,539 \text{ V (avec } T = 298 \text{ K)}$$

v (mL)	$\Delta E_{\text{mesurée}}$ (mV)	[Ag ⁺]	β_p
14	0,250	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$10^{7,33}$
16	0,231	$6,13 \cdot 10^{-6}$	$10^{7,27}$
17	0,222	$4,32 \cdot 10^{-6}$	$10^{7,28}$
18	0,218	$3,70 \cdot 10^{-6}$	$10^{7,22}$
19	0,213	$3,04 \cdot 10^{-6}$	$10^{7,22}$

La valeur moyenne expérimentale donne $\beta_2 = 10^{7,27}$. La valeur tabulée est $\beta_2 = 10^{7,21}$. La détermination est correcte.

9.12 Dismutation

1. Commençons par écrire les demi-équations rédox des deux couples associés dans le sens où elles se déroulent :



L'équation de la dismutation de I_2 s'écrit simplement comme suit :

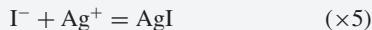
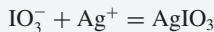


Le nombre d'électrons échangés est de cinq, par conséquent la constante d'équilibre s'écrit (voir paragraphe 9.8.2) :

$$K = 10^{\frac{5(0,62-1,19)}{0,06}} = 10^{-47,5}$$

Au vu de la valeur très faible de la constante d'équilibre, la réaction ne se déroule pas dans le sens de formation des produits.

2. En présence d'ions Ag⁺, à cause de la précipitation de AgI et AgIO₃, les ions I⁻ et IO₃⁻ sont pratiquement absents de la solution et on peut écrire une réaction prépondérante généralisée d'équation suivante, somme des trois équations ci-dessous :



La constante d'équilibre vaut :

$$K = 10^{-47,5} \times 10^{7,5} \times (10^{16})^5 = 10^{40}$$

La réaction est maintenant quantitative. Le pH n'a aucune influence sur cette réaction quantitative. En effet, supposons que $pH = 0$, alors [H₃O⁺] = 1 mol.L⁻¹ et la constante dans ces conditions vaut toujours :

$$K = 10^{40} = \frac{[H_3O^+]^6}{[I_2]^3[Ag^+]^6} = \frac{1}{[I_2]^3[Ag^+]^6}$$

Lorsque $pH = 14$, alors :

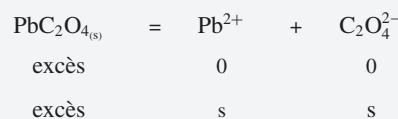
$$K = \frac{[H_3O^+]^6}{[I_2]^3[Ag^+]^6} = \frac{(10^{-14})^6}{[I_2]^3[Ag^+]^6}$$

La constante apparente dans ces conditions vaut :

$$K_{app} = \frac{1}{[I_2]^3[Ag^+]^6} = \frac{10^{40}}{10^{-84}} = 10^{124}$$

9.13 L'oxalate de plomb

1. La dissolution de l'oxalate de plomb libère des ions oxalates (basiques), le pH ne peut qu'augmenter. Il devient supérieur à 7, donc l'espèce qui prédomine est C₂O₄²⁻. Le bilan s'écrit comme suit :



D'où $s = \sqrt{K_s} = 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

2. La demi-équation-bilan rédox du couple Pb²⁺/Pb s'écrit :



La relation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \cdot \log[Pb^{2+}]$$

La solution étant saturée en oxalate de plomb, une relation supplémentaire est vérifiée :

$$K_s = [Pb^{2+}][C_2O_4^{2-}]$$

Donc la relation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0 + 0,03 \cdot \log \left(\frac{K_s}{[C_2O_4^{2-}]} \right)$$

3. Il faut tenir compte de toutes les formes sous lesquelles les ions oxalate se trouvent dans la solution : [C₂O₄²⁻]_{total} = [C₂O₄²⁻] + [HC₂O₄⁻] + [H₂C₂O₄] ou bien encore :

$$[C_2O_4^{2-}]_{\text{total}} = [C_2O_4^{2-}] \left(1 + \frac{h}{K_{a_2}} + \frac{h^2}{K_{a_2}K_{a_1}} \right)$$

En notant $1 + \frac{h}{K_{a_2}} + \frac{h^2}{K_{a_2}K_{a_1}} = \alpha(h)$, on a :

$$[C_2O_4^{2-}]_{\text{total}} = [C_2O_4^{2-}] \times \alpha(h)$$

L'écriture du potentiel (appelé potentiel conditionnel) est simple :

$$E' = E^0 + 0,03 \log \left(\frac{K_s}{[C_2O_4^{2-}]_{\text{totale}}} \right) = -0,38 \text{ V}$$

4. On reporte l'expression de $[C_2O_4^{2-}]_{\text{totale}}$ dans l'équation de Nernst :

$$E' = E^0 + 0,03 \log \left(\frac{K_s}{[C_2O_4^{2-}] \times \alpha(h)} \right) = -0,38 \text{ V}$$

$$E' = E^0 + 0,03 \log \left(\frac{K_s}{[C_2O_4^{2-}]} \right) - 0,03 \log(\alpha(h))$$

$$= -0,38 \text{ V}$$

$$E' = E - 0,03 \log(\alpha(h)) = -0,38 \text{ V}$$

$$E = E' + 0,03 \log(\alpha(h)) = -0,38 + 0,03 \log(\alpha(h))$$

5. Selon la valeur du pH, l'expression précédente se linéarise sous la forme d'expressions dites asymptotiques. À partir du diagramme de prédominance suivant :



a. Si $pH < 1,25 - 1$, H₂C₂O₄ prédomine et $\alpha(h) \approx \frac{h^2}{K_{a_2} K_{a_1}}$

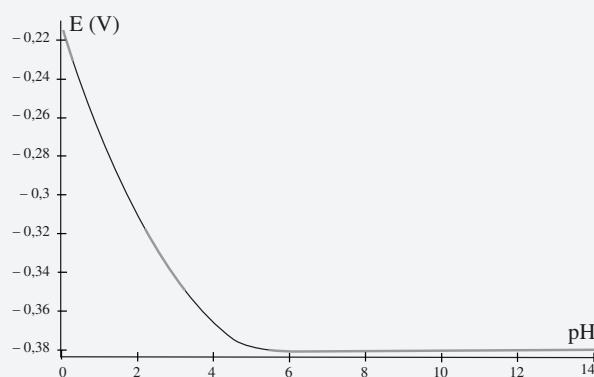
alors $E \approx -0,21 - 0,06 pH$

b. Si $1,25 + 1 < pH < 4,27 - 1$, HC₂O₄⁻ prédomine et $\alpha(h) \approx \frac{h}{K_{a_2}}$ alors $E \approx -0,25 - 0,03 pH$

c. Si $pH > 4,27 + 1$, C₂O₄²⁻ prédomine et $\alpha(h) = 1$ alors

$E = -0,38 \text{ V}$

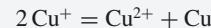
On peut schématiser cela comme suit (en trait bleu le tracé asymptotique et en trait noir le tracé complet) :



9.14

Oxydo-réduction et complexation

1. La réaction de dismutation des ions cuivre (I) s'écrit de la manière suivante :



$$K = 10^{\frac{1.(E_1^0 - E_0^0)}{0,06}} = 10^{\frac{1.(0,52 - 0,16)}{0,06}} = 10^6$$



Pour le calcul de la constante d'équilibre, voir paragraphe 9.8.2.

C'est une réaction quantitative dans ce sens.

2. Lorsque la réaction se déroule en sens inverse dans les conditions qui suivent : 10⁻² mol.L⁻¹ d'ions cuivrique (Cu²⁺) en présence de cuivre métallique, la concentration de Cu(I) se détermine de la façon suivante (la réaction n'est pas quantitative) :



	Cu ²⁺	Cu	2Cu ⁺
e.i	10 ⁻²	-	0
e.f	10 ⁻² - ξ	-	2 ξ

En supposant ξ négligeable devant 10⁻², on trouve simplement $\xi = 5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (valeur numérique qui valide l'hypothèse) et l'on vérifie bien que presque tous les ions Cu (I) se sont dismutés. Comme $[\text{Cu}^+] = 2\xi$ alors $[\text{Cu}^+] = 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

En présence d'ammoniaque, les ions cuivreux et cuivriques forment des complexes stables selon :

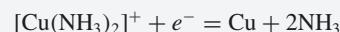
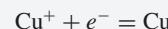


3. Nous avons l'ion diammine cuivre (I) et l'ion tétrammine cuivre (II).

4. La nouvelle réaction de dismutation du cuivre (I) fait intervenir les formes complexées du cuivre (I) et du cuivre (II) dans le milieu ammoniacal : il faut donc disposer des potentiels standards des couples $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Cu}$.

• Couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$:

Dans une solution où sont présentes les espèces Cu, Cu⁺ et NH₃, on a les couples suivants en présence :



On peut écrire la relation de Nernst pour chaque demi-équation-bilan de la façon suivante (on pose $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ = \text{cpxe}2$) :

$$E = E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + 0,06 \log[\text{Cu}^+]$$

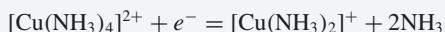
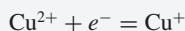
$$E = E^0(\text{cpxe2/Cu}) + 0,06 \log \frac{[\text{cpxe2}]}{[\text{NH}_3]^2}$$

Ces deux expressions étant égales, on tire sans difficulté :

$$E^0(\text{cpxe2/Cu}) = E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) - 0,06 \log \beta_2 = -0,13 \text{ V}$$

- Couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$:

Dans une solution où sont présentes les espèces Cu^{2+} , Cu^+ et NH_3 , on a les couples suivants en présence :



On peut écrire la relation de Nernst pour chaque demi-équation-bilan de la façon suivante (on pose $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ = \text{cpxe2}$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \text{cpxe4}$) :

$$E = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$E = E^0(\text{cpxe4/cpxe2}) + 0,06 \log \frac{[\text{cpxe4}]}{[\text{cpxe2}][\text{NH}_3]^2}$$

Les deux expressions étant égales, on tire :

$$E^0(\text{cpxe4/cpxe2}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + 0,06 \log \frac{\beta_2}{\beta_4} = 0,05$$

D'où le classement suivant des couples rédox :

Cu		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$		E^0
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		
-0,13		0,05		

Dans ce cas, la constante d'équilibre de la réaction suivante s'écrit :



$$K = 10^{\frac{1(-0,13-0,05)}{0,06}} = 10^{-3}$$

5. La fraction de cuivre (I) dismuté se calcule de la façon suivante :

	$2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	Cu	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
e.i	10^{-2}	-	0
e.f	$10^{-2} - 2\xi$	-	ξ

En supposant $\xi \ll 10^{-2}$ (ce qui semble tout à fait indiqué), on trouve $10^{-3} = \frac{\xi}{(10^{-2})^2} \Rightarrow \xi = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. La dismutation n'a plus lieu dans ces conditions.

9.15

Oxydo-réduction et précipitation

Les ions bromure sont oxydés par les ions cerrique selon une réaction quantitative :

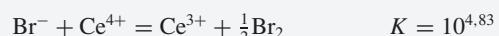


$$\text{avec } K = 10^{\frac{1(1,40-1,11)}{0,06}} = 10^{4,83}$$



Pour le calcul de la constante d'équilibre, voir paragraphe 9.8.2.

On dispose d'une solution saturée de AgBr_s fournissant Ag^+ et Br^- en faible quantité en présence d'ions Ce^{4+} qui consomment les ions Br^- en forte quantité, l'équation de la réaction prépondérante généralisée qui ne doit pas faire apparaître les ions Br^- s'écrit :



	AgBr	Ce^{4+}	Ce^{3+}	Ag^+	$\frac{1}{2}\text{Br}_2$
e. i	excès	0,1	0	0	0
e. f	excès	$0,1 - s$	s	s	$\frac{1}{2}s$

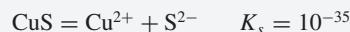
$K' = 10^{-7,47} = \frac{s^2 \sqrt{\frac{1}{2}s}}{0,1-s}$. En supposant $s \ll 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, l'équation à résoudre se simplifie $0,1 \times K' = s^{\frac{5}{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}}$ d'où $s = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (hypothèse vérifiée).

9.16

Oxydo-réduction, complexation et précipitation

En présence de cyanure, le sulfure de cuivre (II) se redissout avec formation du complexe dicyanocuivrate (I) et de soufre.

1. L'équation de la réaction se détermine ainsi :



Mais d'après les données thermodynamiques fournies, ces deux ions ne sont pas compatibles : ils réagissent pour former $\text{S}_{(s)}$ et Cu^+ selon :

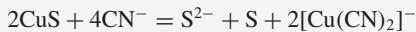


$$K = 10^{\frac{2(0,16-(-0,48))}{0,06}} = 10^{21,3}$$

L'ion Cu^+ n'est pas stable en solution aqueuse non complexante, il va donc réagir avec les ions CN^- selon :



Cu^+ et Cu^{2+} doivent être en concentration très faible devant les autres espèces, écrivons une réaction prépondérante généralisée ne faisant pas apparaître ces espèces :



$$K_{RPG} = K_s^2 \times 10^{21,3} \times \frac{1}{K_p^2} = 10^{0,1} = 1,26$$

Écrivons le tableau d'avancement en mol :

	2CuS	4CN ⁻	S ²⁻	S	2[Cu(CN) ₂] ⁻
e. i	10 ⁻²	x	0	0	0
e. f	10 ⁻² - 2ξ	x - 4ξ	ξ	ξ	2ξ

Comme on souhaite dissoudre la totalité de CuS, il faut donc que :

$$10^{-2} - 2\xi = 0 \iff \xi = \frac{10^{-2}}{2}$$

En écrivant l'expression de la constante d'équilibre, on peut facilement calculer [CN⁻] :

$$K_{RPG} = \frac{4\xi^3}{[\text{CN}^-]^4} \iff [\text{CN}^-] = 0,025 \iff \text{pCN} = 1,60.$$

3. $[\text{CN}^-] = x - 4\xi = 0,025 \iff x = 0,045 \text{ mol car } \xi = \frac{10^{-2}}{2}.$

Thermodynamique des systèmes chimiques

CHAPITRE 10

Plan

10.1	Modèles d'étude des transformations	231
10.2	États standard, grandeurs molaires standard	234
10.3	Grandesurs standard de réaction	237
10.4	Application : étude des transferts thermiques	243
10.5	Formation d'un constituant physico-chimique	247
10.6	Thermochimie de quelques transformations	251
	Tests et exercices	255
	Corrigés des exercices	261

Introduction

L'étude d'une réaction chimique fait intervenir deux domaines de la chimie :

- la **cinétique chimique** s'intéresse à la vitesse de cette réaction ;
- la **thermodynamique chimique** explique si la réaction est possible compte tenu des caractéristiques du système.

Il s'agit donc d'étudier les transformations d'un **système chimique**, système chimique au sens où il est le siège d'une ou de plusieurs réactions chimiques. Les outils sont les mêmes que ceux introduits en thermodynamique dans le cours de physique. En première année, nous nous limitons à l'application du **premier principe** de la thermodynamique.

Prérequis

- Dérivée partielle, différentielle d'une fonction de plusieurs variables.
- Système, états du système, états d'équilibre thermodynamique.
- Grandesurs intensives ou extensives, variable d'état, fonction d'état.
- Travail W, transfert thermique Q (ou chaleur).
- Transformation exothermique, endothermique, athermique (ou adiabatique).
- Modèle du gaz parfait, avancement d'une réaction chimique.

Objectifs

- Connaître les concepts nécessaires à l'étude thermodynamique des systèmes chimiques.
- Savoir appliquer le premier principe à l'étude d'une transformation chimique.

10.1 Modèles d'étude des transformations

10.1.1 Système et états du système

Système chimique, constituant physico-chimique

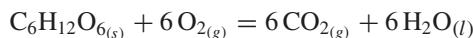
Définitions

On appelle **système chimique** un système thermodynamique siège d'une ou de plusieurs réactions chimiques. On appelle **constituant physico-chimique** du système une espèce chimique dont l'état physique est précisé (donc qui appartient à une phase donnée).

En général, le système chimique peut comporter des constituants physico-chimiques qui n'interviennent pas dans une réaction chimique.

Exemple

Considérons la combustion de glucose solide dans un volume d'air, l'ensemble étant contenu dans une enceinte fermée. Choisissons comme système le contenu de l'enceinte. L'air contient du dioxygène gazeux qui permet l'oxydation du glucose suivant la réaction d'équation :



L'air contient aussi d'autres gaz que le dioxygène qui sont inclus dans le système et qui ne participent pas à la réaction, notamment du diazote $\text{N}_{2(g)}$.

États du système, paramètres d'état du système

Définition

La donnée des valeurs que prennent un certain nombre de grandeurs physiques (intensives ou extensives) permet de définir un état du système. Ces **paramètres d'état** peuvent être la **pression**, la **température**, le **volume**, l'**avancement** ξ d'une réaction chimique, les quantités de matière des constituants, etc.

État d'équilibre thermodynamique

L'étude thermodynamique vise à caractériser l'**état d'équilibre thermodynamique** du système, obtenu en pratique au bout d'un temps suffisant pour que tous les phénomènes cinétiques soient terminés.

À l'équilibre thermodynamique, les valeurs des paramètres d'état sont constantes et uniformes, tant que les forces extérieures ne varient pas et que le système reste isolé.



Comme dans l'exemple précédent, le formalisme « = » est utilisé au sens d'une égalité mathématique, pour une équation où les éléments chimiques et la charge sont conservés. Il n'est ainsi pas utile dans un premier temps de savoir si les réactions sont totales ou bien sont renversables et peuvent *a priori* conduire à un équilibre chimique.



En physique, les réactions chimiques ne sont pas considérées, donc les quantités de matières ne changent pas. En chimie, les quantités de matière des constituants ou l'avancement d'une réaction chimique sont des paramètres d'état à prendre en compte.



En seconde année, l'utilisation du second principe permettra de prévoir le sens d'évolution du système pour atteindre cet état d'équilibre thermodynamique.

10.1.2

Évolution du système, transformation



On ne considère que des systèmes fermés, c'est-à-dire des systèmes qui ne peuvent pas échanger de matière avec l'extérieur.



Tous les paramètres d'état, notamment la température et la pression, ne peuvent pas forcément être définis lors de l'évolution. Si tel est le cas, l'état du système n'est pas défini au cours de l'évolution, mais cela n'empêche pas de caractériser l'état final.

Définition

Un système thermodynamique subit une **transformation** s'il évolue d'un état initial (1) à un état final (2). Les paramètres d'état prennent donc des valeurs *a priori* différentes entre l'état initial et l'état final, ce dernier étant un état d'équilibre thermodynamique.

- Une **transformation chimique** se distingue d'une transformation physique par la modification des quantités de matière des constituants physico-chimiques présents dans le système.
- Une **transformation élémentaire** ou infinitésimale est une transformation pour laquelle les états initial et final sont infiniment proches l'un de l'autre. La variation élémentaire d'une grandeur Z est assimilable à sa différentielle dZ .

Exemples

Lors d'une transformation élémentaire, on note dT la variation (élémentaire) de température, $d\xi$ la variation (élémentaire) de l'avancement d'une réaction chimique, dH la variation (élémentaire) de l'enthalpie H , etc.

- Une **transformation finie** est une transformation qui n'est pas élémentaire, c'est-à-dire une transformation pour laquelle les états initial et final sont différents l'un de l'autre. La variation d'une grandeur Z entre deux états (1) et (2) s'exprime par la différence $\Delta Z = Z_2 - Z_1$, en notant Z_1 la valeur à l'état initial (1) et Z_2 la valeur à l'état final (2), et ne dépend pas de la nature de l'évolution.

Il ne faut pas confondre transformation d'un système et réaction chimique !

Transformation et réaction chimique

La transformation d'un système est une évolution traduite par des valeurs différentes des paramètres d'état entre l'état initial et l'état final : T , P , ξ , etc. Une transformation ne se réduit pas en général à l'évolution d'une ou de plusieurs réactions chimiques (variation des valeurs de leurs avancements) mais tient compte d'autres paramètres d'état dont les valeurs peuvent varier elles aussi.

10.1.3

Premier principe de la thermodynamique

Énoncé du premier principe



Le second principe ne sera appliquée à l'étude des systèmes chimiques qu'en seconde année.



Cet énoncé n'est valable que si la variation d'énergie mécanique du système est nulle. Ce sera le cas en pratique.

À tout système thermodynamique est associée une **fonction d'état**, extensive, notée U et appelée **énergie interne**. Au cours d'une transformation, la variation d'énergie interne du système est égale à l'énergie reçue. L'énergie reçue par le système l'étant sous forme de travail W ou de transfert thermique Q , on écrit :

$$\Delta U = W + Q$$

Pour une transformation élémentaire, l'égalité s'écrit à l'aide des grandeurs élémentaires :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

L'énergie interne est homogène à une énergie et s'exprime donc en joule (J).

Le premier principe est un principe de conservation. Pour un système isolé (aucun échange d'énergie avec l'extérieur, soit $W = 0$ et $Q = 0$), l'énergie interne est constante ($\Delta U = U_2 - U_1 = 0$, soit $U_1 = U_2$).

Enthalpie

Définition

On définit l'**enthalpie**, notée H , d'un système thermodynamique par $H = U + PV$.

U est une fonction d'état, P et V sont des paramètres d'état, donc l'enthalpie H est une **fonction d'état**.

H est homogène à U , donc H est homogène à une **énergie**, s'exprime en joule et est extensive.

L'utilisation de l'enthalpie H est souvent utile lorsque les variables d'état du système sont T et P . En chimie, on privilégie les variables d'état T et P , donc l'enthalpie sera plus souvent utilisée que l'énergie interne.

Transfert thermique pour une transformation isochore

On considère un système pour lequel le seul travail reçu est celui des forces de pression, le travail élémentaire des forces de pression est $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$.

Pour une transformation isochore, la variation de volume est nulle, donc le travail des forces de pression est nul : $dV = 0 \implies \delta W = -P_{\text{ext}} dV = 0 \implies W = 0$. Premier principe $\implies Q_V = \Delta U$.



Le V en indice rappelle que le volume est constant.

Pour une **transformation isochore**, le transfert thermique reçu par le système est égal à sa variation d'énergie interne $Q_V = \Delta U$.

Transfert thermique pour une transformation isobare

On considère un système pour lequel le seul travail reçu est celui des forces de pression, le travail élémentaire des forces de pression est $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$.

Pour une transformation isobare, la pression du système est constante et égale à la pression extérieure si l'on considère un système en équilibre avec l'extérieur.

$$\begin{aligned} W &= \int_1^2 \delta W = \int_1^2 -P_{\text{ext}} dV = \int_1^2 -P dV = -P \int_1^2 dV = -P(V_2 - V_1) \\ &\implies W = -P(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Premier principe} &\implies \Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = Q - P(V_2 - V_1) \\ &\implies Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \implies Q = H_2 - H_1 = \Delta H \\ &\implies Q_P = \Delta H. \end{aligned}$$



Le P en indice rappelle que la pression est constante. La relation est vraie aussi pour une transformation monobare, c'est-à-dire à pression extérieure constante.

Pour une **transformation isobare**, le transfert thermique reçu par le système est égal à sa variation d'enthalpie $Q_P = \Delta H$.

C'est cette relation qui justifie l'utilité de la définition de l'enthalpie en tant que nouvelle fonction d'état pour le système.

10.2 États standard, grandeur molaires standard

Dans toute cette partie, nous considérons un système thermodynamique comportant des constituants physico-chimiques, sans qu'il soit nécessairement siège d'une réaction chimique.

État standard d'un constituant physico-chimique

Définition de l'état standard d'un constituant

Soit un système thermodynamique comportant des constituants physico-chimiques.

Définitions



L'état standard d'un soluté ne sera défini qu'en deuxième année. Les phases liquides considérées sont donc des liquides purs ou des mélanges, mais pas des solutions.

L'état standard d'un constituant physico-chimique à une température T est un état particulier de ce constituant :

- L'état standard d'un constituant gazeux à la température T correspond à l'état du gaz de même formule chimique, pur, considéré comme un gaz parfait à la même température T et à la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- L'état standard d'un constituant en phase condensée (solide ou liquide, pur ou en mélange) à la température T correspond à l'état de ce constituant pur, considéré dans le même état physique (solide ou liquide) à la même température T et à la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Pour un constituant physico-chimique dans un état physique donné, l'état standard dépend de la température, donc il y a un état standard pour une température donnée.

Exemples

La notion d'état standard d'un constituant physico-chimique n'implique pas que l'état physique de ce constituant soit le plus stable à cette température, au contraire de la notion d'état standard de référence d'un élément chimique qui sera définie paragraphe 10.5.1 de ce chapitre.

Soit de l'eau pure à 120 °C sous une pression suffisamment élevée pour qu'elle soit liquide à cette température. L'état standard de l'eau est l'état de l'eau liquide pure à 120 °C sous une pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Soit un mélange homogène liquide de dichlorométhane CH_2Cl_2 et de diiode I_2 à 25 °C. L'état standard du diiode est l'état du diiode liquide pur à 25 °C sous une pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Or l'eau pure sous une pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$ (environ la pression atmosphérique) à 120 °C existe en réalité à l'état gazeux, tout comme le diiode pur sous une pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$ à 25 °C est en réalité à l'état solide. Ces deux exemples montrent que certains états standard peuvent être hypothétiques.

Notion de grandeur standard



Il est possible de définir des grandeurs standard extensives en multipliant des grandeurs standard molaires (donc intensives) par les quantités de matière des constituants du système, mais cela n'est pas considéré dans cet ouvrage.

Définition

Soit un système thermodynamique. Une **grandeur standard** est une grandeur physique associée à un constituant physico-chimique considéré dans son état standard, ou à un système thermodynamique où tous les constituants sont considérés dans leurs états standard. Si elle est intensive, sa valeur ne dépend que de la température et la grandeur est notée en utilisant le symbole $^\circ$.

Une grandeur standard notée X° se lit « X standard » et pas « X zéro » ou « X rond ». Ainsi, on lit « pression standard » pour P° .

Exemples

Une constante d'équilibre est une grandeur standard notée K° .

Les potentiels standard E° considérés en oxydoréduction se réfèrent à des demi-piles où les espèces du couple rédox sont considérées dans leurs états standard.

C'est la définition des états standard d'un constituant physico-chimique qui fait qu'une grandeur standard dépend de la température (à chaque température correspond un état standard) mais pas de la pression (la pression est fixée égale à la pression standard P°).

10.2.2

Grandeurs molaires

Grandeur molaire partielle

Définition

Soit Z une grandeur extensive du système. On appelle **grandeur molaire partielle** d'un constituant i à une température T , une pression P et une composition fixée :

$$Z_{m,i} = \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j,j \neq i}$$



Une grandeur molaire partielle représente physiquement la variation élémentaire dZ de la grandeur Z lorsqu'on ajoute une mole du constituant i , les autres paramètres d'état étant considérés constants : T , P , n_j pour $j \neq i$.

Une grandeur molaire partielle dépend donc de T , P et de la composition du système (c'est-à-dire des quantités de matière des constituants du mélange).

Une grandeur molaire partielle est une grandeur **intensive** et a la dimension de Z rapportée à une quantité de matière.

La grandeur extensive Z s'obtient par la relation :

$$Z = \sum_i n_i Z_{m,i}$$

Exemples

Grandeur	Grandeur molaire partielle	Relation
Énergie interne U	Énergie interne molaire partielle : $U_{m,i} = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j,j \neq i}$	$U = \sum_i n_i U_{m,i}$
Enthalpie H	Enthalpie molaire partielle : $H_{m,i} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j,j \neq i}$	$H = \sum_i n_i H_{m,i}$

L'énergie interne et l'enthalpie étant usuellement exprimées en J, l'énergie interne molaire partielle et l'enthalpie molaire partielle sont usuellement exprimées en J.mol^{-1} .

Grandeur molaire standard

Définition

Soit Z une grandeur extensive du système. On appelle **grandeur molaire standard** d'un constituant i à une température T , la grandeur molaire partielle associée à l'état standard de ce même constituant à la température T : $Z_{m,i}^\circ$.

Comme toute grandeur molaire partielle, une grandeur molaire standard $Z_{m,i}^\circ$ est une grandeur dont la dimension est celle de la grandeur Z rapportée à une quantité de matière.

Comme toute grandeur standard intensive, une grandeur molaire standard ne dépend que de la température, au contraire d'une grandeur molaire partielle.

Exemple



Le volume molaire standard d'un gaz ne dépend pas du gaz considéré. Cela n'a rien d'étonnant car l'état standard est défini en considérant que le gaz est un gaz parfait.



En chimie, les gaz sont souvent considérés comme des gaz parfaits.

Soit un mélange de gaz considéré à une température T et une pression P . Considérons un constituant i quelconque de ce mélange de gaz. Il s'agit d'un gaz, donc l'état standard associé à ce constituant i est l'état de ce gaz i pur considéré comme un gaz parfait à la température T et à la pression $P^\circ = 1$ bar. Soit n sa quantité de matière. Équation d'état du gaz parfait :

$$P^\circ V = nRT \implies V = \frac{nRT}{P^\circ} \text{ et } V_{m,i}^\circ = \frac{V}{n} \implies V_{m,i}^\circ = \frac{RT}{P^\circ}.$$

On vérifie que le volume molaire standard ne dépend que de la température.

Confrontation des grandeurs molaires partielles et standard

Pour un gaz considéré comme un gaz parfait, d'après les lois de Joule, l'énergie interne et l'enthalpie ne dépendent que de la température.

$$U_{m,i} = U_{m,i}^\circ \text{ et } H_{m,i} = H_{m,i}^\circ \text{ pour un gaz parfait pur à une température } T.$$

Les phases condensées sont très peu compressibles ou dilatables. L'influence de la pression sur les valeurs des grandeurs physiques est très faible et donc, que la pression soit P ou P° , les valeurs sont sensiblement les mêmes.

$$U_{m,i} \approx U_{m,i}^\circ \text{ et } H_{m,i} \approx H_{m,i}^\circ \text{ pour un liquide ou solide pur à une température } T.$$

Comparaison des énergie interne et enthalpie molaires standard

Considérons une mole de constituant i dans son état standard à une température T , la pression est alors égale à la pression standard P° et d'après la définition de l'enthalpie : $H_{m,i}^\circ = U_{m,i}^\circ + P^\circ V_{m,i}^\circ$ à une température T .

Or, pour un constituant en phase condensée, on peut considérer que la valeur de $P^\circ V_{m,i}^\circ$ est négligeable devant la valeur de $U_{m,i}^\circ$.

$$H_{m,i}^\circ \approx U_{m,i}^\circ \text{ pour un constituant liquide ou solide à une température } T.$$

Pour un constituant gazeux, l'état standard correspond à l'état de gaz parfait pour lequel on a montré l'égalité : $P^\circ V_{m,i}^\circ = RT$.

$$H_{m,i}^\circ = U_{m,i}^\circ + RT \text{ pour un constituant gazeux à une température } T.$$

10.3 Grandeurs standard de réaction

Équation de réaction et avancement

Équation stœchiométrique algébrique

Nous considérons un système chimique siège d'une unique réaction chimique. On associe à la réaction chimique une **équation stœchiométrique algébrique** :

$$0 = \sum_k v_k A_k, \text{ avec } v_k \text{ coefficient stœchiométrique algébrique du constituant } A_k$$

($v_k < 0$ si le constituant A_k est un réactif et $v_k > 0$ si le constituant A_k est un produit)

Exemple

L'équation stœchiométrique $C_6H_{12}O_{6(s)} + 6 O_{2(g)} = 6 CO_{2(g)} + 6 H_2O_{(l)}$ est écrite de façon équivalente $0 = -C_6H_{12}O_{6(s)} - 6 O_{2(g)} + 6 CO_{2(g)} + 6 H_2O_{(l)}$.

Expression des quantités de matière des constituants



Cette égalité provient de la définition de l'avancement de la réaction !

Pour un état donné, la quantité de matière d'un constituant s'exprime en fonction de la quantité de matière initiale n_k^{initiale} et de l'avancement ξ : $n_k = n_k^{\text{initiale}} + v_k \xi$ avec v_k le coefficient stœchiométrique algébrique.

Grandeurs de réaction

Définition d'une grandeur de réaction $\Delta_r Z$

Soit un système thermodynamique et Z une grandeur extensive caractérisant le système. La grandeur extensive Z dépend des paramètres d'état (T, P, ξ) du système.



Une grandeur de réaction dépend de tous les paramètres d'état, ce qui n'est pas nécessairement précisé dans la notation.

Définition

On appelle **grandeur de réaction** ou **grandeur réactionnelle** et on note $\Delta_r Z$ la grandeur intensive :

$$\Delta_r Z = \left. \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

Une grandeur de réaction a la dimension de Z rapportée à une quantité de matière. Une grandeur de réaction est définie à partir de l'avancement de la réaction, qui nécessite une équation stœchiométrique pour la réaction. Définir une grandeur de réaction n'a de sens que si elle est associée à une équation stœchiométrique.

Exemples

$$\text{Énergie interne de réaction : } \Delta_r U = \left. \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

$$\text{Enthalpie de réaction : } \Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

Les notations Δ et Δ_r ne doivent pas être confondues.



Il y a aussi une différence du point de vue de la dimension et donc des unités !

$$\begin{aligned}\dim(\Delta Z) &= \dim(Z) \\ &\neq \dim(\Delta_r Z) = \frac{\dim(Z)}{\dim(\xi)}\end{aligned}$$

Ces deux grandeurs sont homogènes à une énergie molaire ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) et les ordres de grandeur font qu'elles sont souvent exprimées en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- La **notation Δ** pour une grandeur Z signifie que l'on considère la variation de la grandeur Z entre deux états (1) et (2) au cours d'une transformation finie : $\Delta Z = Z_2 - Z_1$. La variation ΔZ est donc définie de façon globale entre deux états (1) et (2).
- La **notation Δ_r** est équivalente à $\left. \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right|_{T,P}$ et il s'agit donc pour une grandeur Z de considérer la dérivée partielle par rapport à l'avancement ξ de la réaction : $\Delta_r Z = \left. \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right|_{T,P}$. La grandeur $\Delta_r Z$ n'est donc pas une variation, mais une grandeur physique intensive caractéristique d'un état du système et dont la valeur dépend de l'état considéré, c'est-à-dire de T , P et ξ .

Expression d'une grandeur de réaction $\Delta_r Z$

La grandeur extensive Z est fonction des paramètres d'état (T, P, ξ) : $Z_{(T,P,\xi)} \Rightarrow dZ = \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{P,\xi} dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial P} \right|_{T,\xi} dP + \left. \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right|_{T,P} d\xi$. Soit encore, par définition d'une grandeur de réaction ($\Delta_r Z$) : $dZ = \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{P,\xi} dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial P} \right|_{T,\xi} dP + \Delta_r Z d\xi$.

Nous pouvons aussi considérer la grandeur Z fonction des paramètres d'état $(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)$ avec n_j les quantités de matière des constituants du système :

$$Z_{(T,P,n_j)} \Rightarrow dZ = \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{P,n_j} dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial P} \right|_{T,n_j} dP + \sum_k \left. \frac{\partial Z}{\partial n_k} \right|_{T,P,n_{j,k} \neq k} dn_k$$

Or par définition d'une grandeur molaire partielle : $Z_{m,k} = \left. \frac{\partial Z}{\partial n_k} \right|_{T,P,n_{j,k} \neq k}$

$$\begin{aligned}\text{donc } dZ &= \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{P,n_j} dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial P} \right|_{T,n_j} dP + \sum_k Z_{m,k} dn_k \Rightarrow \\ dZ &= \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{P,n_j} dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial P} \right|_{T,n_j} dP + \left(\sum_k v_k Z_{m,k} \right) d\xi\end{aligned}$$

Nous avons ainsi deux expressions :

$$\begin{aligned}dZ &= \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{P,\xi} dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial P} \right|_{T,\xi} dP + \Delta_r Z d\xi = \\ &\quad \left. \frac{\partial Z}{\partial T} \right|_{P,n_j} dT + \left. \frac{\partial Z}{\partial P} \right|_{T,n_j} dP + \left(\sum_k v_k Z_{m,k} \right) d\xi\end{aligned}$$

Et en identifiant les deux termes en $d\xi$, nous obtenons :

$$\Delta_r Z = \sum_k v_k Z_{m,k}$$



La quantité de matière d'un constituant s'exprime par : $n_k = n_k^{\text{initiale}} + v_k \xi$ donc en différentiant cette relation : $dn_k = v_k d\xi$.

Exemples

L'énergie interne de réaction est combinaison linéaire des énergies internes molaires partielles des constituants : $\Delta_r U = \sum_k v_k U_{m,k}$.

L'enthalpie de réaction est combinaison linéaire des enthalpies molaires partielles des constituants : $\Delta_r H = \sum_k v_k H_{m,k}$.

10.3.3**Grandeurs standard de réaction**

Définition d'une grandeur standard de réaction $\Delta_r Z^\circ$

Soit un système thermodynamique et Z une grandeur extensive caractérisant le système.

Définition

On appelle **grandeur standard de réaction** ou **grandeur standard réactionnelle** et on note $\Delta_r Z^\circ$ la grandeur intensive : $\Delta_r Z^\circ = \sum_k v_k Z_{m,k}^\circ$

Comme toute grandeur standard intensive, une grandeur standard de réaction ne dépend que de la température mais c'est rarement précisé dans la notation : $\Delta_r Z_{(T)}^\circ$.

Une grandeur standard de réaction a la dimension de Z rapportée à une quantité de matière.

Nous avons prouvé que la grandeur de réaction s'exprime comme $\Delta_r Z = \sum_k v_k Z_{m,k}$.

Cette relation conduit à la définition de la grandeur de réaction standard par une relation très similaire $\Delta_r Z^\circ = \sum_k v_k Z_{m,k}^\circ$.

Exemples

- L'énergie interne standard de réaction est définie par : $\Delta_r U^\circ = \sum_k v_k U_{m,k}^\circ$
- L'enthalpie standard de réaction est définie par : $\Delta_r H^\circ = \sum_k v_k H_{m,k}^\circ$
- Les capacités thermiques standard de réaction sont définies :
 - à pression constante par : $\Delta_r C_P^\circ = \sum_k v_k C_{P,m,k}^\circ$
 - à volume constant par : $\Delta_r C_V^\circ = \sum_k v_k C_{V,m,k}^\circ$

Exemples de valeurs numériques

Les valeurs sont données à 25 °C.



La capacité thermique molaire partielle à pression constante (ou à volume constant) d'un constituant A_k est souvent assimilée à la grandeur molaire standard :

$$C_{P,m,k} \approx C_{P,m,k}^\circ$$

$$\text{et } C_{V,m,k} \approx C_{V,m,k}^\circ$$

Ces exemples illustrent bien que les valeurs des grandeurs standard de réaction dépendent de l'équation stœchiométrique, en particulier de l'état physique des espèces et des coefficients stœchiométriques !



L'ordre de grandeur courant (en valeur absolue) est de quelques centaines de kJ.mol^{-1} , et plus rarement quelques dizaines ou quelques milliers de kJ.mol^{-1} .

Influence de T sur $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r U^\circ$, lois de Kirchhoff

Gustav Robert Kirchhoff (physicien allemand, 1824-1887) a travaillé dans de nombreux domaines de la physique. Il est à l'origine de la loi des mailles et de la loi des noeuds en électrocinétique. Les lois de Kirchhoff pour la thermodynamique sont surtout utilisées en chimie.

Lois de Kirchhoff

Les valeurs de l'enthalpie standard de réaction et de l'énergie interne de réaction ne dépendent que de la température. Les **lois de Kirchhoff** indiquent l'influence de la température sur ces valeurs :

$$\frac{d(\Delta_r H^\circ)}{dT} = \Delta_r C_{P(T)}^\circ \quad \text{et} \quad \frac{d(\Delta_r U^\circ)}{dT} = \Delta_r C_{V(T)}^\circ$$

Démontrons la première égalité. Par définition : $\Delta_r H^\circ = \sum_k v_k H_{m,k}^\circ$.

$$\begin{aligned} \implies \frac{d(\Delta_r H^\circ)}{dT} &= \frac{d}{dT} \left(\sum_k v_k H_{m,k}^\circ \right) = \sum_k v_k \frac{dH_{m,k}^\circ}{dT} \\ &= \sum_k v_k C_{P,m,k}^\circ = \Delta_r C_{P(T)}^\circ \end{aligned}$$

On reconnaît effectivement la définition de la capacité thermique standard de réaction pression constante. La démonstration est similaire pour la seconde égalité.

Méthode 1 Utilisation des lois de Kirchhoff



La même méthode peut être utilisée pour l'énergie interne standard de réaction, même si elle est peu utile en pratique, l'enthalpie standard de réaction étant la plus souvent utilisée.

La valeur de l'enthalpie standard d'une réaction n'est souvent donnée qu'à 298 K.

La loi de Kirchhoff permet de déterminer sa valeur à une autre température, à condition de connaître les capacités thermiques molaires standard des espèces qui apparaissent dans l'équation.

1. Écrivez la loi de Kirchhoff sous forme intégrée entre les deux températures.

Soit T_1 et T_2 les deux températures.

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{d(\Delta_r H^\circ)}{dT} dT = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{P,T}^\circ dT \implies \Delta_r H_{(T_2)}^\circ - \Delta_r H_{(T_1)}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{P,T}^\circ dT$$

2. Exprimez la capacité thermique standard à pression constante de la réaction.

Par définition :

$$\Delta_r C_{P,T}^\circ = \sum_k v_k C_{P,m,k,T}^\circ$$

Cette grandeur est exprimée grâce aux données de l'énoncé.

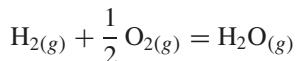


$\Delta_r C_{P,T}^\circ = \sum_k v_k C_{P,m,k,T}^\circ$ dépend *a priori* de la température, même si dans les faits, les capacités thermiques molaires standard d'un constituant sont souvent considérées indépendantes de la température : $C_{P,m,k}^\circ = C^{\text{te}}$.

3. Réinjectez $\Delta_r C_P^\circ(T)$ dans l'expression et calculez la valeur de l'enthalpie standard de réaction.
4. Vérifiez la cohérence du résultat numérique.
 - L'ordre de grandeur est le plus souvent de quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, même si des valeurs peuvent parfois être plus grandes ou plus petites.
 - Plus l'intervalle de température est grand, plus les deux valeurs de l'enthalpie standard de réaction doivent être différentes. C'est le cas aussi si la valeur de $\Delta_r C_P^\circ(T)$ est élevée.

Exemple d'application

Considérons la réaction de formation de l'eau gazeuse à partir de dioxygène et de dihydrogène gazeux. L'équation stœchiométrique est la suivante :



Il s'agit d'obtenir la valeur de l'enthalpie standard de la réaction à la température de 1 000 K à partir des données tabulées :

- Enthalpie standard de réaction à 298 K : $\Delta_r H_{(298 \text{ K})}^\circ = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Capacités thermiques molaires standard à pression constante ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$$C_P^\circ(\text{H}_{2(g)}) = 28,8 ; C_P^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 29,4 ; C_P^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 33,6$$



Une capacité thermique molaire standard $C_{P,m}^\circ$ est très souvent notée C_P° , mais il s'agit bien d'une grandeur molaire, comme l'indiquent les unités !

Solution

Étape 1 : On pose $T_1 = 298 \text{ K}$ et $T_2 = 1 000 \text{ K}$:

$$\Delta_r H_{(T_2)}^\circ - \Delta_r H_{(T_1)}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^\circ dT$$

$$\text{Étape 2} : \Delta_r C_P^\circ = C_P^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \frac{1}{2} C_P^\circ(\text{O}_{2(g)}) - C_P^\circ(\text{H}_{2(g)})$$

$$\implies \text{AN} : \Delta_r C_P^\circ = -9,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Étape 3} : \Delta_r H_{(T_2)}^\circ = \Delta_r H_{(T_1)}^\circ + \Delta_r C_P^\circ \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\implies \Delta_r H_{(T_2)}^\circ = \Delta_r H_{(T_1)}^\circ + \Delta_r C_P^\circ(T_2 - T_1)$$

$$\implies \Delta_r H_{(T_2)}^\circ = -242 \cdot 10^3 - 9,9 \times (1 000 - 298) \implies \Delta_r H_{(T_2)}^\circ = -249 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Attention aux unités : il ne faut pas oublier le facteur 10^3 quand il s'agit de convertir des $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou l'inverse !

Étape 4 : L'ordre de grandeur est correct. Les deux valeurs sont assez proches alors que l'intervalle de température est relativement important. Mais cela est dû à la faible valeur de $\Delta_r C_P^\circ$.

Comparaison de $\Delta_r U$ avec $\Delta_r U^\circ$ et de $\Delta_r H$ avec $\Delta_r H^\circ$

Nous avons prouvé que $\Delta_r U = \sum_k v_k U_{m,k}$ et $\Delta_r H = \sum_k v_k H_{m,k}$. De plus, par définition $\Delta_r U^\circ = \sum_k v_k U_{m,k}^\circ$ et $\Delta_r H^\circ = \sum_k v_k H_{m,k}^\circ$.

En outre, nous avons établi précédemment que, pour une température T :

- pour un gaz parfait pur : $U_{m,k} = U_{m,k}^\circ$ et $H_{m,k} = H_{m,k}^\circ$,
- pour un liquide ou solide pur : $U_{m,k} \approx U_{m,k}^\circ$ et $H_{m,k} \approx H_{m,k}^\circ$.

Nous admettons que ces égalités sont encore valables si les gaz, les liquides et les solides ne sont pas considérés purs, mais en mélanges. Par conséquent :

- on peut assimiler la valeur de l'énergie interne de réaction à celle de l'énergie interne standard de réaction à la même température :

$$\Delta_r U_{(T,P,\xi)} \approx \Delta_r U_{(T)}^\circ,$$

- on peut assimiler la valeur de l'enthalpie de réaction à celle de l'enthalpie standard de réaction à la même température :

$$\Delta_r H_{(T,P,\xi)} \approx \Delta_r H_{(T)}^\circ$$

Comparaison de $\Delta_r H^\circ$ avec $\Delta_r U^\circ$

Nous avons établi que, à une température T :

- pour un constituant k en phase condensée $H_{m,k}^\circ \approx U_{m,k}^\circ$,
- pour un constituant k gazeux $H_{m,k}^\circ = U_{m,k}^\circ + RT$.

De plus, par définition : $\Delta_r H^\circ = \sum_k v_k H_{m,k}^\circ$ et $\Delta_r U^\circ = \sum_k v_k U_{m,k}^\circ$.

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = \sum_{k, \text{liq. ou sol.}} v_k H_{m,k}^\circ + \sum_{k, \text{gaz}} v_k H_{m,k}^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ \approx \sum_{k, \text{liq. ou sol.}} v_k U_{m,k}^\circ + \sum_{k, \text{gaz}} v_k (U_{m,k}^\circ + RT)$$

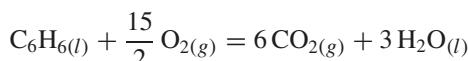
$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ \approx \sum_{k, \text{liq. ou sol.}} v_k U_{m,k}^\circ + \sum_{k, \text{gaz}} v_k U_{m,k}^\circ + \sum_{k, \text{gaz}} v_k RT$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ \approx \sum_k v_k U_{m,k}^\circ + RT \sum_{k, \text{gaz}} v_k$$

$$\Rightarrow \text{Finalement : } \Delta_r H^\circ \approx \Delta_r U^\circ + RT \sum_{k, \text{gaz}} v_k \quad \text{pour une température } T$$

Exemple

Considérons la réaction de combustion totale du benzène liquide, à laquelle on associe l'équation stœchiométrique suivante :



Soit $\Delta_r H_{(298 \text{ K})}^\circ = -3269 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et on recherche la valeur de $\Delta_r U_{(298 \text{ K})}^\circ$. Avec la relation $\Delta_r H^\circ \approx \Delta_r U^\circ + RT \sum_{k, \text{gaz}} v_k \Rightarrow \Delta_r U^\circ \approx \Delta_r H^\circ - RT \sum_{k, \text{gaz}} v_k$.

À partir de l'équation stœchiométrique, on considère les gaz pour lesquels :

$$\sum_{k, \text{gaz}} v_k = 6 - \frac{15}{2} = -\frac{3}{2} \Rightarrow \Delta_r U_{(T)}^\circ \approx \Delta_r H_{(T)}^\circ + \frac{3}{2} RT$$

$$\Rightarrow \text{AN : } \Delta_r U_{(298 \text{ K})}^\circ \approx -3265 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Germain Henri Hess (chimiste suisse, 1802-1850) a énoncé la loi qui porte son nom en 1840.

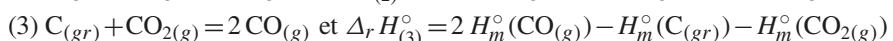
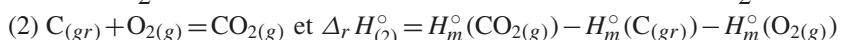
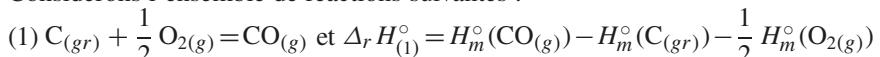


Pour certains solides, il faut préciser la variété allotropique. Certains solides peuvent en effet présenter plusieurs organisations des atomes à l'échelle microscopique et cela distingue une variété allotropique d'une autre. Pour le carbone, il faut préciser que c'est du graphite dont il s'agit dans ce cas et non du diamant, qui est une autre variété allotropique du carbone solide. Ainsi, on note $C_{(gr)}$, car cela est plus précis que $C_{(s)}$.

Loi de Hess

Exemple

Considérons l'ensemble de réactions suivantes :



Nous pouvons constater que l'équation (3) s'obtient comme combinaison linéaire des équations (1) et (2) par une relation du type : $2 \times (1) - (2) = (3)$. Calculons alors la même combinaison linéaire sur les enthalpies standard de réaction :

$$2 \Delta_r H_{(1)}^\circ - \Delta_r H_{(2)}^\circ = 2 H_m^\circ(CO_{(g)}) - H_m^\circ(C_{(gr)}) - H_m^\circ(CO_2_{(g)})$$

$$\implies 2 \Delta_r H_{(1)}^\circ - \Delta_r H_{(2)}^\circ = \Delta_r H_{(3)}^\circ$$

Et l'on obtient la même combinaison linéaire sur les grandeurs standard de réaction !

L'exemple précédent a valeur de démonstration.

Les coefficients α_k de la combinaison linéaire ne sont pas en général des coefficients stœchiométriques v_k d'une équation de réaction. Il faut ainsi noter la différence avec la définition :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_k v_k H_{m,k}^\circ$$

où ce sont les coefficients stœchiométriques v_k de l'équation considérée qui apparaissent.

Loi de Hess

Soit une réaction (R) dont l'équation est combinaison linéaire d'équations d'autres réactions (R_k). On note α_k les coefficients numériques de la combinaison. Soit une grandeur extensive Z caractérisant le système. La grandeur de la réaction (R) s'exprime par la même combinaison linéaire sur les grandeurs des réactions (R_k) :

$$(R) = \sum_k \alpha_k (R_k) \implies \Delta_r Z_{(R)}^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta_r Z_{(R_k)}^\circ$$

$$\text{En particulier : } \Delta_r U_{(R)}^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta_r U_{(R_k)}^\circ \text{ et } \Delta_r H_{(R)}^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta_r H_{(R_k)}^\circ$$

La loi de Hess peut être appliquée aussi avec des grandeurs de réaction, pas uniquement avec des grandeurs standard de réaction.

10.4 Application : étude des transferts thermiques

10.4.1 Transfert thermique en réacteur isobare isotherme

En pratique, les transformations d'un système chimique sont mises en œuvre dans des dispositifs expérimentaux adaptés appelés **réacteurs**. Un **réacteur isobare** permet de réaliser des transformations isobares, un **réacteur adiabatique** des transformations adiabatiques, etc.

Soit un système chimique en évolution dans un réacteur isobare isotherme : la transformation se déroule à (T, P) constant. On associe une équation stœchiométrique à la réaction chimique. Soit $H_{(T, P, \xi)}$ l'enthalpie du système :

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi \implies$$

à (T, P) constant : $dH = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi \implies dH = \Delta_r H d\xi \implies dH \approx \Delta_r H_{(T)}^\circ d\xi$

Pour une transformation isobare, le transfert thermique reçu est égal à la variation d'enthalpie : $\delta Q = dH = \Delta_r H_{(T)}^\circ d\xi \implies Q = \Delta H \approx \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H_{(T)}^\circ d\xi$ pour une transformation finie entre les états (1) et (2) avec une variation d'avancement de ξ_1 à ξ_2 . Et finalement :

$$Q = \Delta H \approx \Delta_r H_{(T)}^\circ (\xi_2 - \xi_1) \text{ pour une transformation à } (T, P) \text{ constant}$$

Cette relation permet de calculer le transfert thermique reçu par le système pour une transformation isobare isotherme.

Le sens physique de l'enthalpie standard de réaction apparaît dans l'égalité $\Delta H \approx \Delta_r H_{(T)}^\circ \xi_2$. Il s'agit de la variation de l'enthalpie du système au cours d'une transformation isotherme isobare et pour une augmentation d'avancement de la réaction égal à une mole ($\xi_2 = 1 \text{ mol}$).

10.4.2 Réaction exothermique, endothermique ou athermique

Définition

Soit une réaction chimique, à laquelle on associe l'équation stœchiométrique suivante :

$$\sum_{k,\text{réactifs}} a_k A_k = \sum_{k,\text{produits}} a_k A_k \text{ et l'enthalpie standard de réaction } \Delta_r H_{(T)}^\circ$$

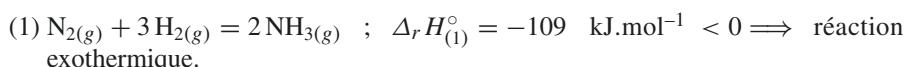
Par définition, cette réaction est :

- **endothermique** si $\Delta_r H_{(T)}^\circ > 0$,
- **exothermique** si $\Delta_r H_{(T)}^\circ < 0$
- **athermique** si $\Delta_r H_{(T)}^\circ = 0$.

À l'aide du paragraphe précédent, on comprend que la définition d'une **réaction exothermique** (ou endothermique) correspond au caractère exothermique (ou endothermique) d'une **transformation à (T,P) constant d'un système** siège uniquement de la réaction considérée. En effet, si $\xi_2 > \xi_1$ (évolution de la réaction dans le sens direct), alors Q est du signe de $\Delta_r H_{(T)}^\circ$.

Exemples

Les enthalpies standard de réaction sont considérées à 25 °C.



(2) $\text{CO}_{(g)} + \text{NO}_{(g)} = \text{CO}_{(g)} + \text{NO}_{(g)}$; $\Delta_r H_{(2)}^\circ = 236 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0 \implies$ réaction endothermique.

(3) $S_{(\alpha)} = S_{(\beta)}$; $\Delta_r H_{(3)}^\circ = 0,38 \text{ kJ.mol}^{-1} \implies$ valeur très petite en valeur absolue par rapport à l'ordre de grandeur de quelques dizaines à quelques milliers de $\text{kJ.mol}^{-1} \implies$ réaction quasiment athermique et sera considérée comme athermique en pratique.



La dernière équation traduit la réaction du soufre solide de variété allotropique α pour donner du soufre solide de variété allotropique β .



Les combustions de gaz dans la flamme d'un chalumeau sont des transformations souvent supposées adiabatiques, d'où la notion de température de flamme.

10.4.3

Variation de température en réacteur adiabatique isobare

En pratique, un réacteur adiabatique isobare est un **calorimètre**, dispositif qui permet d'évaluer les transferts thermiques entre les différents corps mis à l'intérieur.

Pour une transformation adiabatique isobare, $Q = \Delta H = 0$:

Si la réaction est exothermique (respectivement endothermique), on s'attend à une augmentation (respectivement diminution) de la température du système. Si la réaction est exothermique, on appelle usuellement « température de flamme » la température finale du système.

Méthode 2 Détermination d'une température de flamme

La température de flamme est la température finale du système à l'issue d'une transformation adiabatique isobare.



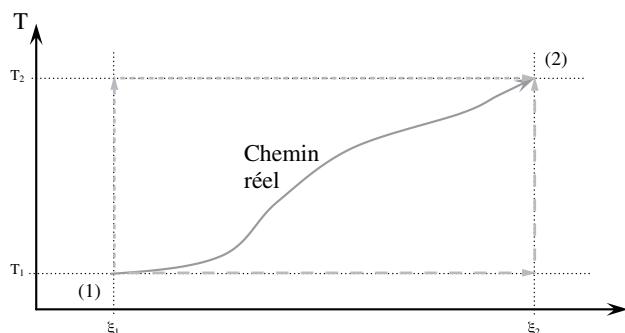
Les transformations suffisamment rapides pour lesquelles les transferts thermiques avec l'extérieur (lents en général) sont négligeables sont supposées adiabatiques.

1. Justifiez que l'enthalpie du système ne varie pas : $\Delta H = 0$.

2. Décomposez la transformation en deux transformations fictives.

L'enthalpie est une fonction d'état, donc ΔH peut être calculé de deux façons entre l'état initial (T_1, ξ_1) et l'état final (T_2, ξ_2), en considérant la pression constante :

- Soit on considère d'abord une évolution à composition du système (TOUS les constituants constantes (ξ_1 constant)) de la température T_1 à la température T_2 , puis une évolution isotherme (T_2 constante) avec avancement de la réaction de ξ_1 à ξ_2 . Sur le schéma, le chemin est représenté en petits pointillés.
- Soit on considère d'abord une évolution isotherme (T_1 constante) avec avancement de la réaction de ξ_1 à ξ_2 , puis une évolution à composition (TOUS les constituants) constante (ξ_2 constant) de la température T_1 à la température T_2 . Sur le schéma, il s'agit du chemin représenté en plus gros pointillés.





Le choix dépend des données thermodynamiques disponibles dans l'énoncé. Il faut voir à quelle température elles sont données (initiale ou finale ?) et si elles concernent plutôt les produits ou les réactifs.

3. Exprimez chacune des variations d'enthalpie du système sur les transformations fictives :

- Pour une transformation à (T, P) constant :

$$Q = \Delta H \approx \Delta_r H_{(T)}^\circ (\xi_2 - \xi_1)$$

- Pour une transformation à P et composition constantes :

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{P,\xi} dT + \frac{\partial H}{\partial P} \Big|_{T,\xi} dP + \frac{\partial H}{\partial \xi} \Big|_{T,P} d\xi \implies dH = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{P,\xi} dT$$

soit $dH = C_P^{syst.} dT$ avec $C_P^{syst.} \approx \sum_i n_i C_{P,m,i}^\circ$ la capacité thermique du système



La capacité thermique à pression constante du système est définie par $C_P = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{P,\xi}$. Par rapport au cours de physique, il est précisé que la composition du système est constante : $\xi = C^{\text{te}}$.

4. Déduisez la température de flamme.

Exemple d'application

On s'intéresse à la réaction de formation du dioxyde de carbone, réalisée grâce au dioxygène de l'air réagissant totalement avec du charbon (carbone graphite) initialement à 500 °C :



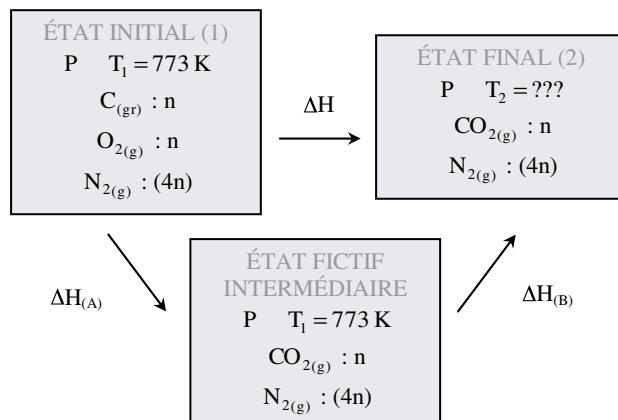
L'air comporte approximativement 4 fois plus de diazote que de dioxygène.

Le dioxygène et le carbone sont introduits en proportions stœchiométriques. On suppose la transformation isobare et adiabatique et il s'agit de déterminer la température finale. On donne : $C_P^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 4 C_P^\circ(\text{N}_{2(g)}) = 155,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Solution

Étape 1 : La transformation est adiabatique isobare donc $\Delta H = Q = 0$.

Étape 2 : La capacité molaire donnée est celle du produit, donc on considère le chemin en plus gros pointillés. Soit n la quantité de matière initiale de carbone.



Étape 3 : La transformation (A) est isobare et isotherme. De plus, la réaction (totale) avance de n , donc on a : $\Delta H_{(A)} \approx n\Delta_r H^\circ(773 \text{ K})$.



Cette relation doit être justifiée. Voir paragraphe 10.4.1.

La transformation (B) est isobare et à composition constante donc :

$$dH_{(B)} = C_P^{syst.} dT \implies dH_{(B)} = [n C_P^\circ(\text{CO}_2(g)) + (4n) C_P^\circ(\text{N}_2(g))]dT$$

Par intégration de T_1 à T_2 : $\Delta H_{(B)} = n [C_P^\circ(\text{CO}_2(g)) + 4 C_P^\circ(\text{N}_2(g))] (T_2 - T_1)$

Étape 4 : On a $\Delta H = \Delta H_{(A)} + \Delta H_{(B)} = 0$

$$\implies n\Delta_r H^\circ(773 \text{ K}) + n [C_P^\circ(\text{CO}_2(g)) + 4 C_P^\circ(\text{N}_2(g))] (T_2 - T_1) = 0$$

$$\implies T_2 = T_1 - \frac{\Delta_r H^\circ(773 \text{ K})}{C_P^\circ(\text{CO}_2(g)) + 4 C_P^\circ(\text{N}_2(g))} \implies \text{AN : } T_2 = 3\,307 \text{ K}$$

10.5 Formation d'un constituant physico-chimique

10.5.1 État standard de référence d'un élément chimique

Définition

L'état standard de référence d'un élément chimique à une température T est l'état standard du corps simple (constitué de cet élément chimique) le plus stable, dans son état physique le plus stable à cette même température.



Cette définition concerne un **élément chimique** et non un **constituant physico-chimique**. Par exemple, parler d'état standard de référence de l'eau n'a aucun sens...

L'état standard de référence d'un élément chimique correspond à l'état standard d'un constituant particulier. Il faut donc prendre en compte la température et considérer l'état standard de référence d'un élément chimique pour une température donnée.

Au contraire de la définition de l'état standard d'un constituant physico-chimique d'un système (voir paragraphe 10.2.1), la stabilité intervient dans la définition de l'état standard de référence d'un élément chimique car il s'agit de considérer le corps simple le plus stable.

Exemple

États standard de référence de l'élément étain en fonction de la température.

Gamme de T	0 K – 505 K	505 K – 2 533 K	Plus de 2 533 K
État standard de référence de l'étain Sn	Sn solide pur cristal parfait $P^\circ = 1 \text{ bar}$	Sn liquide pur $P^\circ = 1 \text{ bar}$	Sn GP pur monoatomique $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Cette définition souffre de quelques exceptions. Citons quelques exemples :

- Quelle que soit la température, pour les éléments **hydrogène**, **azote**, **oxygène**, **fluor** et **chlore**, l'état standard de référence est l'état standard du composé diatomique gazeux, et jamais liquide.



Ces exceptions se justifient par les données thermodynamiques déjà existantes dans les tables.

D'après la définition, pour une température inférieure à la température d'ébullition, il faudrait considérer le composé diatomique liquide, mais ce n'est pas le cas.

- Quelle que soit la température, l'état standard de référence de l'élément **carbone** est l'état standard du carbone graphite.

D'après la définition, si à la température considérée, c'était le carbone diamant le plus stable, il faudrait le considérer, mais ce n'est pas le cas.

10.5.2 Réaction de formation d'un constituant physicochimique

Définition



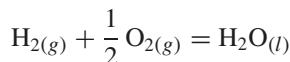
Il faut évidemment préciser l'état physique du constituant dont on considère la réaction de formation, mais c'est sous-entendu puisqu'on considère un constituant physico-chimique...

La réaction de formation d'un constituant physico-chimique est la réaction de formation de ce constituant physico-chimique à partir des corps simples correspondant aux éléments chimiques qui le constituent, chacun de ces corps simples devant correspondre à l'état standard de référence de l'élément.

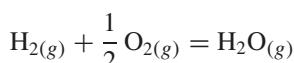
L'équation d'une réaction chimique étant définie à un facteur multiplicatif près, on écrit l'équation avec un **coefficent stœchiométrique 1** pour le constituant physico-chimique considéré.

Exemples

- La réaction d'équation $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$ n'est pas une réaction de formation car le monoxyde de carbone n'est pas un corps simple !
- La réaction de formation de l'eau liquide à 298 K est décrite par l'équation :



- La réaction de formation de l'eau gazeuse à 298 K est décrite par l'équation :



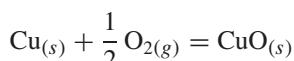
Il est possible d'envisager une réaction de formation d'un constituant dans un état physique qui n'est pas le plus stable, comme de l'eau gazeuse à 298 K.

Les états standard de référence des éléments hydrogène et oxygène sont en effet ceux des corps simples diatomiques à l'état gazeux quelle que soit la température.

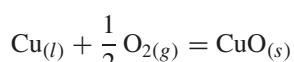
L'écriture de la réaction de formation dépend en général de la température car l'état standard de référence de l'élément chimique peut changer suivant la température.

Exemple

La réaction de formation de l'oxyde de cuivre (II) solide à 298 K est décrite par l'équation :



La réaction de formation de l'oxyde de cuivre (II) solide à 1 500 K est décrite par l'équation :



L'état standard de référence de l'élément cuivre dépend en effet de la température, car sa température de fusion vaut 1 357 K. À 298 K, l'état le plus stable est le cuivre solide, à 1 500 K, l'état le plus stable est le cuivre liquide.

10.5.3

Grandeur standard de formation d'un constituant

Définition d'une grandeur standard de formation

Soit un système thermodynamique et Z une grandeur extensive caractérisant le système.

Définition

On appelle **grandeur standard de formation d'un constituant physico-chimique** et on note $\Delta_f Z^\circ$ (« f » pour formation) la grandeur standard de réaction associée à la réaction de formation du constituant considérée à la même température. On consi-
dérera en particulier l'**enthalpie standard de formation d'un constituant physico-
chimique**, notée $\Delta_f H^\circ$.



Comme toute grandeur standard intensive, une grandeur standard de formation ne dépend que de la température mais cela est rarement précisé dans la notation : $\Delta_f Z^\circ_{(T)}$.

La grandeur standard de formation d'un corps simple est nulle si l'état physique du corps simple correspond à l'état le plus stable à la température considérée.

Une grandeur standard de formation d'un constituant caractérise à la fois un constituant physico-chimique et une réaction chimique (sa réaction de formation).

Exemples

- Soit la réaction de formation de l'eau liquide à 298 K : $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$

Par définition, $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)})$ à 298 K.

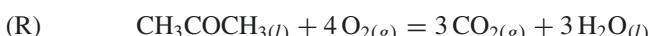
- Soit la réaction de formation du carbone graphite à T : $C_{(gr)} = C_{(gr)}$. Par défini-
tion, $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(C_{(gr)}) \implies \Delta_f H^\circ(C_{(gr)}) = 0$ à toute température.

De même, $\Delta_f H^\circ(A_{2(g)}) = 0$ avec A = H, N, O, F, Cl à toute température.

Application de la loi de Hess aux réactions de formation

Exemple

Nous cherchons à calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de combustion complète de la propanone liquide à 298 K à laquelle on associe l'équation stœchiométrique suivante :



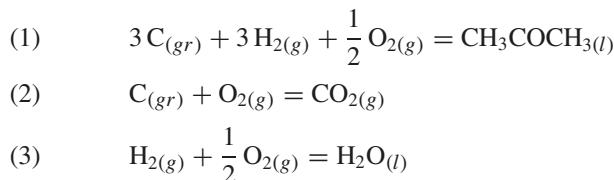
Soit les enthalpies standard de formation de différentes espèces à 298 K :

Propanone liquide : $\Delta_f H^\circ(CH_3COCH_3_{(l)}) = -248,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$;

Dioxyde de carbone gazeux : $\Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$;

Eau liquide : $\Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

On sait de plus que $\Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) = 0$ car le dioxygène gazeux correspond à l'état standard de référence de l'élément oxygène. Écrivons les équations des réactions de formation, à l'exception de celle du dioxygène gazeux.



L'équation (R) s'obtient par combinaison linéaire des équations (1), (2) et (3) :

(R) = 3 × (3) + 3 × (2) - (1). Nous en déduisons d'après la loi de Hess la même relation sur les enthalpies standard des réactions :

$$\Delta_r H^\circ = 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_{3(l)})$$

Soit encore, comme $\Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 0$:

$$\Delta_r H^\circ = 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_{3(l)}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

Nous obtenons une combinaison linéaire où les coefficients sont les coefficients stœchiométriques dans l'équation de la réaction considérée.

A.N. : $\Delta_r H^\circ = -1\,789,7 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$ donc cette réaction est exothermique.

L'exemple a valeur de démonstration.

Loi de Hess appliquées aux réactions de formation

Soit une réaction (R) à laquelle on associe l'équation stœchiométrique suivante :

$$(R) \quad 0 = \sum_k v_k A_k, \text{ avec } v_k \text{ coefficient stœchiométrique algébrique de } A_k$$

L'équation (R) s'obtient comme combinaison linéaire des équations des réactions de formation des constituants qui apparaissent dans l'équation : (R) = $\sum_k v_k (R)_{f,k}$.

La loi de Hess permet de déduire que l'enthalpie de la réaction (R) s'obtient par la même combinaison linéaire sur les enthalpies de formation des constituants qui apparaissent dans l'équation, les coefficients de la combinaison étant égaux aux coefficients stœchiométriques algébriques des constituants :

$$\Delta_r H^\circ_{(R)} = \sum_k v_k \Delta_f H^\circ(A_k)$$

Nous disposons donc pour calculer numériquement une grandeur de réaction de deux expressions similaires dans leur forme, mais dont chacun des termes sont bien différents :

- Par définition : $\Delta_r H^\circ = \sum_k \nu_k H_m^\circ(A_k)$, avec les enthalpies molaires standard.

- Par démonstration : $\Delta_r H^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f H^\circ(A_k)$, avec les enthalpies de formation.



On pouvait s'attendre au caractère exothermique de cette réaction car la plupart des réactions de combustion sont exothermiques.



L'intérêt de la définition d'une réaction de formation d'un constituant apparaît pleinement ici. Les grandeurs standard de n'importe quelle réaction peuvent se déduire des grandeurs standard de formation des constituants physico-chimiques.

10.6 Thermochimie de quelques transformations

Quelques réactions particulières

Dissociation d'une liaison

L'état gazeux correspond ici à l'état de gaz parfait. Autrement dit, les entités sont parfaitement isolées dans l'espace, **sans interaction** avec les autres espèces. Sinon, la valeur de l'énergie potentielle d'interaction serait prise en compte.

Les valeurs tabulées d'enthalpies standard de dissociation d'une liaison sont des valeurs moyennées sur un ensemble de molécules. Les valeurs peuvent donc différer sensiblement de la valeur dans la molécule considérée.

Soit une espèce chimique AB avec une liaison entre les fragments A et B. On appelle **énergie molaire de la liaison AB pour l'espèce chimique AB** et on note D_{AB} l'énergie interne standard à 0 K de la réaction de rupture homolytique d'équation :



Cette grandeur est toujours positive et l'ordre de grandeur est de quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On assimile généralement l'énergie molaire de liaison à l'enthalpie standard $\Delta_r H_{(T)}^\circ$ à la température T de la réaction d'équation :



$\Delta_r H_{(T)}^\circ$ est aussi appelée **enthalpie standard de dissociation** et notée $\Delta_{\text{diss}} H_{(T)}^\circ$.

Ionisation d'une espèce

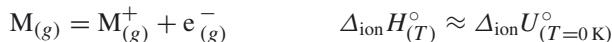
Soit une espèce chimique M. On appelle **énergie molaire d'ionisation** de l'espèce M et on note $\Delta_{\text{ion}} U_{(T=0\text{ K})}^\circ$ (« ion » pour ionisation) l'énergie interne standard à 0 K de la réaction d'équation :



Cette grandeur est toujours positive et l'ordre de grandeur est $10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On appelle **potentiel d'ionisation** ou **énergie d'ionisation** de l'espèce M et on note PI ou EI : $EI = \frac{\Delta_{\text{ion}} U_{(T=0\text{ K})}^\circ}{N_A}$. Cela revient à considérer une seule espèce M au lieu d'une mole.

On assimile généralement l'énergie molaire d'ionisation à l'enthalpie standard $\Delta_{\text{ion}} H_{(T)}^\circ$ à la température T de la réaction d'équation :



$\Delta_{\text{ion}} H_{(T)}^\circ$ est appelée **enthalpie standard d'ionisation** de l'espèce M.

Attachement électronique d'une espèce

L'enthalpie standard $\Delta_{\text{att}} H_{(T)}^\circ$ à la température T de la réaction d'équation :

$M_{(g)} + e_{(g)}^- = M_{(g)}^-$ est appelée **enthalpie standard d'attachement électronique** de l'espèce M.

Changement d'état physique d'une espèce

Soit une espèce chimique M qui peut se trouver sous deux états physiques (α) et (β). On appelle **enthalpie standard de changement d'état de M de l'état (α) à l'état (β)**



L'état gazeux correspond ici à l'état de gaz parfait. Autrement dit, les entités sont parfaitement isolées dans l'espace, **sans interaction** avec les autres espèces. Sinon, la valeur de l'énergie potentielle d'interaction serait prise en compte.

Les valeurs tabulées d'enthalpies standard de dissociation d'une liaison sont des valeurs moyennées sur un ensemble de molécules. Les valeurs peuvent donc différer sensiblement de la valeur dans la molécule considérée.



L'état gazeux correspond ici à l'état de gaz parfait.



L'affinité électronique de M correspond à la réaction inverse :



à la température T et on note $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_{(T)}^\circ$ l'enthalpie standard à la température T de la réaction d'équation : $M_{(\alpha)} = M_{(\beta)}$ qui traduit le changement d'état entre l'état (α) et l'état (β).



Les enthalpies standard de fusion, vaporisation et sublimation permettent de déduire les enthalpies standard des autres changements d'état. Par exemple, l'enthalpie standard de solidification est égale à $(-\Delta_{\text{fus}} H_{(T)}^\circ)$.

Exemples

Pour la fusion, $M_{(s)} = M_{(l)}$, on note $\Delta_{\text{fus}} H_{(T)}^\circ > 0$.

Pour la vaporisation, $M_{(l)} = M_{(g)}$, on note $\Delta_{\text{vap}} H_{(T)}^\circ > 0$.

Pour la sublimation, $M_{(s)} = M_{(g)}$, on note $\Delta_{\text{sub}} H_{(T)}^\circ > 0$.

Ces changements d'état sont endothermiques car ils nécessitent un apport d'énergie pour rompre des liaisons entre les constituants élémentaires de la matière (atomes, ions ou molécules).

10.6.2.

Utilisation des cycles thermodynamiques

L'utilisation d'un **cycle thermodynamique** est tout simplement une façon pratique d'utiliser la loi de Hess pour déterminer l'enthalpie standard d'une réaction. Il s'agit de passer des réactifs aux produits de la réaction par un ensemble de réactions intermédiaires. L'enthalpie de la réaction considérée s'obtient alors comme la combinaison linéaire des enthalpies des réactions écrites tout le long du cycle.

Toutes les enthalpies standard de réaction précédemment définies sont utilisables au cours de l'élaboration d'un cycle thermodynamique :

- enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique,
- enthalpie standard de dissociation d'une liaison (ou énergie molaire de liaison),
- enthalpie standard d'ionisation,
- enthalpie standard d'attachement électronique,
- enthalpie standard de changement d'état.



D'autres enthalpies standard peuvent être définies dans un énoncé mais ne sont pas explicitement au programme : enthalpie de combustion, enthalpie d'atomisation, enthalpie d'hydratation, enthalpie réticulaire d'un cristal ionique, etc.

Méthode 3 Élaboration d'un cycle thermodynamique

1. Observez les données afin de choisir le cycle thermodynamique.

Les réactions qui apparaissent dans le cycle sont en effet forcément celles qui correspondent aux données, ou à la grandeur qu'on veut déterminer.

2. Partez de la réaction dont l'équation semble la plus compliquée.

Il sera alors plus facile d'élaborer le cycle thermodynamique.

3. Élaborez le cycle thermodynamique.

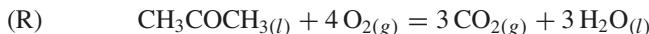
Il s'agit d'écrire un ensemble de réactions intermédiaires qui permettent de passer des réactifs aux produits de la précédente réaction.

4. Déduisez-en l'enthalpie standard de réaction recherchée.

Écrivez la combinaison linéaire en parcourant le cycle et l'enthalpie standard de réaction recherchée se déduit de l'égalité.

Exemple d'application

On cherche à calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de combustion de la propanone liquide à 298 K à laquelle on associe l'équation stœchiométrique suivante :



On dispose des enthalpies standard de formation à 298 K :

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_3(l)) = -248,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

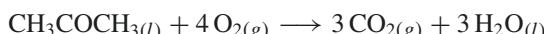
$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

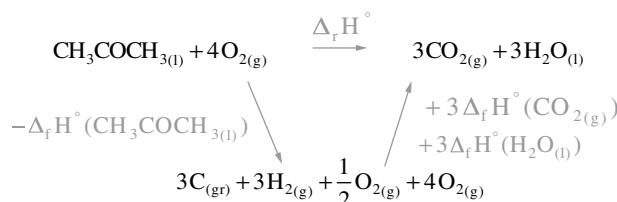
Solution

Étape 1 : Les données sont des enthalpies de formation, donc il ne faut écrire que des réactions de formation (ou bien les réactions inverses).

Étape 2 : On peut considérer la combustion de la propanone :



Étape 3 : On écrit l'inverse de la réaction de formation de la propanone, puis la formation de dioxyde de carbone et d'eau, en tenant compte des coefficients stœchiométriques :



Étape 4 : Par lecture du cycle, nous déduisons la relation :

$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_3(l)) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)})$$

AN : $\Delta_r H^\circ = -1\,789,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en parfait accord avec la valeur tabulée dont la valeur est $-1\,790 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Cet exemple a été traité précédemment pour justifier l'énoncé de la loi de Hess sur les réactions de formation (voir paragraphe 10.5.3). Écrire un cycle thermodynamique est donc une méthode équivalente à l'utilisation de la loi de Hess.

Synthèse

Savoirs

Concernant la description d'un système thermodynamique comportant des constituants A_k :

- L'application du premier principe permet de montrer :
 - Pour une transformation isobare, le transfert thermique reçu par le système est égal à la variation de son enthalpie : $Q_P = \Delta H$.
 - Pour une transformation isochore, le transfert thermique reçu par le système est égal la variation de son énergie interne : $Q_V = \Delta U$.
- Pour une grandeur extensive Z du système, la grandeur molaire partielle d'un constituant k indique l'influence de l'ajout du constituant sur la valeur de Z :

$$Z_{m,k} = \left. \frac{\partial Z}{\partial n_k} \right|_{T,P,n_j,j \neq k}$$

- Les grandeurs standard sont définies pour un système où les constituants sont dans leur état standard. Une grandeur standard intensive ne dépend que de la température.
- L'enthalpie molaire partielle et l'énergie interne molaire partielle d'un constituant A_k peuvent être assimilées respectivement à l'enthalpie molaire standard et à l'énergie interne molaire standard :

$$H_{m,k} \approx H_{m,k}^\circ \text{ et } U_{m,k} \approx U_{m,k}^\circ$$

Concernant l'évolution d'un système siège d'une unique réaction chimique à laquelle on associe l'équation stoechiométrique :

Savoir-faire

- Utiliser la loi de Kirchhoff (méthode 1).
- Utiliser la loi de Hess.
- Déterminer la valeur d'une température de flamme (méthode 2).
- Élaborer des cycles thermodynamiques (méthode 3).

Mots-clés

- Premier principe
- État standard d'un constituant physico-chimique, grandeur molaire partielle, grandeur molaire standard
- Grandeur de réaction, grandeur standard de réaction
- État standard de référence d'un élément, réaction de formation, grandeur standard de formation
- Enthalpie standard de dissociation d'une liaison, enthalpie standard d'ionisation, enthalpie standard d'attachement électronique, enthalpie standard de changement d'état

$$0 = \sum_k v_k A_k$$

avec A_k les constituants physico-chimiques

- Pour une grandeur extensive Z du système, une grandeur de réaction indique l'influence de l'avancement de la réaction ξ sur la valeur de Z :

$$\Delta_r Z = \left. \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right|_{T,P}$$

- Pour une grandeur extensive Z du système, une grandeur standard de réaction est définie par :

$$\Delta_r Z^\circ = \sum_k v_k Z_{m,k}^\circ$$

- En particulier, l'enthalpie standard de réaction et l'énergie interne de réaction sont assimilables aux grandeurs de réaction correspondantes :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ \text{ et } \Delta_r U \approx \Delta_r U^\circ$$

- Pour une transformation isotherme isobare, le transfert thermique reçu par le système est proportionnel à la variation d'avancement :

$$Q = \Delta H \approx \Delta_r H^\circ (\xi_2 - \xi_1)$$

- La définition d'une réaction de formation d'un constituant permet de disposer de valeurs tabulées de grandeurs standard de formation.
- Quelques réactions permettent d'introduire des enthalpies de réaction particulières : enthalpie standard de dissociation d'une liaison, enthalpie standard d'ionisation...

Tests de connaissances

10.1 Cochez les affirmations correctes

- a. lors de l'évolution d'un système thermodynamique, son état est défini à tout instant, mais c'est particulièrement l'état final que l'on souhaite d'écrire.
- b. à l'équilibre thermodynamique, la température, la pression et les concentrations des différentes espèces présentes sont uniformes (dans l'espace) et constantes (dans le temps).
- c. l'énoncé du premier principe implique la conservation de l'énergie d'un système isolé.
- d. au cours d'une transformation où la pression du système est constante, le transfert thermique reçu par le système correspond exactement à sa variation d'enthalpie.

10.2 L'état standard d'un constituant physico-chimique...

- a. se réfère à la pression standard $P^\circ = 1$ bar.
- b. ne dépend pas de la température considérée.
- c. ne correspond pas toujours à un état réellement possible.
- d. permet *in fine* de définir des grandeurs standard (intensives), dont les valeurs ne dépendent que de la température.

10.3 Cochez les affirmations correctes

- a. une grandeur standard est notée avec un zéro en exposant, par exemple K^0 .
- b. l'énergie interne molaire partielle et l'enthalpie molaire partielle sont homogènes à une énergie molaire.
- c. le volume molaire standard d'un constituant gazeux ne dépend pas de la nature du gaz considéré.
- d. pour un constituant physico-chimique, on peut assimiler l'énergie interne molaire standard à l'enthalpie molaire standard.

10.4 L'enthalpie d'une réaction $\Delta_r H$...

- a. est une grandeur extensive qui caractérise le système chimique.
- b. dépend de l'état du système considéré.
- c. est déterminée expérimentalement et les valeurs sont données dans les tables.
- d. indique l'influence de la variation de l'avancement de la réaction chimique sur la valeur de l'enthalpie du système.

10.5 Cochez les affirmations correctes

- a. l'enthalpie standard réactionnelle est égale à la somme des enthalpies molaires standard des

constituants multipliées par les coefficients stœchiométriques respectifs dans l'équation de la réaction.

- b. multiplier les coefficients d'une équation de réaction par 2 implique que la valeur d'une grandeur de réaction est divisée par 2.
- c. la loi de Kirchhoff illustre l'influence la pression sur la valeur de l'enthalpie standard d'une réaction.
- d. utiliser la loi de Hess nécessite d'identifier que l'équation d'une réaction s'obtient comme une combinaison linéaire d'autres équations de réaction.

10.6 L'enthalpie standard d'une réaction $\Delta_r H^\circ$...

- a. a une valeur qui ne dépend que de la température considérée.
- b. a pour ordre de grandeur courant quelques centaines de $J \cdot mol^{-1}$.
- c. peut être calculée à une autre température grâce à la loi de Hess.
- d. indique une réaction exothermique si sa valeur est négative.

10.7 Cochez les affirmations correctes

- a. une réaction est exothermique si elle dégage de la chaleur.
- b. si une seule réaction endothermique se déroule dans un réacteur adiabatique isobare, alors la température à l'intérieur du réacteur diminue.
- c. si une réaction exothermique se déroule dans un réacteur isotherme isobare, alors la température à l'intérieur du réacteur augmente.
- d. l'énergie d'ionisation d'une espèce correspond à la réaction où l'espèce gagne un électron.

10.8 Parmi les équations, lesquelles décrivent des réactions de formation ?

- a. $C_{(gr)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ quelle que soit la température.
- b. $2 Al_{(l)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} = Al_2O_{3(s)}$ à la température de 1 000 K, sachant que la température de fusion de l'aluminium vaut 933 K et sa température d'ébullition vaut 2 792 K à pression atmosphérique.
- c. $\frac{3}{2} O_{2(g)} = O_{3(g)}$ quelle que soit la température.
- d. $N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2 NO_{(g)}$ quelle que soit la température.

- e. $\text{Na}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} = \text{NaCl}_{(l)}$ à la température de 25 °C.
- f. $\text{NO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{NO}_{2(g)}$ à la température de 298 K.
- g. $\text{H}_{2(g)} = \text{H}_{2(l)}$ à la température de 25 °C.
- h. $\text{Na}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} + \text{C}_{(gr)} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{NaHCO}_{3(s)}$ quelle que soit la température.

i. $C_{(dia)} = C_{(gr)}$ à la température de 25 °C.

10.9 Lesquelles décrivent des réactions de changement d'état ?

Il faut considérer les mêmes équations qu'à la question précédente.

Exercices d'application

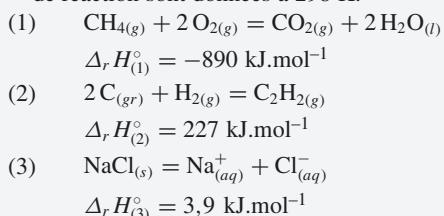
10.10 Transformation adiabatique

Soit un système chimique fermé siège d'une réaction chimique à laquelle on associe une équation stoechiométrique. On suppose que le système subit une transformation isobare adiabatique.

- a. En raisonnant sur une transformation élémentaire, prouver que si la réaction est exothermique, il y a augmentation de la température lors de la transformation.
- b. Quelle est la conclusion pour une réaction endothermique ?

10.11 Thermicité de réactions chimiques

a. Déterminer le caractère exothermique ou endothermique des réactions suivantes. Les enthalpies standard de réaction sont données à 298 K.



- b. Quelle est l'influence de l'ajout de sel de cuisine sur la température de l'eau de cuisson des pâtes, si l'on suppose la dissolution adiabatique ?

10.12 Synthèse de l'eau

Considérons la réaction de synthèse de l'eau gazeuse à partir de dioxygène et de dihydrogène gazeux à laquelle on associe l'équation stoechiométrique suivante :



On dispose des enthalpies molaires standard suivantes à la température de 500 K :

$$H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}, 500 \text{ K}) = -226 \text{ kJ.mol}^{-1};$$

$$H_m^\circ(\text{H}_{2(g)}, 500 \text{ K}) = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On donne : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- a. L'énergie interne molaire standard du dioxygène gazeux à la température de 500 K vaut $2,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En déduire la valeur de son enthalpie molaire standard à la même température.
- b. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 500 K.
- c. En déduire la valeur de l'énergie interne standard de réaction à 500 K.

10.13 Synthèse de l'ammoniac

On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac à laquelle on associe l'équation suivante :



Le système fermé évolue suivant une transformation isobare isotherme à la température de 500 K et sa composition pour les états initial et final est donnée :

	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{NH}_{3(g)}$
État initial	1,0 mmol	5,0 mmol	0 mmol
État final	?	?	0,40 mmol

- a. Déterminer la variation d'enthalpie ΔH du système et le transfert thermique reçu Q au cours de la transformation.
- b. En déduire la variation d'énergie interne du système ΔU au cours de la transformation.
- c. Pouvait-on prévoir le signe du transfert thermique reçu ?

10.14 Combustion de l'éthanol

On s'intéresse à la réaction de combustion totale de l'éthanol en dioxyde de carbone gazeux et en eau liquide à 298 K. On dispose des données suivantes à la température de 298 K :

Enthalpies de vaporisation :

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 42,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 44,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Enthalpies de formation $\Delta_f H^\circ$:



Enthalpies de dissociation moyennes :

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{AB}) = D_{\text{AB}}$$

Liaison	C–H	C–O	O–H	C=O	C–C	O=O
D (kJ.mol ⁻¹)	412	360	463	743	348	497

- a. Écrire l'équation de la réaction de combustion, définie pour un coefficient stœchiométrique 1 pour l'éthanol. Soit $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$ l'enthalpie standard de cette réaction. Par définition, c'est l'enthalpie standard de combustion de l'éthanol liquide.
- b. À partir de la loi de Hess, établir une expression de $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$. Comparer la valeur numérique à la valeur expérimentale de $-1\ 368 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Commentaire.
- c. À partir d'un cycle thermodynamique et des enthalpies de dissociation moyennes des liaisons, établir une seconde expression de $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$. Comparer à la valeur tabulée. Commentaire.
- d. En fait, l'énergie de dissociation de la liaison C=O dans le dioxyde de carbone vaut 804 kJ.mol^{-1} . Refaire l'application numérique. Commentaire.

10.15 Électronégativité de Mulliken

La valeur de l'électronégativité de Mulliken d'un élément chimique M est définie par la relation :

$$\chi_M = k \frac{EI_{(M)} + AE_{(M)}}{2} \text{ où } k \text{ est une constante positive}$$

avec EI l'énergie d'ionisation et AE l'affinité électronique de l'atome M.

Considérons les deux réactions de ruptures hétérolytiques d'équations suivantes :

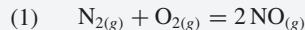


- a. À quelle condition sur les énergies internes standard la réaction (1) est-elle plus « facile » que la réaction (2) ? Et à quelle condition sur les valeurs d'électronégativité ?
- b. En utilisant la loi de Hess, exprimer les énergies internes standard des réactions en fonction de EI , AE et de l'énergie de la liaison D_{AB} .
- c. En déduire l'équivalence des deux conditions précédemment établies.

10.16 Thermochimie des oxydes d'azote

(D'après Enstim)

L'oxydation du diazote en monoxyde d'azote s'effectue suivant la réaction dont l'équation stœchiométrique est la suivante :



À 298 K, l'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H^\circ_{(1)} = 180,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Données : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Capacités thermiques molaires standard :

$$C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(g)}) = 29,125 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1};$$

$$C_{P,m}^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 29,355 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1};$$

$$C_{P,m}^\circ(\text{NO}_{(g)}) = 29,844 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

a. La réaction est-elle exothermique ?

b. La capacité thermique molaire à pression constante d'un gaz parfait diatomique (GPD) vaut $C_{P,m}^\circ(\text{GPD}) = \frac{7}{2}R$.

Commenter les valeurs des capacités thermiques molaires standard données.

c. Justifier à l'aide de la loi de Kirchhoff que l'enthalpie de réaction ne dépend que très faiblement de la température.

d. Déterminer la valeur de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ_{(3)}$ à 298 K de l'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote :

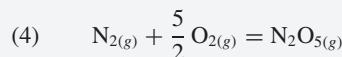


$$\Delta_r^\circ H_{(2)} = 66,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$



$$\Delta_r H^\circ_{(3)} = ??$$

La réaction de formation du pentaoxyde de diazote est décrite par l'équation suivante :



À 298 K, l'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H^\circ_{(298 \text{ K})} = 11,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On donne la capacité thermique molaire standard :

$C_{P,m}^\circ(\text{N}_2\text{O}_{5(g)}) = 84,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, que l'on suppose indépendante de la température.

e. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction à 900 K, $\Delta_r H^\circ_{(900 \text{ K})}$.

f. À 298 K, la réaction est-elle exothermique ? Et à 900 K ?

10.17 Cycle de Born-Haber

L'énergie réticulaire d'un cristal ionique fait référence à la réaction d'obtention des ions à l'état gazeux à partir du cristal ionique, l'équation étant écrite avec un coefficient stœchiométrique 1 pour le cristal.

L'énergie réticulaire d'un cristal ionique, assimilée à l'enthalpie standard réticulaire, n'est pas directement acces-

sible par l'expérience. Cette énergie peut néanmoins être calculée à partir d'un cycle thermodynamique appelé cycle de Born-Haber.

L'influence de la température sur les valeurs des grandeurs thermodynamique sera négligée.

Données : $\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}_{(s)}) = -411,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Na}) = 107,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta_{\text{ion}} H^\circ(\text{Na}) = 495,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{Cl}_2) = 243,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{att}} H^\circ(\text{Cl}) = -348,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

a. Écrire l'équation de la réaction à laquelle se réfère l'énergie réticulaire du chlorure de sodium.

b. À l'aide des données, construire le cycle de Born-Haber pour le chlorure de sodium.

c. En déduire la valeur de l'énergie réticulaire $E_{\text{rét}}$ du chlorure de sodium.

d. Comparer à la valeur trouvée dans les tables : 787 kJ.mol⁻¹. Le résultat est-il étonnant ?

10.18 Hydratation d'un ion

On appelle enthalpie standard d'hydratation d'un ion et on note $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ$ l'enthalpie standard associée à la réaction d'équation $M_{(g)}^\pm \rightarrow M_{(aq)}^\pm$ et enthalpie standard de dissolution d'un solide ionique l'enthalpie standard associée à la réaction de dissolution du solide ionique, avec un coefficient stœchiométrique 1 pour le solide ionique.

L'influence de la température sur les valeurs des grandeurs thermodynamique est négligée et les valeurs des enthalpies standard de réaction sont confondues avec celles des énergies internes standard de réaction. On considère les grandeurs standard suivantes :

- Enthalpie de formation du chlorure de magnésium solide : $-641,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Enthalpie de dissolution du chlorure de magnésium : $-150,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Enthalpie d'hydratation de l'ion chlorure : $-383,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Enthalpie de sublimation du magnésium : $167,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Énergie de première ionisation du magnésium : $7,646 \text{ eV}$.
- Énergie de seconde ionisation du magnésium : $15,035 \text{ eV}$.
- Enthalpie de dissociation de la molécule de dichlore : $241,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Énergie d'attachement électronique du chlore : $-3,78 \text{ eV}$.

a. Donner les notations conventionnelles des grandeurs et leurs valeurs exprimées en kJ.mol^{-1} , ainsi que les équations de réaction associées.

b. Exprimer et calculer l'enthalpie standard d'hydratation de l'ion magnésium notée $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Mg}^{2+})$.

Exercices d'approfondissement

10.19 Brûleur à gaz

Le gaz naturel est un produit extrait de gisements gaziers ou pétroliers. Lorsqu'il est livré pour la consommation (gaz de ville), c'est du méthane presque pur, les autres gaz présents dans le gisement étant retirés.

Données à 298 K :

Composé	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	- 74,8	0	- 393,5
$C_p^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	35,31	29,36	37,11
Composé	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	- 241,8	0	- 110,53
$C_{P,m}^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	33,58	29,13	29,14

La combustion complète du méthane s'effectue suivant la réaction d'équation suivante :



a. Pourquoi certaines valeurs d'enthalpies standard de formation sont nulles dans le tableau de données ?

b. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H_{(1)}^\circ$ de la réaction (1) à 298 K.

c. En déduire la valeur de $\Delta_r H_{(1)}^\circ$ à 500 K. Commenter la valeur obtenue.

d. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

On considère la combustion rapide d'une quantité de matière n de méthane avec de l'air (80 % de diazote, 20 % de dioxygène) dans un brûleur à gaz. La transformation est supposée à pression constante et le mélange, dans les proportions stœchiométriques de la réaction, est initialement à la température de 500 K.

e. Pourquoi peut-on supposer la transformation adiabatique ?

f. Déterminer la température finale obtenue suite à la combustion. La réaction de combustion est supposée totale.

g. En fait, on observe que la température de flamme du brûleur n'excède pas une température de 2 000 K. Évaluer les pertes thermiques.

En cas de mauvais réglage du brûleur, il est possible que la combustion du méthane se produise en présence d'un défaut de dioxygène. Dans ces conditions, la formation de monoxyde de carbone gazeux au lieu de dioxyde de carbone est envisageable.

- h.** Écrire la réaction de combustion du méthane avec formation de monoxyde de carbone au lieu de dioxyde de carbone. On attribue un coefficient stoechiométrique 1 pour le méthane et on note (2) l'équation de réaction.

L'enthalpie standard de la réaction (3) vaut $\Delta_r H_{(3)}^\circ = -566,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K.



- i.** Déterminer l'enthalpie standard de la réaction (2) à 298 K.
j. Sachant que le monoxyde de carbone est un meilleur ligand pour l'hémoglobine que le dioxygène, quel danger y a-t-il à ne pas faire contrôler régulièrement son brûleur à gaz ?

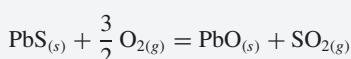
10.20 L'opération de grillage de la galène

(D'après Enstim)

Données à 298 K :

	PbS _(s)	PbO _(s)	O _{2(g)}	SO _{2(g)}	N _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-100,4	-217,4		-296,8	
$C_{P,m}^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	49,5	45,8	29,4	39,9	29,1

Le minerai de plomb contient essentiellement de la galène PbS_(s). Afin d'éliminer le soufre, il faut d'abord effectuer l'opération que l'on appelle grillage. La réaction correspondante a pour équation :



Afin de décomposer le sulfate de plomb PbSO_{4(s)} qui peut se former au cours du grillage, la température doit être au moins égale à 950 °C. Il faut cependant éviter d'atteindre 1 114 °C, température de fusion de la galène PbS_(s).

- a.** Pourquoi certaines valeurs d'enthalpies standard de formation ne sont-elles pas indiquées dans le tableau de données ?
b. À l'aide des données, exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298 K.
c. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 1 223 K. Calculer sa variation relative entre 298 K et 1 223 K.
d. La réaction de grillage est-elle exothermique ?

La réaction de grillage de la galène est considérée comme totale. Les réactifs sont le minerai et de l'air et ils sont introduits dans les proportions stoechiométriques de la réaction. On précise que la composition molaire de l'air est

de 80 % de diazote et 20 % de dioxygène. Les réactifs entrent à la température de 298 K et la réaction a lieu à 1 223 K. Schématiquement, on pourra considérer que la chaleur dégagée (transfert thermique) à pression constante sert à échauffer uniquement les réactifs entrants.

- e.** Exprimer le transfert thermique produit par le grillage d'une quantité n de galène à 1 223 K.
f. En supposant que ce transfert thermique est intégralement transmis aux réactifs entrants (transformation globalement adiabatique), à quelle température sont-ils portés ?
g. La réaction peut-elle alors être autoentretenue ou doit-on apporter de l'énergie pour porter les réactifs entrants jusqu'à 1 223 K ?
h. Quel dispositif faudra-t-il prévoir au niveau industriel si le grillage de la galène est mis en œuvre dans les conditions précédentes ?
i. En fait, le minerai n'est pas de la galène pure, car la galène PbS_(s) est mélangée à une gangue, dont la capacité thermique molaire vaut 48 J.K⁻¹.mol⁻¹. Déterminer la fraction molaire du minerai en galène PbS_(s) qui permet d'obtenir une élévation de température des réactifs limitée à 1 223 K.

10.21 Effet thermique d'une dissolution

(D'après CCP)

Données thermodynamiques à 298 K :

Constituant	S ₂ O _{3(aq)} ²⁻	Na _(aq) ⁺	Na ₂ S ₂ O ₃ , 5H ₂ O _(s)	H ₂ O _(l)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-644,33	-239,66	-2 602	-285,85

Capacité thermique molaire à pression constante de l'eau liquide : $C_{P,m} = 75,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, supposée constante dans le domaine de température de 0 °C à 100 °C.

Masse atomique en g.mol⁻¹ : Na = 23,0 ; S = 32,0 ; O = 16,0 ; H = 1,0.

Masse volumique de l'eau supposée constante entre 25 °C et 35 °C : 996 kg.m⁻³.

On étudie sur une paillasse au laboratoire les effets thermiques liés à la dissolution dans l'eau du thiosulfate de sodium pentahydraté, de formule Na₂S₂O₃, 5H₂O_(s).

On constate alors une diminution de la température lors de la dissolution de ce sel.

- a.** Quelle est l'interprétation microscopique de la notation (5H₂O) dans la formule du solide ?
b. Écrire l'équation de la réaction de dissolution d'une mole de Na₂S₂O₃, 5H₂O_(s).
c. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K, définie comme l'enthalpie standard de dissolution du solide.

- d. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
Sous agitation, on dissout totalement 200 g de thiosulfate de sodium pentahydraté dans 1,00 L d'eau contenu dans un erlenmeyer. On supposera que la capacité thermique de la solution obtenue est très proche de celle de l'eau liquide, et qu'il n'est ainsi pas nécessaire de considérer la présence des ions issus de la dissolution dans la solution.
- e. Pourquoi peut-on faire l'approximation que la transformation est adiabatique ?
- f. Quelles sont les variables d'état choisies usuellement pour exprimer l'enthalpie du système ? Laquelle est constante ?
- g. Quelle doit être la température initiale de l'eau θ_1 en °C, avant la dissolution, pour que la température finale θ_2 soit égale à 25,0 °C ? Discuter d'éventuelles approximations nécessaires pour répondre à la question.

- h. La température obtenue est-elle en accord avec les domaines de température des données ?

Un opérateur distrait n'est plus très sûr de la masse de solide qu'il a utilisée lors d'une expérience.

Néanmoins, il sait qu'il a mesuré les températures $\theta_1 = 35,0$ °C et $\theta_2 = 25,0$ °C avec une précision $\Delta\theta = \pm 0,5$ °C.

- i. Par différentiation de l'expression précédente, relier l'incertitude Δm sur la masse à l'incertitude $\Delta\theta$ sur une mesure de température. On supposera les autres grandeurs connues précisément.

- j. Avec quelle incertitude l'opérateur peut-il déterminer la masse de solide qu'il a utilisée pour faire son expérience ? Commenter.

10.1

Bonnes réponses : **b., c., d.**

- a.** Non, au cours d'une évolution, les paramètres d'état du système ne sont pas forcément définis. Par exemple, si la température dans le système n'est pas uniforme, on ne peut pas définir la température du système !

10.2

Bonnes réponses : **a., c., d.**

10.3

Bonnes réponses : **b., c.**

- a.** Non, en toute rigueur, il s'agit d'un petit rond, et pas d'un zéro.
d. Non, l'approximation n'est valable que pour les corps purs solides ou liquides.

10.4

Bonnes réponses : **b., d.**

- a.** C'est une grandeur intensive qui caractérise plutôt une réaction chimique, même si la valeur dépend de l'état du système, par exemple des paramètres (T, P, ξ).
c. Non, en pratique, les seules valeurs disponibles sont celles des enthalpies standard de certaines réactions, le plus souvent à 298 K.

10.5

Bonnes réponses : **a., d.**

- b.** Non, sa valeur est elle-même multipliée par 2.

10.6

Bonnes réponses : **a., d.**

10.7

Bonne réponse : **b.**

- a.** Non ! Cette formulation incorrecte ne signifie pas grand-chose.

10.8

Bonnes réponses : **a., b., c., e., g.**

- b.** À cette température supérieure à sa température de fusion et inférieure à sa température d'ébullition, l'aluminium est bien liquide dans son état le plus stable.
d. Non, le composé formé doit toujours avoir un coefficient stœchiométrique égal à 1.
e. À cette température, le sodium est bien solide dans son état le plus stable. Et peu importe que NaCl soit solide dans son état le plus stable. La condition d'état physique le plus stable ne vaut que pour les réactifs.
h. Non car selon la température, l'état physique le plus stable pour le sodium peut être solide, liquide ou gazeux.

10.9

Bonnes réponses : **g., i.**

10.10**Transformation adiabatique**

a. À pression constante, le transfert thermique reçu est égal à la variation d'enthalpie : $\delta Q = dH$. L'enthalpie est fonction d'état du système : $H(T, P, \xi)$

$$\implies dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

$$\implies dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi.$$

On reconnaît, par définition la capacité thermique à pression constante du système (et aussi à composition constante, car on fait de la chimie...) : $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi}$ et l'enthalpie de

réaction : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$. De plus, on a l'approximation $\Delta_r H_{(T,P,\xi)} \approx \Delta_r H_{(T)}^\circ$.

$\implies \delta Q = dH = C_P dT + \Delta_r H_{(T)}^\circ d\xi = 0$ pour une transformation isobare adiabatique.

$$\text{Soit } C_P dT = -\Delta_r H_{(T)}^\circ d\xi$$

On admet que la capacité thermique à pression constante du système est positive, donc $C_P dT$ est du signe de dT . En considérant que la réaction évolue usuellement dans le sens direct, on a $d\xi > 0$ et donc dT est du signe de $-\Delta_r H_{(T)}^\circ$.

Par définition d'une réaction exothermique, $\Delta_r H_{(T)}^\circ < 0$
 $\implies dT > 0$ donc il y a bien élévation de la température du système lors de la transformation.

b. $\Delta_r H_{(T)}^\circ > 0 \implies dT < 0 \implies$ Il y a diminution de la température du système.

10.11**Thermicité de réactions chimiques**

- a.** $\Delta_r H_{(1)}^\circ < 0$ donc la réaction (1) est exothermique.

$\Delta_r H_{(2)}^\circ > 0$ donc la réaction (2) est endothermique.

$\Delta_r H_{(3)}^\circ > 0$ donc on pourrait considérer que la réaction (3) est endothermique. Mais comme $|\Delta_r H_{(3)}^\circ|$ est petit devant l'ordre de grandeur usuel de quelques dizaines à quelques milliers de kJ.mol^{-1} , la réaction est athermique ou quasi athermique.

b. Le sel de cuisine est essentiellement du chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$, dont la réaction de dissolution n'est que très faiblement endothermique. L'influence de la dissolution sur la température de l'eau de cuisson est donc sans doute négligeable par rapport au transfert thermique éventuel dû à une différence de température entre le solide ajouté et l'eau.

10.12

Synthèse de l'eau

a. On considère le dioxygène dans le modèle du gaz parfait :

$$H_m^\circ(O_{2(g)}, T) = U_m^\circ(O_{2(g)}, T) + RT$$

$$\text{AN : } H_m^\circ(O_{2(g)}, 500 \text{ K}) = 2,2 \cdot 10^3 + 8,31 \times 500 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow H_m^\circ(O_{2(g)}, 500 \text{ K}) = 6,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

b. Soit $\Delta_r H_{(T)}^\circ$ l'enthalpie standard de la réaction. Par définition, pour cette réaction : $\Delta_r H_{(T)}^\circ = 2 H_m^\circ(H_2O_{(g)}, T) - H_m^\circ(O_{2(g)}, T) - 2 H_m^\circ(H_{2(g)}, T)$.

$$\text{AN : } \Delta_r H_{(500 \text{ K})}^\circ = 2 \times (-226) - 6,4 - 2 \times 6,7 = -472 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Pour cette application numérique, on peut tout laisser en kJ.mol^{-1} . Mais il faut parfois faire attention à convertir les kJ.mol^{-1} en J.mol^{-1} .

c. Soit l'énergie interne standard de la réaction. Nous avons :

$$\Delta_r H_{(T)}^\circ = \Delta_r U_{(T)}^\circ + RT \sum_{i,\text{gaz}} v_i \Rightarrow$$

$$\Delta_r U_{(T)}^\circ = \Delta_r H_{(T)}^\circ - RT \sum_{i,\text{gaz}} v_i$$

quelle que soit T .

$$2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} \Rightarrow \sum_{i,\text{gaz}} v_i = 2 - 1 - 2 = -1$$

$$\Rightarrow \Delta_r U_{(T)}^\circ = \Delta_r H_{(T)}^\circ + RT$$

$$\text{AN : } \Delta_r U_{(500 \text{ K})}^\circ = -472 \cdot 10^3 + 8,31 \times 500 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r U_{(500 \text{ K})}^\circ = -468 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Les valeurs de l'énergie interne et de l'enthalpie de réaction sont proches. Parfois, on assimile numériquement les deux grandeurs.

10.13

Synthèse de l'ammoniac

a. Notons EI l'état initial et EF l'état final. La transformation est isobare isotherme :

$$Q = \Delta H \approx \Delta_r H_{(T)}^\circ (\xi_{EF} - \xi_{EI}).$$

$$n_{\text{NH}_3}^{EF} = n_{\text{NH}_3}^{EI} + 2\xi_{EF} \Rightarrow \xi_{EF} = \frac{n_{\text{NH}_3}^{EF} - n_{\text{NH}_3}^{EI}}{2} \Rightarrow$$

$$\text{AN : } \xi_{EF} = 0,20 \text{ mmol}$$

$$\Rightarrow \text{AN : }$$

$$Q = \Delta H \approx -92,2 \cdot 10^3 \times (0,20 - 0) \times 10^{-3} = -18,4 \text{ J}$$

b. Soit H l'enthalpie du système et U son énergie interne. La pression est constante et on suppose les gaz parfaits. $\Delta H = H_{EF} - H_{EI} = (U_{EF} + PV_{EF}) - (U_{EI} - PV_{EI})$

$$\Rightarrow \Delta H = (U_{EF} - U_{EI}) + P(V_{EF} - V_{EI}) \Rightarrow$$

$$\Delta H = \Delta U + n_{EF} RT - n_{EI} RT \Rightarrow$$

$$\Delta H = \Delta U + (n_{EF} - n_{EI}) RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H - RT \Delta n$$

avec $\Delta n = n_{EF} - n_{EI}$ la variation de la quantité de matière totale en gaz au cours de la transformation. Complétons le tableau de la composition du système.

	$\text{N}_{2(g)}$	+	$3 \text{H}_{2(g)}$	=	$2 \text{NH}_{3(g)}$
EI	1,0 mmol		5,0 mmol		0 mmol
EF	0,8 mmol		4,4 mmol		0,40 mmol

À l'état initial, la quantité de matière totale présente est 6,0 mmol. Et à l'état final, 5,6 mmol.

$$\Rightarrow \text{AN : }$$

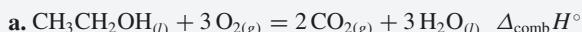
$$\Delta U = -18,4 - 8,314 \times 500 \times (5,6 - 6,0) \times 10^{-3} = -16,7 \text{ J}$$

c. $\Delta_r H^\circ < 0$ donc la réaction est exothermique, et donc la transformation réalisée à (T, P) constant est exothermique : $Q < 0$.

10.14

Combustion de l'éthanol

(Utilisation de la méthode n° 3)



b. L'application de la loi de Hess sur les réactions de formation conduit à :

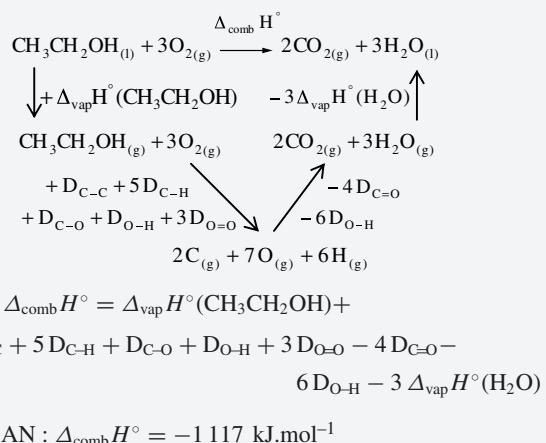
$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(l)}) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

$$\Rightarrow \text{AN : } \Delta_{\text{comb}} H^\circ = -1367 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La valeur est en accord avec la valeur expérimentale. Les enthalpies de formation des espèces sont en effet des valeurs numériques tout à fait fiables.

c. On rappelle que $\Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 0$ car il s'agit du corps simple définissant l'état standard de référence de l'élément oxygène. Donc la valeur n'est pas donnée !

c. On construit un cycle thermodynamique qui utilise les données de l'énoncé, à savoir les enthalpies de dissociation définies pour des ruptures de liaisons dans des molécules à l'état gazeux.



Cette valeur est très éloignée de la valeur expérimentale. Les énergies molaires de liaison ne sont en effet que des valeurs moyennes qui ne sont pas forcément très représentatives des énergies des liaisons dans les molécules considérées.

d. \Rightarrow AN : $\Delta_{\text{comb}}H^\circ = -1361 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La valeur obtenue en prenant en compte la valeur réelle de la liaison C=O dans le dioxyde de carbone (qui diffère sensiblement de l'énergie de liaison moyenne) est déjà plus proche de la valeur tabulée.

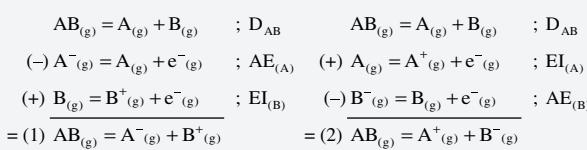
10.15

Électronégativité de Mulliken

a. La réaction (1) est plus « facile » que la réaction (2) si l'énergie standard de réaction est plus faible, soit $\Delta_rU_{(1)}^\circ < \Delta_rU_{(2)}^\circ$.

L'électronégativité traduisant l'aptitude d'un atome à attirer vers lui les électrons d'une liaison, la rupture hétérolytique est plus « facile » si c'est l'atome le plus électronégatif qui prend les électrons. La réaction (1) est donc plus facile que la réaction (2) si $\chi_A > \chi_B$.

b. Nous pouvons identifier les combinaisons linéaires suivantes :



De l'application de la loi de Hess, on déduit :

$$\Rightarrow \Delta_rU_{(1)}^\circ = \text{D}_{\text{AB}} - \text{AE}_{(\text{A})} + \text{EI}_{(\text{B})}$$

$$\text{et } \Delta_rU_{(2)}^\circ = \text{D}_{\text{AB}} + \text{EI}_{(\text{A})} - \text{AE}_{(\text{B})}$$

c. On a

$$\Delta_rU_{(1)}^\circ < \Delta_rU_{(2)}^\circ \Leftrightarrow$$

$$\text{D}_{\text{AB}} - \text{AE}_{(\text{A})} + \text{EI}_{(\text{B})} < \text{D}_{\text{AB}} + \text{EI}_{(\text{A})} - \text{AE}_{(\text{B})} \Leftrightarrow$$

$$-\text{AE}_{(\text{A})} + \text{EI}_{(\text{B})} < \text{EI}_{(\text{A})} - \text{AE}_{(\text{B})} \Leftrightarrow$$

$$\text{EI}_{(\text{B})} + \text{AE}_{(\text{B})} < \text{EI}_{(\text{A})} + \text{AE}_{(\text{A})} \Leftrightarrow \chi_B < \chi_A$$

La définition de l'échelle d'électronégativité de Mulliken trouve ici une justification par des considérations thermodynamiques.

10.16

Thermochimie des oxydes d'azote

(Utilisation de la méthode n° 1)

a. $\Delta_rH_{(1)}^\circ > 0$ donc la réaction est endothermique.

$$\text{b. } C_{P,m}^\circ(\text{GPD}) = \frac{7}{2}R \Rightarrow$$

AN : $C_{P,m}^\circ(\text{GPD}) = 29,10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. La valeur numérique est sensiblement égale à celles des capacités thermiques molaires standard à pression constante des gaz données dans

l'énoncé. Ces gaz sont des gaz diatomiques réels, et l'écart observé traduit évidemment l'écart de comportement du gaz réel par rapport à celui d'un gaz parfait.

$$\text{c. } \frac{d(\Delta_rH^\circ)}{dT} = \Delta_rC_P^\circ \text{ avec}$$

$$\Delta_rC_P^\circ = 2C_{P,m}^\circ(\text{NO}_{(\text{g})}) - C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(\text{g})}) - C_{P,m}^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) \Rightarrow$$

$\Delta_rC_P^\circ = 1,21 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. En raisonnant sur les variations élémentaires :

$$\frac{d(\Delta_rH^\circ)}{dT} = \Delta_rC_P^\circ \Rightarrow d(\Delta_rH^\circ) = \Delta_rC_P^\circ dT$$

\Rightarrow Une augmentation de température de 1 K entraîne une augmentation de l'enthalpie standard de réaction de 1,21 J.mol⁻¹.

d. L'équation (3) s'obtient comme la combinaison linéaire (2) – (1). Nous en déduisons la combinaison linéaire identique sur les enthalpies de réaction par application de la loi de Hess :

$$\Delta_rH_{(3)}^\circ = \Delta_rH_{(2)}^\circ - \Delta_rH_{(1)}^\circ \Rightarrow$$

$$\text{AN : } \Delta_rH_{(3)}^\circ = -114,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

e. Il s'agit d'intégrer la loi de Kirchhoff sur le domaine de température considéré. On pose $T_1 = 298 \text{ K}$ et $T_2 = 900 \text{ K}$.

$$\frac{d(\Delta_rH^\circ)}{dT} = \Delta_rC_P^\circ \Rightarrow \Delta_rH_{(T_2)}^\circ - \Delta_rH_{(T_1)}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_rC_P^\circ dT.$$

Avec :

$$\Delta_rC_P^\circ = C_{P,m}^\circ(\text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})}) - C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(\text{g})}) - \frac{5}{2}C_{P,m}^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) = -18,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_rH_{(T_2)}^\circ = \Delta_rH_{(T_1)}^\circ + \Delta_rC_P^\circ(T_2 - T_1) \Rightarrow$$

$$\text{AN : } \Delta_rH_{(T_2=900 \text{ K})}^\circ = 0,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

f. $\Delta_rH_{(298 \text{ K})}^\circ > 0 \Rightarrow$ La réaction est faiblement endothermique à 298 K.

$\Delta_rH_{(900 \text{ K})}^\circ \approx 0 \Rightarrow$ La réaction est athermique à 900 K.

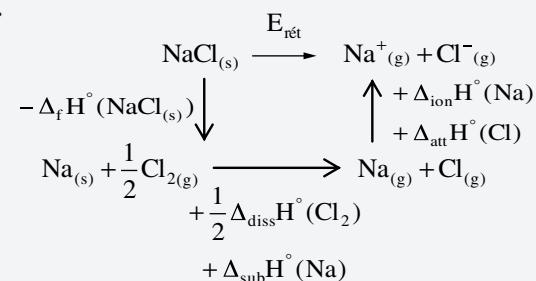
10.17

Cycle de Born-Haber

(Utilisation de la méthode n° 3)

$$\text{a. } \text{NaCl}_{(\text{s})} = \text{Na}_{(\text{g})}^+ + \text{Cl}_{(\text{g})}^- \quad E_{\text{réf}} = \Delta_{\text{réf}}H^\circ(\text{NaCl})$$

b.



c. Par lecture du cycle thermodynamique :

$$E_{\text{ré}} = -\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}_{(s)}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{Cl}_2) +$$

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Na}) + \Delta_{\text{ion}} H^\circ(\text{Na}) + \Delta_{\text{att}} H^\circ(\text{Cl})$$

$$\implies \text{AN : } E_{\text{ré}} = 787,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

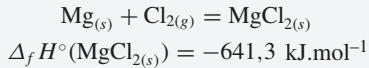
d. La valeur correspond tout à fait à celle trouvée dans les tables. Ce n'est pas étonnant car cette grandeur n'est pas directement accessible par l'expérience mais elle est calculée par un cycle thermodynamique comme ce cycle de Born-Haber !

10.18

Hydratation d'un ion

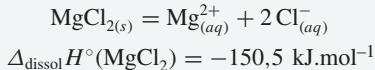
(Utilisation de la méthode n° 3)

a. Enthalpie standard de formation du chlorure de magnésium solide :



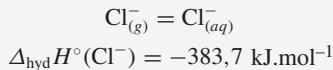
Le magnésium est en effet solide dans son état le plus stable à 298 K.

Enthalpie standard de dissolution du chlorure de magnésium :

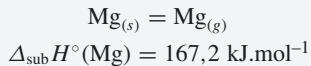


Le choix est fait de ne pas noter « diss » afin d'éviter la confusion avec l'enthalpie de dissociation d'une liaison.

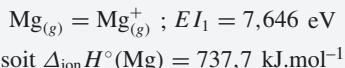
Enthalpie standard d'hydratation de l'ion chlorure :



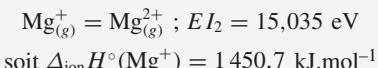
Enthalpie standard de sublimation du magnésium :



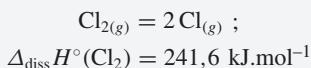
Énergie de première ionisation du magnésium :



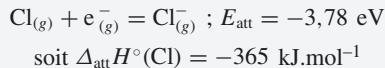
Énergie de seconde ionisation du magnésium :



Enthalpie de dissociation de la molécule de dichlore :

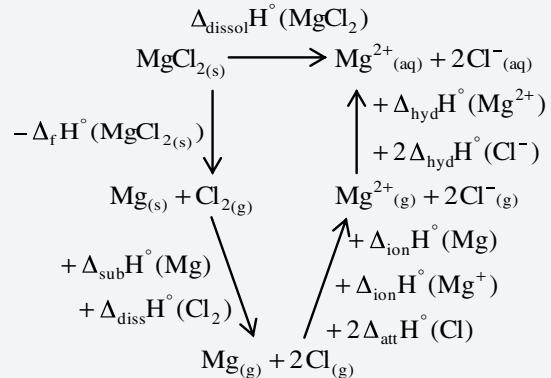


Énergie d'attachement électronique du chlore :

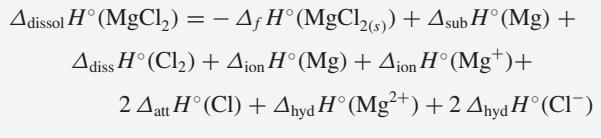


b. Il s'agit de construire un cycle thermodynamique.

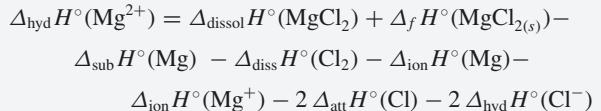
Le plus simple est de partir d'une des réactions les plus complexes, par exemple la dissolution du chlorure de magnésium. Cette réaction comporte en effet tous les éléments chimiques susceptibles d'intervenir dans le cycle thermodynamique.



Par lecture du cycle thermodynamique, nous avons :



\implies



$$\text{AN : } \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Mg}^{2+}) = -1892 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

10.19

Brûleur à gaz

(Utilisation des méthodes n° 1 et n° 2)

a. Les valeurs des enthalpies standard de formation du dioxygène gazeux et du diazote gazeux sont nulles car ces corps simples correspondent respectivement aux états standard de référence des éléments chimiques oxygène et azote.

b. Appliquons la loi de Hess sur les réactions de formation :



$$\implies \text{AN : } \Delta_r H_{(l)}^\circ(298 \text{ K}) = -802,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

c. Il s'agit d'intégrer la loi de Kirchhoff sur le domaine de température considéré. On pose $T_1 = 298 \text{ K}$ et $T_2 = 500 \text{ K}$.

$$\frac{d(\Delta_r H_{(1)}^\circ)}{dT} = \Delta_r C_P^\circ \implies \Delta_r H_{(1)}^\circ(T_2) - \Delta_r H_{(1)}^\circ(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^\circ dT$$

Avec : $\Delta_r C_P^\circ = 2 C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + C_{P,m}^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - C_{P,m}^\circ(\text{CH}_{4(g)}) - 2 C_{P,m}^\circ(\text{O}_{2(g)})$

$$\implies \text{AN} : \Delta_r C_P^\circ = 10,24 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\implies \Delta_r H_{(1)}^\circ(T_2) = \Delta_r H_{(1)}^\circ(T_1) + \Delta_r C_P^\circ(T_2 - T_1)$$

$$\implies \text{AN} : \Delta_r H_{(1)}^\circ(T_2 = 500 \text{ K}) = -800,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La valeur obtenue est très proche de la valeur à 298 K. Sur cet intervalle de température de près de 200 K, l'enthalpie standard de cette réaction varie peu.

d. $\Delta_r H_{(1)}^\circ(500 \text{ K}) < 0$ donc la réaction est exothermique.

e. La combustion est rapide. Les transferts thermiques étant lents par nature, on peut faire l'hypothèse d'une transformation adiabatique.

f. Soit Q le transfert thermique reçu par le système au cours de la transformation. La transformation est adiabatique, donc $Q = 0$. De plus, la transformation s'effectue à pression constante donc $Q = \Delta H \implies Q = \Delta H = 0$.

L'enthalpie est une fonction d'état, donc nous pouvons décomposer la transformation réelle en :

- une transformation isobare isotherme à 500 K qui transforme les réactifs en produits,
- une transformation isobare à composition constante qui se traduit par une élévation de température de $T_2 = 500 \text{ K}$ à la température finale T_F à déterminer.

Poursuite de la 1^{re} transformation, l'avancement de la réaction vaut n car les réactifs sont dans les proportions stoechiométriques et la réaction est totale.

$\text{CH}_{4(g)}$	$+ 2\text{O}_{2(g)}$	$= \text{CO}_{2(g)}$	$+ 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
EI	n	$2n$	0	0
EF	0	0	n	$2n$

Dans la seconde transformation, il faut prendre en compte les produits de la réaction et le diazote présent dans l'air, en quantité quatre fois plus importante que le dioxygène.

$$Q = \Delta H = 0 = n \Delta_r H_{(1)}^\circ(T_2) + \int_{T_2}^{T_F} C_P^{\text{syst}} dT \quad \text{avec } C_P^{\text{syst}} \text{ la}$$

capacité thermique du système obtenu suite à la réaction :

$$C_P^{\text{syst}} = 2n C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + n C_{P,m}^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 8n C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(g)})$$

$$Q = \Delta H = 0 \implies$$

$$0 = n \Delta_r H_{(1)}^\circ(T_2) + \int_{T_2}^{T_F} [2n C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + n C_{P,m}^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 8n C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(g)})] dT$$

$$\implies 0 = \Delta_r H_{(1)}^\circ(T_2) + (2 C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + C_{P,m}^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 8 C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(g)}))(T_F - T_2)$$

$$\implies T_F =$$

$$T_2 - \frac{\Delta_r H_{(1)}^\circ(T_2)}{2 C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + C_{P,m}^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 8 C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(g)})}$$

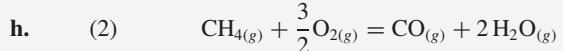
$$\implies T_F = 2872 \text{ K}$$

g. Le bilan enthalpique est le même que précédemment, mais avec une température finale qui vaut $T'_F = 2000 \text{ K}$ et un transfert thermique Q' non nul car la transformation n'est pas adiabatique :

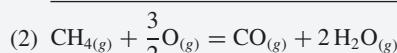
$$\frac{Q'}{n} = \Delta_r H_{(1)}^\circ(T_2) + (2 C_{P,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + C_{P,m}^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 8 C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(g)}))(T'_F - T_2)$$

$$\implies \frac{Q'}{n} = -294 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Il y a des pertes thermiques de 294 kJ par mole de méthane brûlée.



i. Cherchons une combinaison linéaire afin d'appliquer la loi de Hess :



$$\implies (2) = (1) - 1/2(3)$$

$$\implies \Delta_r H_{(2)}^\circ = \Delta_r H_{(1)}^\circ - \frac{1}{2} \Delta_r H_{(3)}^\circ$$

$$\implies \text{AN à 298 K : } \Delta_r H_{(2)}^\circ = -519,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

j. Si la combustion du méthane a lieu avec un défaut de dioxygène, la production de monoxyde de carbone est possible. Or ce gaz est inodore et incolore. Présent dans l'atmosphère de la pièce, il est inhalé par les personnes présentes, puis se fixe sur l'hémoglobine dans le sang à la place du dioxygène. L'hémoglobine ne peut alors plus apporter de dioxygène aux tissus et cela entraîne une asphyxie.

10.20

L'opération de grillage de la galène

(Utilisation des méthodes n° 1 et n° 2)

a. Les enthalpies standard de formation de $\text{O}_{2(g)}$ et $\text{N}_{2(g)}$ sont nulles car ces corps simples correspondent à l'état standard de référence des éléments chimiques.

b. Soit $\Delta_r H_{(298 \text{ K})}^\circ$ l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. Appliquons la loi de Hess sur les réactions de formation :

$$\Delta_r H_{(298 \text{ K})}^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{PbO}_{(s)}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

$$\implies \text{AN : } \Delta_r H_{(298 \text{ K})}^\circ = -413,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

c. Il s'agit d'intégrer la loi de Kirchhoff sur le domaine de température considéré. On pose $T_0 = 298 \text{ K}$ et $T_1 = 1\,223 \text{ K}$.

$$\frac{d(\Delta_r H^\circ)}{dT} = \Delta_r C_P^\circ \implies \Delta_r H_{(T_1)}^\circ - \Delta_r H_{(T_0)}^\circ = \int_{T_0}^{T_1} \Delta_r C_P^\circ dT.$$

Avec :

$$\Delta_r C_P^\circ = C_{P,m}^\circ(\text{PbO}_{(s)}) + C_{P,m}^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - \frac{3}{2} C_{P,m}^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

$$\implies \text{AN : } \Delta_r C_P^\circ = -7,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\implies \Delta_r H_{(T_1)}^\circ = \Delta_r H_{(T_0)}^\circ + \Delta_r C_P^\circ(T_1 - T_0)$$

$$\implies \text{AN : } \Delta_r H_{(T_1=1\,223 \text{ K})}^\circ = -421,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Sur le domaine de température considéré, la valeur augmente de : $\frac{421,1 - 413,8}{413,8} = 0,018 = 1,8 \%$. Donc la variation relative est assez faible.

d. $\Delta_r H_{(T_1)}^\circ < 0$ donc la réaction de grillage est exothermique.

e. Cette transformation s'effectue à température et pression constante.

$$\implies Q = \Delta H = \Delta_r H_{(T_1)}^\circ(\xi_2 - \xi_1) \text{ entre les états 1 et 2}$$

L'avancement est nul initialement $\xi_1 = 0$. D'après l'équation de la réaction, l'avancement final est égal à la quantité n de galène grillée : $\xi_1 = n$. Et Q est le transfert thermique reçu par le système, donc le transfert thermique produit est égal à $(-Q)$: $Q' = -Q = -\Delta_r H_{(T_1)}^\circ n$

f. Le transfert thermique Q' est reçu par les réactifs entrants, ce qui permet d'elever leur température de la température initiale $T_0 = 298 \text{ K}$ à la température T_2 à déterminer. Cette transformation est à composition et à pression constantes
 $\implies \delta Q' = dH$.

$H_{(T,P,\xi)}$ \implies à (P,ξ) constant :

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{P,\xi} dT \implies \delta Q' = dH = C_P^{\text{syst}} dT$$

avec C_P^{syst} la capacité thermique du système qui tient compte de TOUS les constituants du système entrant, qui sont dans les

proportions stœchiométriques de la réaction : $\frac{n_{\text{O}_2}}{3/2} = n_{\text{PbS}} = n$

$\implies n_{\text{O}_2} = \frac{3}{2}n$. Et l'air contient quatre fois plus de diazote que de dioxygène : $n_{\text{N}_2} = 4n_{\text{O}_2} = 6n$.

$$\begin{aligned} \implies C_P^{\text{syst}} &= n C_{P,m}^\circ(\text{PbS}_{(s)}) + \frac{3}{2}n C_{P,m}^\circ(\text{O}_{2(g)}) + 6n C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(g)}) \\ \implies C_P^{\text{syst}} &= n \left[C_{P,m}^\circ(\text{PbS}_{(s)}) + \frac{3}{2} C_{P,m}^\circ(\text{O}_{2(g)}) + 6 C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(g)}) \right] \end{aligned}$$

qu'on suppose indépendante de la température.

$$\text{D'où } \delta Q' = C_P^{\text{syst}} dT \implies Q' = C_P^{\text{syst}}(T_2 - T_0).$$

$$\implies Q' = n \left[C_{P,m}^\circ(\text{PbS}_{(s)}) + \frac{3}{2} C_{P,m}^\circ(\text{O}_{2(g)}) + 6 C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(g)}) \right] (T_2 - T_0)$$

Et on en déduit :

$$Q' = n \left[C_{P,m}^\circ(\text{PbS}_{(s)}) + \frac{3}{2} C_{P,m}^\circ(\text{O}_{2(g)}) + 6 C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(g)}) \right] (T_2 - T_0) = -\Delta_r H_{(T_1)}^\circ n$$

\implies

$$T_2 = T_0 - \frac{\Delta_r H_{(T_1)}^\circ}{C_{P,m}^\circ(\text{PbS}_{(s)}) + \frac{3}{2} C_{P,m}^\circ(\text{O}_{2(g)}) + 6 C_{P,m}^\circ(\text{N}_{2(g)})}$$

$$\implies \text{AN : } T_2 = 1\,868 \text{ K}$$

g. $T_2 = 1\,868 \text{ K} > 1\,223 \text{ K}$, la température à laquelle la réaction doit se dérouler, donc la réaction peut être autoentretenue.

h. Néanmoins, $T_2 = 1\,868 \text{ K} = 1\,595^\circ\text{C} > 1\,114^\circ\text{C}$, donc il faut absolument prévoir un système de refroidissement afin d'éviter que la température n'excède la température de fusion de la galène.

i. La démonstration est similaire à la précédente.

L'expression $Q' = -\Delta_r H_{(T_1)}^\circ n$ est inchangée car on considère toujours le grillage d'une quantité n de galène.

En revanche, le minerai ne contient qu'une proportion x de galène : $x = \frac{n_{\text{PbS}}}{n_{\text{PbS}} + n_{\text{gangue}}} = \frac{n}{n + n_{\text{gangue}}}$. Posons alors $n_{\text{gangue}} = yn$. Nous avons : $x = \frac{1}{1+y}$.

La présence de cette gangue contribue à augmenter la capacité thermique du système, de telle sorte que la température des

réactifs entrants est limitée à T_1 :

$$Q' = n \left[C_{P,m}^{\circ}(\text{PbS}_{(s)}) + \frac{3}{2} C_{P,m}^{\circ}(\text{O}_{2(g)}) + 6 C_{P,m}^{\circ}(\text{N}_{2(g)}) + y C_{P,m}^{\circ}(\text{gangue}) \right] (T_1 - T_0)$$

On en déduit :

$$-\Delta_r H_{(T_1)}^{\circ} n = n \left[C_{P,m}^{\circ}(\text{PbS}_{(s)}) + \frac{3}{2} C_{P,m}^{\circ}(\text{O}_{2(g)}) + 6 C_{P,m}^{\circ}(\text{N}_{2(g)}) + y C_{P,m}^{\circ}(\text{gangue}) \right] (T_1 - T_0)$$

\Rightarrow

$$y = \frac{1}{C_{P,m}^{\circ}(\text{gangue})} \left[-\frac{\Delta_r H_{(T_1)}^{\circ}}{T_1 - T_0} - C_{P,m}^{\circ}(\text{PbS}_{(s)}) - \frac{3}{2} C_{P,m}^{\circ}(\text{O}_{2(g)}) - 6 C_{P,m}^{\circ}(\text{N}_{2(g)}) \right]$$

$$\Rightarrow \text{AN : } y = 3,9 \Rightarrow x = \frac{1}{1+y}$$

$$\Rightarrow \text{AN : } x = 0,20 = 20\%$$

Il faut donc que le minerai contienne 20 % de galène pour que la réaction soit juste autoentretenue.

10.21 Effet thermique d'une dissolution

(Utilisation de la méthode n° 2)

a. Un solide ionique est un solide constitué au niveau microscopique par des ions liés les uns aux autres par interactions électrostatiques. La notation (5H₂O) dans la formule du solide traduit l'existence de 5 équivalents d'eau insérés entre les ions pour deux équivalents d'ions sodium ou un équivalent d'ions thiosulfate. C'est un solide hydraté.



Les molécules d'eau présentes dans la structure du solide sont libérées dans la solution lors de la dissolution.

c. Soit $\Delta_r H_{(25^\circ\text{C})}^{\circ}$ l'enthalpie standard de la réaction à 298 K ou 25 °C. Appliquons la loi de Hess sur les réactions de formation :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{(25^\circ\text{C})}^{\circ} &= 2 \Delta_f H^{\circ}(\text{Na}_{(aq)}^+) + \Delta_f H^{\circ}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + \\ &\quad 5 \Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta_f H^{\circ}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,5\text{H}_2\text{O}_{(s)}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H_{(25^\circ\text{C})}^{\circ} = 49,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

d. $\Delta_r H_{(25^\circ\text{C})}^{\circ} > 0$ donc la réaction est endothermique.

e. Une transformation peut être considérée adiabatique si le transfert thermique avec le milieu extérieur est négligeable devant les autres énergies mises en jeu dans la transformation. Dans cet exemple, il est difficile d'évoquer la rapidité de la trans-

formation pour justifier l'hypothèse adiabatique... Mais les transferts thermiques sont approximativement proportionnels à la différence de température entre la solution et le milieu extérieur, qui lui se trouve à température ambiante. Or *a priori* la température de la solution reste toujours de l'ordre de la température ambiante, donc on peut supposer que les transferts thermiques avec l'extérieur sont négligeables, même si l'rlenmeyeur n'est pas calorifugé.

f. L'enthalpie est usuellement fonction d'état des variables température, pression et avancement de la réaction : $H(T, P, \xi)$. Au cours de cette transformation, la solution ne subit pas de variation de pression donc la pression est constante. La transformation est donc isobare et adiabatique.

 Une réaction endothermique réalisée pendant une transformation adiabatique et isobare entraîne une diminution de la température du système. Cela a été justifié dans l'exercice d'application n° 10.6.

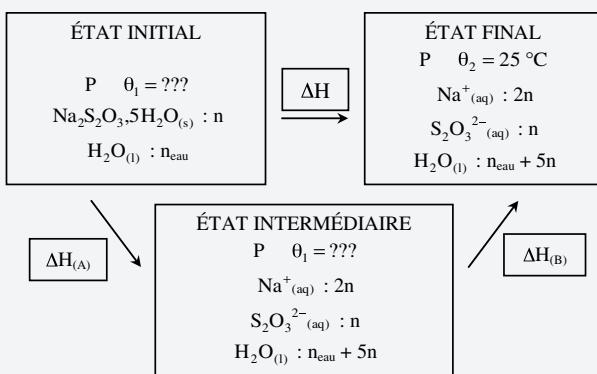
g. La transformation est adiabatique donc le transfert thermique reçu par le système est nul. De plus, la transformation est isobare donc ce transfert thermique est égal à la variation d'enthalpie : $\Delta H = Q = 0$.

Il s'agit de décomposer la transformation réelle en deux transformations fictives. L'énoncé sous-entend qu'il faut d'abord considérer que la réaction se fait à température constante dans la première transformation fictive, puis considérer que la température du système diminue à composition constante.

Notons n_{eau} la quantité de matière qui correspond au litre d'eau dans lequel le solide est dissous. Considérons un tableau d'avancement pour la réaction qui est totale :

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,5\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	$= 2\text{Na}_{(aq)}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}_{(l)}$		
EI	n	0	0	n_{eau}
EF	0	$2n$	n	$n_{\text{eau}} + 5n$

Voici schématiquement, les états du système et les transformations considérées :



- La transformation (A) est une transformation isotherme et isobare :

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{P,\xi} dT + \frac{\partial H}{\partial P} \Big|_{T,\xi} dP + \frac{\partial H}{\partial \xi} \Big|_{T,P} d\xi$$

$$\implies dH_{(A)} = \frac{\partial H}{\partial \xi} \Big|_{T,P} d\xi = \Delta_r H d\xi.$$

$\implies \Delta H_{(A)} \approx \Delta_r H^\circ \Delta \xi$ avec $\Delta \xi$ la variation de l'avancement de la réaction, dans ce cas égal à la quantité de matière initiale de solide : $\Delta \xi = n = \frac{m}{M}$ avec $m = 200$ g la masse de solide dissoute et $M = 2 \times 23,0 + 2 \times 32,0 + 3 \times 16,0 + 5 \times 16,0 + 10 \times 1,0 \implies M = 248$ g.mol⁻¹ la masse molaire du solide.

$$\implies \boxed{\Delta H_{(A)} = \Delta_r H^\circ \frac{m}{M}}$$

Cette transformation s'effectue à θ_1 inconnue et pas à $\theta_2 = 25$ °C. Or nous disposons de la valeur $\Delta_r H_{(25\text{ }^\circ\text{C})}^\circ$. Mais comme les deux températures θ_1 et $\theta_2 = 25$ °C sont probablement très proches l'une de l'autre, on peut considérer que la valeur de l'enthalpie standard de réaction est inchangée sur ce domaine de température : $\Delta_r H_{(25\text{ }^\circ\text{C})}^\circ \approx \Delta_r H_{(\theta_2)}^\circ = \Delta_r H^\circ$.

- La transformation (B) est une transformation isobare et à composition fixe :

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{P,\xi} dT + \frac{\partial H}{\partial P} \Big|_{T,\xi} dP + \frac{\partial H}{\partial \xi} \Big|_{T,P} d\xi$$

$$\implies dH_{(B)} = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{T,\xi} dT = C_P^{\text{syst}} dT \text{ avec } C_P^{\text{syst}} \text{ la capacité thermique à pression constante du système. On suppose que les ions issus de la dissolution ne contribuent pas à la capacité thermique du système donc on ne considère que l'eau :}$$

$$C_P^{\text{syst}} = (n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m}.$$

$$n_{\text{eau}} + 5n = \frac{V_{\text{eau}} \mu_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} + 5n = \frac{V_{\text{eau}} \mu_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} + 5 \frac{m}{M} \implies \text{AN :}$$

$$n_{\text{eau}} + 5n = \frac{10^{-3} \times 996,10^3}{18,0} + \frac{5 \times 200}{248} \approx 59,4 \text{ mol}$$

D'où $dH_{(B)} = (n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} dT$

ou encore $dH_{(B)} = (n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} d\theta$ en notant θ la température.

\implies Par somme,

$$\Delta H_{(B)} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} (n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} d\theta = (n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} (\theta_2 - \theta_1).$$

$$\implies \boxed{\Delta H_{(B)} = (n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} (\theta_2 - \theta_1)}.$$

- On reprend l'ensemble des données :

$$\Delta H = \Delta H_{(A)} + \Delta H_{(B)} = 0$$

$$\implies \Delta_r H^\circ \frac{m}{M} + (n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} (\theta_2 - \theta_1) = 0 \implies$$

$$\boxed{\theta_1 = \theta_2 + \frac{\Delta_r H^\circ m}{(n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} M}}$$

$$\implies \text{AN : } \theta_1 = 25,0 + \frac{49,1 \cdot 10^3 \times 200}{59,4 \times 75,3 \times 248} \implies \theta_1 = 33,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

h. Oui car la température varie de 33,9 °C à 25,0 °C.

i. Les seules variables à considérer sont les températures et la masse, les autres grandeurs sont supposées constantes :

$$\theta_1 - \theta_2 = \frac{\Delta_r H^\circ m}{(n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} M}$$

$$\implies d\theta_1 - d\theta_2 = \frac{\Delta_r H^\circ}{(n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} M} dm$$

$$\implies dm = \frac{(n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} M}{\Delta_r H^\circ} (d\theta_1 - d\theta_2)$$

Ensuite, on assimile les différentielles des grandeurs à l'incertitude sur ces grandeurs.

Évidemment, on majore l'incertitude et la différence ($d\theta_1 - d\theta_2$) conduit à une incertitude maximale ($\Delta\theta + \Delta\theta = 2\Delta\theta$), le signe (-) est changé en signe (+).

$$dm = \frac{(n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} M}{\Delta_r H^\circ} (d\theta_1 - d\theta_2) \implies$$

$$\boxed{\Delta m = \frac{(n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} M}{\Delta_r H^\circ} 2\Delta\theta}$$

 La notation ΔX désigne ici l'incertitude sur une grandeur X et pas la variation de la grandeur X au cours de la transformation ! Par exemple, $\Delta\theta = 0,5$ °C et pas $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$!

$$\text{j. AN : } \Delta m = \frac{59,4 \times 75,3 \times 248}{49,1 \cdot 10^3} \times 2 \times 0,5.$$

$$\implies \Delta m = 23 \text{ g}$$

Donc la masse pesée est :

$$m = \frac{(n_{\text{eau}} + 5n) C_{P,m} M}{\Delta_r H^\circ} (\theta_1 - \theta_2) = 226 \text{ g connue à } \pm \Delta m = 23 \text{ g. Autrement dit : } m = 226 \text{ g} \pm 23 \text{ g et l'opérateur ne peut pas retrouver précisément la masse pesée à partir des mesures de la température... !}$$

Plan

11.1	L'état solide cristallin	269
11.2	Définitions de base	270
11.3	Les cristaux métalliques	272
11.4	Les cristaux ioniques	281
11.5	Les cristaux covalents	287
11.6	Les cristaux moléculaires	289
	Tests et exercices	292
	Corrigés des exercices	296

Introduction

Contrairement aux états gazeux ou liquide, l'état solide caractérise la matière qui a une forme propre et qui n'occupe pas tout l'espace qui lui est offert. Le présent chapitre introduit quelques notions essentielles pour la description de l'état solide de la matière et plus précisément de l'état de solide cristallin.

Prérequis

- Vision dans l'espace
- Notions simples de géométrie
- Connaissance des aires et volumes de formes géométriques courantes (cube, prisme droit à base hexagonale, sphère).

Objectifs

- Description et étude des principales mailles cristallines.
- Mise en évidence de quelques propriétés caractéristiques des solides cristallins.

11.1 L'état solide cristallin

11.1.1 Les cristaux

Définition

Les **solides cristallins** ou **cristaux** sont des solides qui se présentent sous la forme de polyèdres à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire des formes géométriques limitées par des surfaces planes (ils ne peuvent pas prendre une forme quelconque).

Le solide cristallin est caractérisé au niveau nanoscopique par un **ordre à courte distance** (les entités qui composent le cristal sont liées les unes aux autres dans le solide) mais aussi par un **ordre à grande distance** (les angles et les longueurs des liaisons entre ces entités (atomes, molécules, ions) sont toujours les mêmes dans le cristal) : les agencements de ces entités sont réguliers.

11.1.2 Le modèle du cristal parfait

En pratique, les solides cristallins sont très rarement constitués d'un unique cristal (monocristal), c'est-à-dire avec un ordre sur toute la taille du solide. Ils sont formés en réalité de solides polycristallins, c'est-à-dire un ensemble de petits cristaux de tailles variables assemblés de manière compacte et désordonnée. Pourtant, la notion de cristal unique est pertinente pour décrire ces structures car chaque petit cristal est constitué d'un très grand nombre d'entités (de l'ordre de 10^{18}) rangées de manière régulière.

Les solides cristallins que nous étudierons par la suite seront considérés dans le cadre du modèle du **cristal parfait** : un cristal de taille infinie et parfaitement ordonné (avec un ordre à grande distance) sans aucun défaut. Le cristal parfait est un modèle théorique dans la mesure où un tel solide n'existe pas dans la nature.

11.2 Définitions de base

11.2.1 Notion de motif

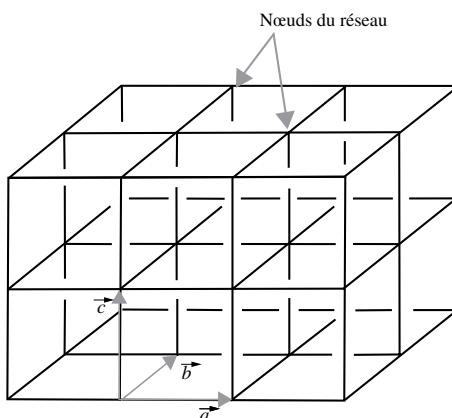
Un cristal parfait résulte de la répétition périodique (à l'infini) d'une entité élémentaire (un ou plusieurs atomes, ions ou molécules) appelé **motif** dans les trois dimensions de l'espace. Le motif d'un cristal est donc la plus petite entité qui se répète périodiquement. On peut associer à cette répétition périodique du motif un support géométrique : soit la notion de **réseau**, soit la notion de **maille**.

11.2.2 Notion de réseau

À partir d'un point O, choisi arbitrairement comme origine, de trois vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} et d'un triplet d'entiers relatifs m , n , et p , on construit un vecteur translation \vec{t} tel que :

$$\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}.$$

Un ensemble infini de points se déduit de cette origine par des opérations de translation de vecteur \vec{t} . En d'autres termes, toute translation de vecteur \vec{t} amène le système périodique en coïncidence avec lui-même. On définit alors un ensemble de points, appelés **nœuds**. L'ensemble de ceux-ci forme un réseau comme l'illustre la figure suivante.



Dans cet exemple, le réseau est à trois dimensions et de géométrie cubique. Les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont représentés. Sur ce réseau, le motif n'apparaît pas *a priori*. Cette représentation n'est donc pas celle d'un cristal. Toutefois, on pourrait considérer un atome (motif) centré sur chaque nœud du réseau, de façon à définir un cristal cubique. Un réseau est donc un arrangement tridimensionnel de nœuds, il ne dit rien sur la nature du cristal : le réseau est un cadre strictement géométrique.

11.2.3 Notion de maille

D'un point de vue géométrique, la construction d'un cristal correspond à un problème de pavage dans un espace à trois dimensions. La donnée du **réseau** et du **motif** permet de décrire le cristal. Le réseau étant lui-même périodique sur tout l'espace, on peut réduire l'étude du réseau à une fraction de l'espace qui contient toutes les informations sur la structure cristalline. Cela revient à introduire la notion de **maille** du cristal.

Définition

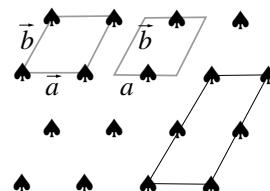


La maille étant un cadre strictement géométrique, elle ne dit rien sur la nature du cristal, définie par le motif. Néanmoins, dans les cas simples étudiés par la suite, l'origine d'une maille sera centrée sur un atome. Ainsi, chaque sommet d'une maille sera occupé par un atome.

Une **maille** d'un cristal est le polyèdre parallélépipédique défini par une origine en un point quelconque de l'espace et trois vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} qui permettent de retrouver l'ensemble du cristal par translations de vecteur \vec{t} tel que $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ avec m , n , et p trois entiers relatifs. Le réseau se retrouve à partir de la maille par le pavage de l'espace. La structure cristalline peut donc être décrite par l'ensemble (**maille + motif**).

Exemple

Pour rester simple, considérons l'exemple suivant en deux dimensions, plus simple qu'en trois dimensions :



Le cristal est constitué par la répétition périodique du motif ♠. Sur la figure, le réseau n'est pas représenté. Différents couples de vecteurs de base permettent de définir des mailles qui contiennent toutes un seul motif, éventuellement partagé avec d'autres mailles. Ces mailles (en trait bleu) ont toutes la même surface et sont dites **élémentaires** ou **simples** (la première contient 4 motifs mais communs à 4 mailles, c'est-à-dire 1 seul motif par maille, la deuxième contient 2 motifs, mais partagés sur 2 mailles, soit encore 1 seul motif par maille). Un exemple de maille qui contient plus d'un motif est représenté en trait noir, c'est une maille **multiple**. Dans ce cas, elle comporte 2 motifs : 2 motifs partagés sur 2 mailles (soit $\frac{2}{2} = 1$) et 4 motifs partagés sur 4 mailles (soit $\frac{4}{4} = 1$), donc c'est une maille double.

On généralise les observations de l'exemple précédent à un réseau en trois dimensions :

- Une maille qui contient un seul motif est une **maille élémentaire** (une maille élémentaire est une maille de plus petit volume possible) ;



Lorsqu'il n'est pas possible de trouver une maille élémentaire de géométrie permettant une étude aisée du cristal, on définit une maille multiple de géométrie simple (très souvent cubique) pour faire l'étude. Cette maille d'étude est appelée **maille conventionnelle**.

Le terme « maille » est parfois utilisé pour désigner l'ensemble constitué d'une maille et du motif. On emploie aussi le terme de **maille cristalline** ou de **maille de structure** pour la distinguer d'une maille du réseau.

- Une maille qui contient n (n entier non nul) motifs est une **maille multiple** (le volume d'une maille multiple qui contient n motifs vaut n fois le volume d'une maille élémentaire).

11.3 Les cristaux métalliques

11.3.1 Quelques propriétés physico-chimiques

Un **cristal métallique** est notamment caractérisé par les propriétés physiques suivantes :

- éclat métallique ;
- malléabilité (déformable par torsion) et ductilité (étirable en fil) ;
- conductivités électrique et thermique élevées ;
- énergie de liaison de l'ordre de 100 à 800 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La dureté et la température de fusion des cristaux métalliques sont très variables.

11.3.2 Modèle de la liaison métallique

Pour expliquer les propriétés physiques des cristaux métalliques, il existe différents modèles de la liaison métallique mais nous nous limitons à une brève description du modèle du **gaz d'électrons**. Il s'agit d'un modèle dans lequel :

- les électrons de valence des atomes ne sont plus liés aux noyaux atomiques, mais forment un gaz d'électrons libres (considéré comme un gaz parfait) ;
- les noyaux ayant perdus leurs électrons de valence constituent un arrangement régulier tridimensionnel de cations, qui est baigné par ce gaz d'électrons.

Ce modèle n'est pas suffisant pour expliquer toutes les propriétés des cristaux métalliques et il faudrait faire appel à la mécanique quantique pour construire un modèle plus élaboré.

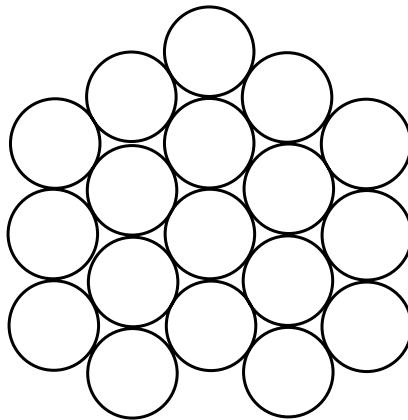
La cohésion de la structure est assurée par des liaisons **non directionnelles** (aucune direction de l'espace n'est privilégiée) et **non localisées** (les électrons de valence sont mobiles). La conductivité électrique importante est compréhensible du fait de la très grande mobilité des électrons. La malléabilité et la ductilité s'expliquent par la mobilité des cations les uns par rapport aux autres dans le gaz d'électrons.

11.3.3 La structure cubique à faces centrées (fcf)

La structure cristalline fcc est adoptée par de nombreux métaux de transition : Fe, Ni, Cu, Ag, Pt, Au, des alcalino-terreux (Ca, Sr) et aussi Al et Pb pour ne citer que les métaux les plus courants.

Construction de la structure

Il suffit de s'imaginer la disposition d'une couche de billes de verre (les atomes ayant une symétrie sphérique, il est donc possible de considérer des empilements de sphères en tant que modèle pour décrire un assemblage d'atomes identiques) dans une boîte à chausures. La disposition d'énergie minimale (sans superposition de billes) est la suivante :

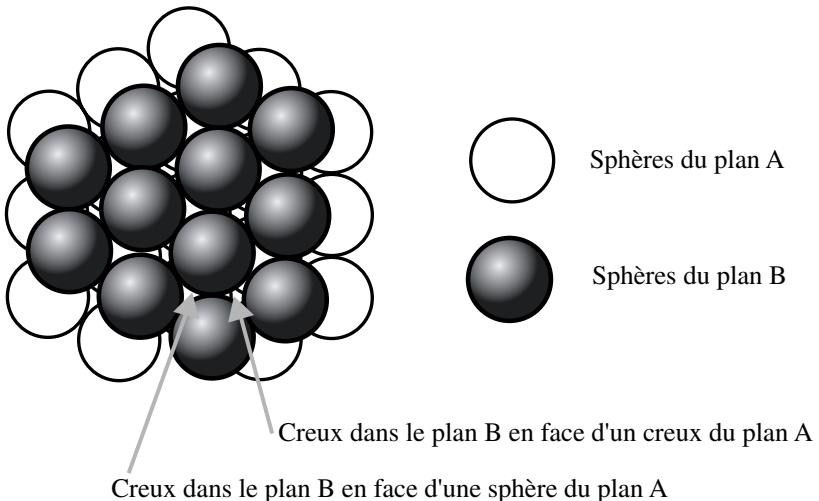


On observe qu'autour de chaque atome de ce plan que nous appellerons « **plan A** », se disposent 6 autres atomes (6 premiers voisins en contact).

Lorsqu'on rajoute une couche supplémentaire (que nous appellerons « **plan B** »), on conçoit aisément que chaque atome viendra se positionner sur une base de 3 atomes du plan A (on parle d'occupation des **sites ternaires**) plutôt que directement sur un atome (position apicale) ou entre deux atomes (position pontée). Une fois ce plan B mis en place, il reste le plan suivant à position et il existe deux possibilités de le faire :

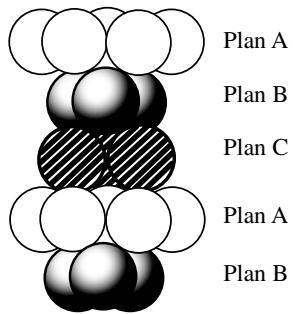
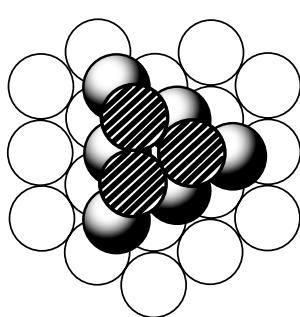
- utiliser un site ternaire en dessous duquel il y a un atome du plan A ;
- utiliser un site ternaire en-dessous duquel il n'y a pas de tel atome.

La figure suivante illustre cette description :



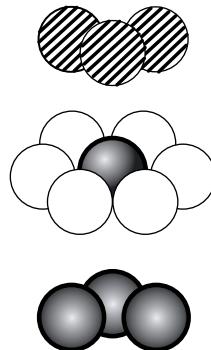
Lorsqu'on place les atomes du plan suivant au-dessus des sites ternaires en-dessous desquels il n'y a pas d'atome du plan A, on constitue un troisième type de plan : le **plan C**. On vient donc d'empiler trois plans : A puis B puis C.

Au-dessus du plan C, on replace un nouveau plan A parfaitement superposé au premier plan A et ainsi de suite pour les plans suivants : on constitue ainsi l'empilement compact ABCABC... comme l'illustre la figure suivante :



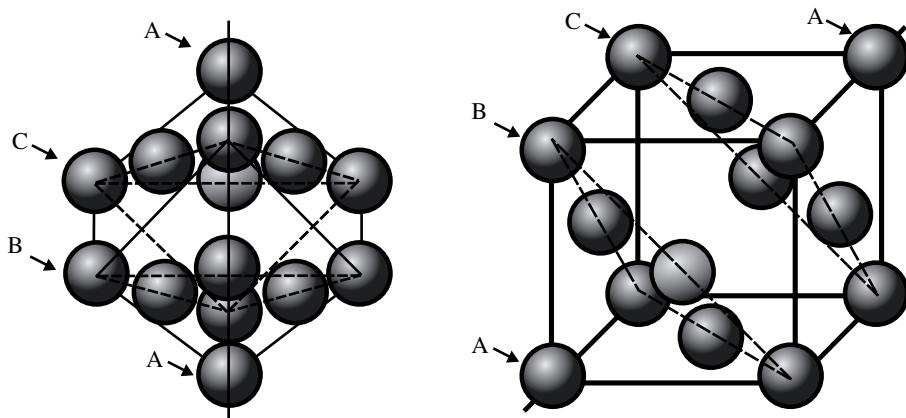
Coordinence

Dans un cristal, une entité X est entourée d'une infinité d'autres entités situées à des distances d différentes. La valeur minimale de d définit la distance de X à ses plus proches voisins, appelés **premiers voisins**. La **coordinence** de l'atome X exprime le nombre de ses premiers voisins. Dans un empilement compact de type cfc, la figure suivante illustre clairement que cette coordinence vaut 12 :



Nombre d'atomes par maille conventionnelle (population)

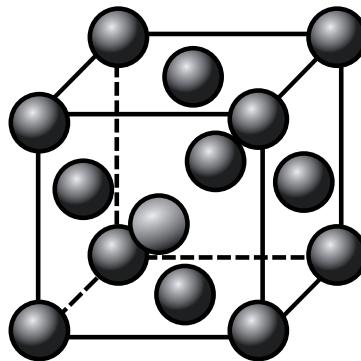
L'arrangement cubiques à faces centrées cfc résulte d'un enchaînement de plans compacts de type ABCABC. La maille conventionnelle est une maille de symétrie cubique obtenue par un basculement de 45° par rapport à l'axe d'empilement des plans compacts comme l'illustre la figure suivante :



La maille conventionnelle de l'arrangement cfc a la forme d'un cube comme l'illustre la figure suivante :



Pour plus de lisibilité, la maille est représentée en modèle éclaté, c'est-à-dire avec une taille réduite des atomes, mais n'oublions pas qu'il s'agit d'un arrangement compact et que les atomes sont des sphères tangentes les unes aux autres.



On peut dénombrer les atomes présents dans cette maille :

- 6 atomes présents pour moitié (partagés entre deux mailles) dans la maille au niveau des faces du cube, qui comptent effectivement pour $\frac{6}{2} = 3$ atomes dans la maille ;
- 8 atomes présents pour un huitième (partagés entre huit mailles) dans la maille au niveau des sommets, qui comptent effectivement pour $\frac{8}{8} = 1$ atome dans la maille.

La population de la maille conventionnelle cfc est donc de 4 atomes par maille.

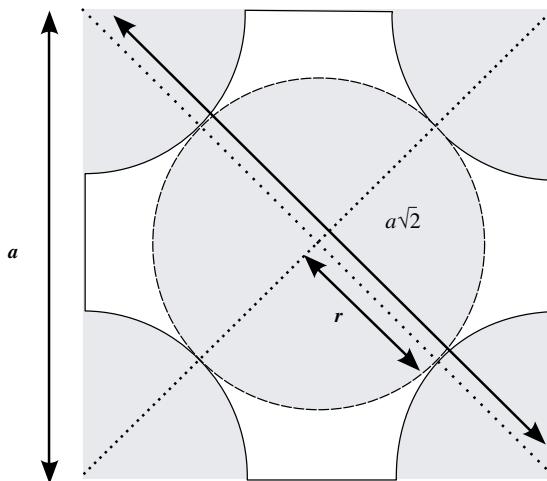
Compacité

Définition

La **compacité** d'une structure cristalline est la fraction de l'espace occupée par la matière, en considérant les atomes (ou les ions) comme des sphères. On la note usuellement C.

$$C = \frac{\text{volume des atomes de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

Soit « a » l'arête du cube de la maille conventionnelle et « r » le rayon des atomes, on voit sur la figure suivante que les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face :



et par conséquent :

$$4r = a\sqrt{2}$$

Le calcul de la compacité est maintenant possible :

$$C = \frac{\text{volume des atomes de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3}$$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

Cette valeur est la plus grande possible pour un arrangement cristallin de sphères identiques, car il s'agit d'un arrangement compact.

Sites interstitiels

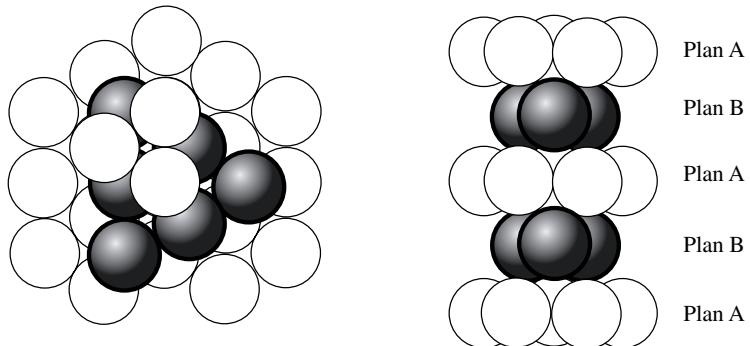
Nous détaillerons ce paragraphe dans l'exercice 11.11 qui nous permettra de visualiser les sites et de calculer leur rayon d'habitabilité.

11.3.4 La structure hexagonale compacte (hc)

Construction de la structure

La structure cristalline hc est adoptée par de nombreux métaux : Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Ti par exemple.

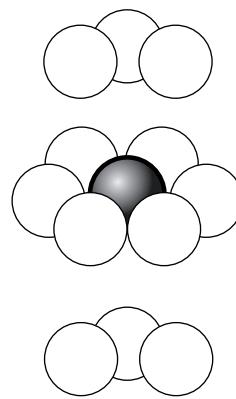
La construction de ce type d'empilement est très simple à comprendre dès lors que l'on a bien assimilé la construction précédemment décrite. La construction débute de la même façon que pour la structure cfc avec la disposition des plans A et B. En revanche, il n'y a pas de plan C dans cette structure. Au-dessus du plan B, on place un nouveau plan A, exactement superposé au premier plan A. Cela revient à dire le troisième plan se dispose sur les sites ternaires du deuxième plan en-dessous desquels se trouve directement un atome du premier plan A comme le montre le schéma suivant :



Coordinence

La **coordinence** est très simple à calculer à partir du schéma ci-après.

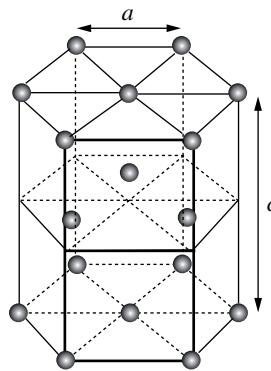
Chaque atome est au contact de 12 autres atomes, 6 dans le même plan, 3 dans le plan au-dessus et 3 dans le plan au-dessous. La coordinence est donc identique à celle de la structure cfc, c'est-à-dire 12.



Nombre d'atomes par maille conventionnelle (population)

On peut choisir deux mailles cristallines pour décrire l'arrangement hexagonal compact. Le motif est un atome dont les positions dans les mailles sont représentées par des sphères.

La première maille est une maille conventionnelle. Elle a la forme d'un prisme droit à base hexagonale selon le schéma suivant :



Maille hexagonale

On peut dénombrer les atomes présents dans cette maille :

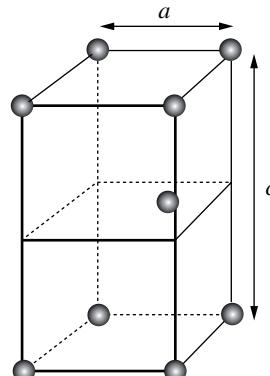
- 3 atomes présents entièrement dans la maille au niveau du plan intermédiaire,
- 2 atomes présents pour moitié (partagés entre deux mailles) dans la maille au niveau des plans supérieur et inférieur, qui comptent effectivement pour $\frac{2}{2} = 1$ atome dans la maille,
- 12 atomes présents pour un sixième (partagés entre six mailles) dans la maille au niveau des sommets, qui comptent effectivement pour $\frac{12}{6} = 2$ atomes dans la maille.

La population de la maille hexagonale est donc de 6 atomes par maille.

La seconde maille, celle qu'il faut privilégier, est une maille obtenue comme le tiers de la maille hexagonale. Elle a la forme d'un **prisme droit à base losange** :



Pour plus de lisibilité, les mailles sont représentées en modèle éclaté, c'est-à-dire avec une taille réduite des atomes, mais n'oublions pas qu'il s'agit d'un arrangement compact et que les atomes sont des sphères tangentes les unes aux autres.



Maille double

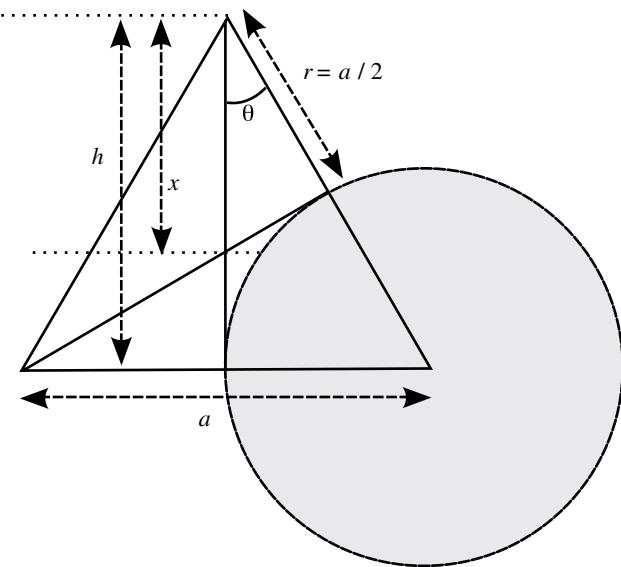
On peut éventuellement dénombrer le nombre d'atomes présents dans cette maille. Mais comme son volume est le tiers de celui de la maille hexagonale, elle compte un tiers des atomes. La population de cette maille est donc de 2 atomes par maille, il s'agit d'une maille double.

Compacité

Dans la structure compacte hc, l'arête « a » de la maille et « c » (la hauteur du prisme) sont liées par une relation que nous allons maintenant démontrer.

Dans un plan compact, 3 atomes tangents (un seul est représenté sur le schéma ci-dessous) ont leurs centres qui forment un triangle équilatéral de côté le paramètre de maille a . Deux atomes sont donc tangents suivant un côté de ce triangle de côté a , le côté du triangle est donc égal à deux fois le rayon r d'un atome :

$$a = 2r$$



Considérons le triangle rectangle (le demi triangle équilatéral du schéma ci-dessus). Le théorème de Pythagore permet d'écrire l'égalité suivante :

$$a^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + h^2$$

On en déduit :

$$h = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

La longueur x entre un sommet et le centre du triangle équilatéral vaut les $\frac{2}{3}$ de la hauteur du triangle puisque :

$$\frac{a}{2} = x \cdot \cos \theta$$

$$\text{mais } \theta = \frac{\pi}{6}, \text{ alors } a = x\sqrt{3}$$

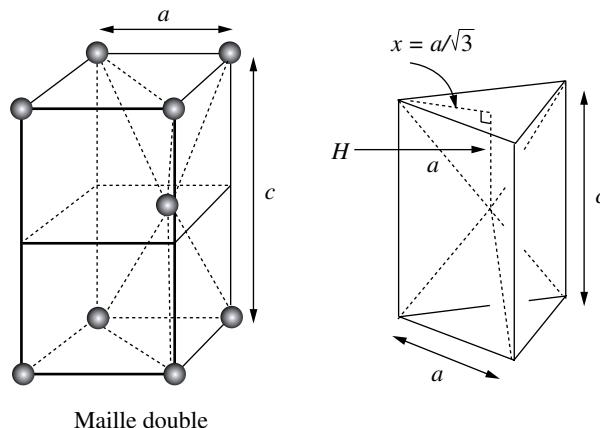
on en déduit simplement :

$$x = \frac{2}{3}h$$

et aussi :

$$x = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Remarquons, sur la figure ci-dessous, qu'il se trouve un ensemble de deux tétraèdres sur la hauteur c de la maille double :



En remarquant que $c = 2H$, appliquons le théorème de Pythagore au triangle rectangle en traits pointillés :

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

On en déduit simplement :

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1,633$$

La compacité de la structure cristalline est la fraction de l'espace occupée par la matière :

$$C = \frac{\text{volume des atomes de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

Appliquée à la maille double, on a :

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{cah} = \frac{\frac{1}{3}\pi a^3}{ca^2 \frac{\sqrt{3}}{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$$

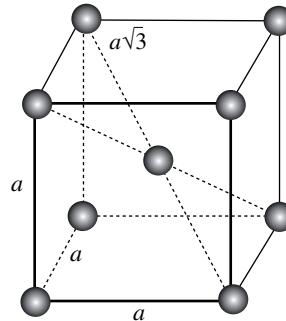
11.3.5 La structure cubique centrée (cc)

Maille conventionnelle

La structure cristalline cc est adoptée par les métaux alcalins : Li, Na, K, Rb... des alcalino-terreux : Ca, Ba et de nombreux métaux de transition : Cr, Mo, Mn, Fe...

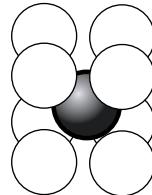
L'arrangement cubique centré peut être obtenu par l'empilement de plans de sphères identiques mais les plans ne sont pas cette fois-ci des plans compacts car les sphères d'un plan ne sont pas tangentes.

Sans chercher à rentrer dans le détail de ces plans, il en résulte un arrangement tridimensionnel de symétrie cubique, pour lequel la maille utilisée pour décrire le cristal est une maille cubique double, dont la représentation est donnée en modèle éclaté ci-après :



Coordinence

Si l'on particularise un atome, par exemple celui du centre de la maille, on observe que les plus proches voisins sont au nombre de huit (voir figure ci-dessous) :



Population

Comme toute maille cubique, un seul paramètre de maille (noté a) suffit à la décrire. La population de la maille est la suivante :

- un atome présent entièrement au centre de la maille,
 - huit atomes aux sommets, partagés entre huit mailles, soit $\frac{8}{8} = 1$ atome.
- La maille compte deux atomes, il s'agit d'une maille double.

Compacité

Les atomes sont tangents sur la grande diagonale de la maille cubique. Donc il y a l'équivalent de 4 rayons atomiques r sur la diagonale du cube. On peut montrer que la diagonale d'un cube de côté a vaut $a\sqrt{3}$, si bien que l'on a : $4r = a\sqrt{3}$.

La compacité est donnée par :

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$$

La compacité est inférieure à celle d'un arrangement compact cfc ou hc (0,74), mais néanmoins relativement élevée. L'arrangement cc est dit **pseudo-compact** (arrangement).

11.4 Les cristaux ioniques

On aura tout intérêt, pour aborder sereinement ce paragraphe, à bien étudier l'exercice 11.11 qui traite des sites interstitiels car nous allons nous servir abondamment de ses résultats.

11.4.1

Propriétés du cristal

Les cristaux ioniques sont caractérisés par les propriétés physiques suivantes :

- une fragilité mécanique ; ils sont généralement cassants et friables ;
- une conductivité électrique ou thermique très faible : ils sont donc isolants ;
- une température de fusion élevée ;
- une énergie de liaison de l'ordre de 100 à 600 kJ.mol⁻¹.

11.4.2

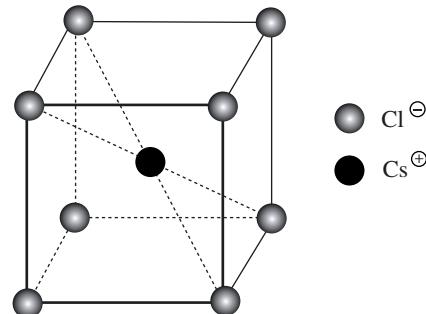
Nature de la liaison chimique

La description de la **liaison ionique** est essentiellement basée sur un modèle **électrostatique**. Le cristal ionique est considéré comme un ensemble de cations et d'anions qui interagissent par une force électrostatique attractive (ils sont de signes contraires). Bien évidemment, les ions ne fusionnent pas et il faut envisager l'intervention d'une interaction répulsive des nuages électroniques de chacun des ions. Les édifices stables correspondent à des arrangements d'ions dans l'espace, où un ion de signe donné n'a pour plus proches voisins que des ions de signe contraire. Ainsi, les anions et les cations sont tangents mais ne s'interpénètrent pas. La cohésion de la structure est donc assurée par des liaisons **non directionnelles** (aucune direction de l'espace n'est privilégiée) et **localisées** (les électrons restent à proximité des noyaux). Ces liaisons localisées permettent de comprendre les faibles conductivités des cristaux ioniques. Au contraire des cristaux métalliques, les cristaux ioniques sont cassants : tordre le solide reviendrait au niveau microscopique à placer des ions de même charge les uns à côté des autres, ce qui est très défavorable du point de vue électrostatique.

La plupart des structures appartiennent au système cubique et sont donc décrites par un unique paramètre de maille a . Les anions étant très souvent plus gros que les cations, on choisit de décrire d'abord l'arrangement des anions, puis de positionner les cations. Le programme limite l'étude aux structures cristallines les plus simples.

11.4.3 Structure cristalline de type CsCl

Dans la structure cristalline de **type CsCl**, les anions forment un arrangement cubique simple et les cations occupent les sites cubiques comme l'illustre la figure suivante :

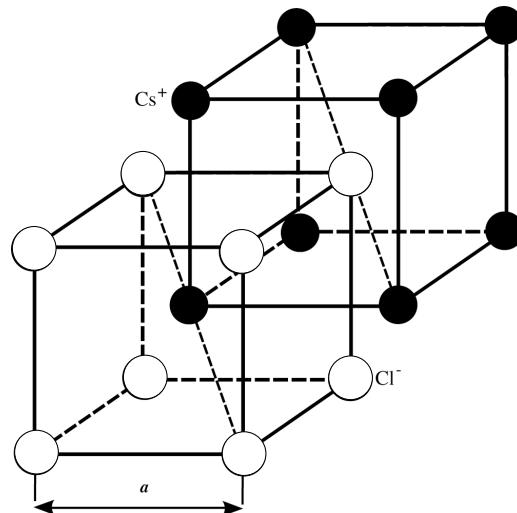


La maille est une maille cubique décrite par un unique paramètre de maille a , représentée en modèle éclaté. On dénombre :

- 8 ions chlorure aux sommets, partagés entre huit mailles, soit $\frac{8}{8} = 1$ ion chlorure par maille ;
- 1 ion césum au centre de la maille.

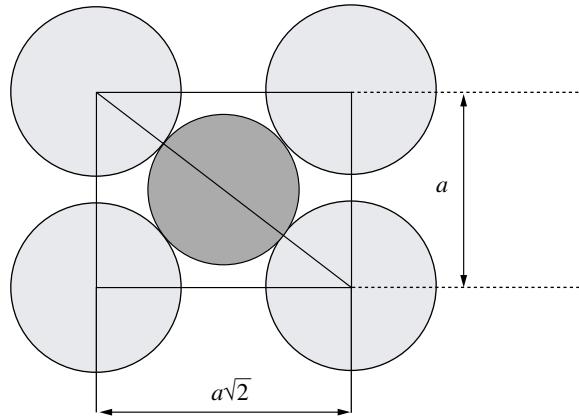
La maille comprend donc un ion césum et un ion chlorure, en accord avec la formule statistique CsCl : il y a un motif CsCl par maille.

Un ion césum est entouré de huit ions chlorure par conséquent la coordinence de l'ion césum vaut 8. Un ion chlorure est entouré de huit ions césum par conséquent la coordinence de l'ion chlorure est vaut 8 également. On peut remarquer, sur la figure suivante, que les rôles des cations et des anions sont équivalents :



Les deux sous réseaux d'anions et de cations sont des réseaux cubiques simples.

Les anions ne sont en général pas tangents entre eux, comme on peut le voir sur la coupe ci-dessous :



Elle représente le plan suivant lequel les ions sont tangents, c'est-à-dire le plan diagonal de la maille cubique. Les ions sont tangents suivant la grande diagonale de la maille cubique, donc en notant r_+ le rayon du cation et r_- le rayon de l'anion :

$$2r_+ + 2r_- = a\sqrt{3} \implies r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

Il est possible de définir la compacité du cristal ionique. Celle-ci dépend du composé considéré puisqu'elle fait intervenir les rayons de l'anion et du cation. Cette structure est un modèle pour d'autres cristaux ioniques, par exemple CsBr, CsI, NH₄Br, etc. Cette structure est stable tant que la coordinence de huit est possible pour l'anion et le cation. Si le cation est trop petit ou l'anion trop gros, les anions se touchent sur l'arête de la maille sans que les cations et anions ne soient tangents sur la diagonale : on considère alors que la structure n'est plus stable. La structure est donc stable si :

- les cations et anions sont tangents sur la grande diagonale ;
- alors que les anions ne se touchent pas sur l'arête, c'est-à-dire $2r_- \leq a$.

On peut montrer que ceci n'est possible que si :

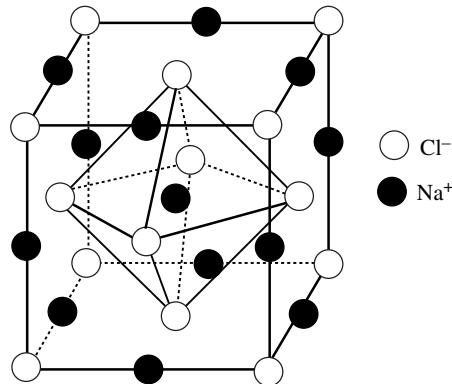
$$\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3} - 1 \approx 0,732$$

Par exemple, pour le chlorure de césum : $r_{\text{Cs}^+} = 169$ pm et $r_{\text{Cl}^-} = 181$ pm et $\frac{r_+}{r_-} \approx 0,934$.

11.4.4

Structure cristalline de type NaCl

Dans la structure cristalline de **type NaCl**, les anions forment un arrangement cubique faces centrées et les cations occupent tous les sites octaédriques comme l'illustre la figure suivante :

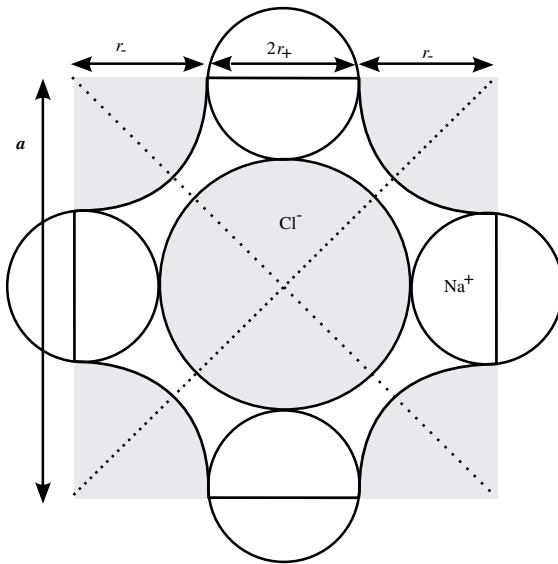


La maille est une maille cubique décrite par un unique paramètre de maille a , représentée en modèle éclaté. On dénombre :

- 4 ions chlorure dans la maille (fcf) ;
- 1 ion sodium au centre de la maille et 12 sur les arêtes, partagés entre 4 mailles, soit 4 ions sodium au total dans la maille.

La maille comprend donc 4 ions chlorure et 4 ions sodium, en accord avec la formule NaCl. Il y a 4 motifs NaCl par maille. Un ion sodium est entouré de six ions chlorure et un ion chlorure est entouré de six ions sodium donc. On peut remarquer que les rôles des cations et des anions sont équivalents. Les deux sous réseaux d'anions et de cations sont des réseaux cubiques faces centrées.

Les anions ne sont en général pas tangents entre eux (l'arrangement fcc n'est pas compact !), comme on peut le voir sur la figure suivante :



Elle représente le plan suivant lequel les ions sont tangents, c'est-à-dire une face de la maille.

Les ions sont tangents suivant l'arête de la maille cubique, donc en notant r_+ le rayon du cation et r_- le rayon de l'anion, on a :

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2}$$

Il est possible de définir la compacité du cristal ionique. Celle-ci dépend du composé considéré puisqu'elle fait intervenir les rayons de l'anion et du cation. Cette structure est un modèle pour d'autres cristaux ioniques, par exemple KF, CaO, KCl, KBr, LiF, NaI, LiBr, etc. Cette structure est stable tant que la coordinence de six est possible pour l'anion et le cation. Si le cation est trop petit ou l'anion trop gros, les anions se touchent sur la diagonale de la face la maille sans que les cations et anions ne soient tangents sur l'arête. La structure est donc stable si :

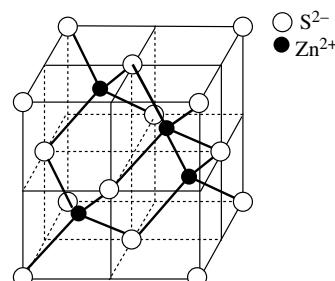
- les cations et anions sont tangents sur l'arête ;
 - alors que les anions ne se touchent pas sur la diagonale : $4r_- \leq a\sqrt{2}$.
- c'est-à-dire :

$$\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{2} - 1 \approx 0,414.$$

Par exemple, pour le chlorure de sodium : $r_{\text{Na}^+} = 95 \text{ pm}$ et $r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$ et $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} \approx 0,525$.

11.4.5 Structure cristalline de type ZnS (blende)

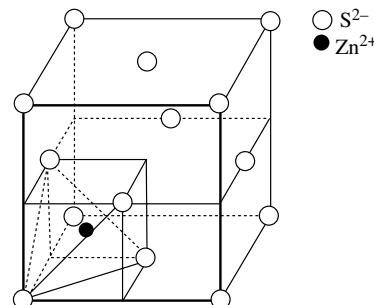
Dans la structure cristalline de **type ZnS**, les anions (S^{2-}) sont en arrangement cubique faces centrées et les cations (Zn^{2+}) occupent la moitié des **sites tétraédriques** par bases alternées comme l'illustre la figure suivante :



La maille est une maille cubique décrite par un unique paramètre de maille a , représentée en modèle éclaté. On dénombre :

- 4 ions sulfure dans la maille (cfc) ;
- 4 ions zinc dans la maille.

La maille comprend donc 4 ions sulfure et 4 ions zinc, en accord avec la formule ZnS . Il y a 4 motifs ZnS par maille. Un ion zinc est entouré de quatre ions sulfure donc comme l'illustre la figure suivante :



Un ion sulfure est également entouré de quatre ions zinc.

Les anions ne sont en général pas tangents entre eux (l'arrangement cfc n'est pas compact). Les ions sont tangents sur $\frac{1}{4}$ de la grande diagonale du cube d'arête a , on a donc :

$$r_+ + r_- = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

Cette structure est un modèle pour d'autres cristaux ioniques, par exemple HgS, AgI, CdS, CuCl, CuI, BeS, etc. Cette structure est stable tant que la coordinence de quatre est possible pour l'anion et le cation. Si le cation est trop petit ou l'anion trop gros, les anions se touchent sur la diagonale d'une face du cube d'arête $\frac{a}{2}$ sans que les cations et anions ne soient tangents sur la diagonale de ce même cube. La structure est stable si :

- cations et anions sont tangents sur $\frac{1}{4}$ de la grande diagonale du cube d'arête a :

$$r_+ + r_- = a \frac{\sqrt{3}}{4};$$

- les anions ne se touchent pas sur la diagonale d'une face du cube d'arête $\frac{a}{2}$:

$$2r_- \leq \frac{a}{2}\sqrt{2}$$

C'est-à-dire :

$$\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,225.$$

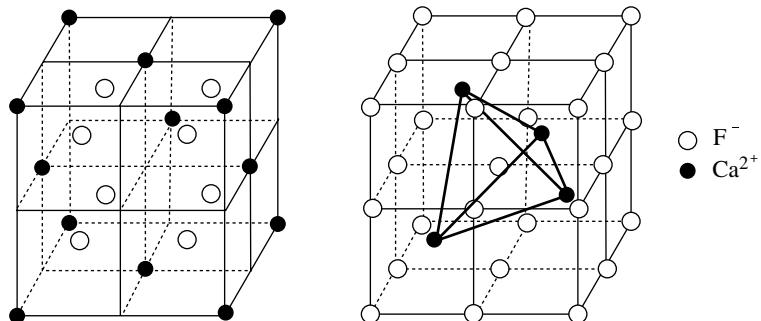


La structure de type ZnS est très similaire à la structure du **carbone diamant**.

Par exemple, pour le sulfure de zinc : $r_{\text{Zn}^{2+}} = 74$ pm et $r_{\text{S}^{2-}} = 184$ pm et $\frac{r_{\text{Zn}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}} \approx 0,402$.

11.4.6 Structure cristalline de type CaF_2 (fluorine)

Afin de décrire la structure cristalline de **type CaF_2** , le plus simple est de considérer un arrangement cubique faces centrées des cations et des anions qui occupent tous les **sites tétraédriques** :



Les mailles sont cubiques, donc décrites par un unique paramètre de maille a et sont représentées en modèle éclaté. On dénombre :

- 4 ions calcium dans la maille (cfc) ;
- 8 ions fluorure dans la maille (huit sites tétraédriques occupés).

La maille comprend donc 4 ions calcium et 8 ions fluorure, en accord avec la formule CaF_2 . Il y a 4 motifs CaF_2 par maille. Un ion calcium est entouré de huit ions fluorure et un ion fluorure est entouré de quatre ions calcium.

Cations et anions sont tangents sur $\frac{1}{4}$ de la grande diagonale du cube d'arête a :

$$r_+ + r_- = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

Cette structure est un modèle pour d'autres cristaux ioniques tels que BaF_2 , SrF_2 , ZrO_2 , CuF_2 ...

11.5 Les cristaux covalents

11.5.1

Propriétés du cristal

Les cristaux covalents sont caractérisés par les propriétés physiques suivantes :

- une grande dureté mécanique (en général) ;
- une conductivité électrique ou thermique très faible ; ils sont donc isolants, et rarement semi-conducteurs ;
- une température de fusion élevée ;
- une énergie de liaison de l'ordre de 500 à 1000 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

11.5.2

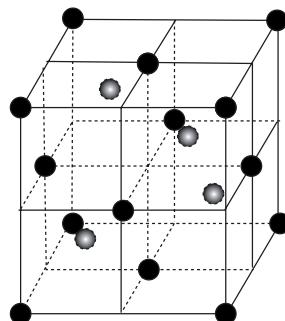
Modèle de la liaison covalente

La description de la liaison covalente a été effectuée dans le cours sur la structure des molécules à l'aide du modèle de Lewis. Une liaison covalente s'interprète par la mise en commun de deux électrons de valence. La nature de la liaison est donc la même que celle qui lie les atomes pour constituer des molécules. La cohésion de la structure est donc assurée par des liaisons **directionnelles** (les électrons d'une liaison sont essentiellement suivant l'axe entre les noyaux) et **localisées** (les électrons restent à proximité des noyaux). Ces liaisons localisées permettent de comprendre les faibles conductivités des cristaux covalents. De plus, elles sont très directionnelles et cela permet de comprendre la grande dureté des cristaux covalents.

11.5.3

Le diamant

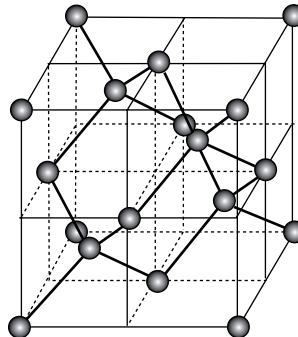
Le diamant cristallise dans un réseau cubique. La maille peut être décrite par un arrangement cubique faces centrées d'atomes de carbone, la structure étant complétée par des atomes de carbone occupant la moitié des sites tétraédriques par bases alternées comme le montre la figure suivante :





La structure est analogue à celle des solides ioniques de type ZnS, mais tous les atomes sont identiques dans le cas du diamant.

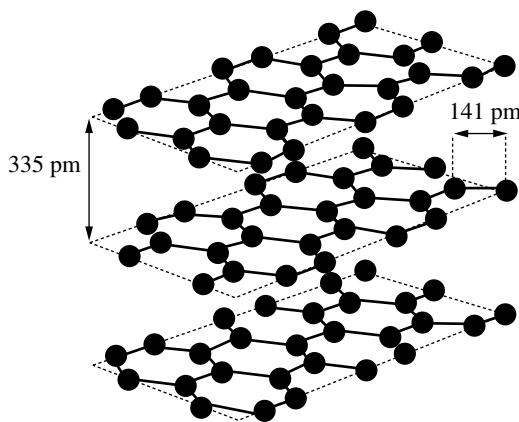
La maille suivante (figure ci-après) montre les liaisons covalentes entre les carbones. La maille cubique compte donc un total de 8 atomes de carbone (4 pour le cfc et 4 pour la moitié des sites tétraédriques occupés). Tous les atomes de carbone sont équivalents et chacun d'eux est lié à quatre autres atomes de carbone situés au sommet d'un tétraèdre dont il est le centre, donc les angles entre les liaisons C–C sont de $109,47^\circ$. La structure tridimensionnelle au sein de laquelle les atomes sont liés par des liaisons covalentes très énergétiques explique certaines propriétés physiques remarquables du diamant :



- une température de sublimation très élevée : de l'ordre de $3\,500\text{ }^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique ;
- une dureté parmi les plus élevées des matériaux ;
- une conductivité électrique très faible qui fait du diamant un isolant.

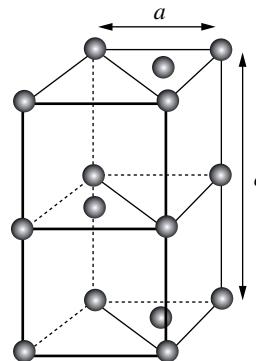
11.5.4 Le graphite

Le carbone graphite est structuré sous la forme d'un empilement de plans parallèles, appelés feuillets graphitiques ou encore **graphène** comme schématisés sur la figure suivante :



Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont liés par liaisons covalentes à trois autres atomes de carbone avec des angles de 120° . Un électron par atome de carbone est délocalisé sur le plan, comme un ensemble de liaisons π **conjuguées**. Les feuillets ne sont pas liés les uns aux autres par des liaisons covalentes, mais par des liaisons faibles de **type Van der Waals** (cf les solides moléculaires). Le graphite n'est donc pas un cristal à caractère complètement covalent.

Deux feuillets sont décalés l'un par rapport à l'autre de telle sorte que la maille du cristal comprend trois feuillets superposés :



Le rapport $\frac{c}{a}$ vaut $2,36 \neq 1,63$ donc la structure est loin d'être compacte !

La maille comprend 4 atomes :

- un atome en entier dans la maille ;
- deux atomes sur des faces, soit $\frac{2}{2} = 1$ effectivement dans la maille ;
- quatre atomes sur des arêtes, soit $\frac{4}{4} = 1$ effectivement dans la maille ;
- huit atomes sur les sommets, soit $\frac{8}{8} = 1$ effectivement dans la maille.

La masse volumique du graphite, très inférieure à celle du diamant, explique les pressions très importantes de l'ordre de 10^4 bars nécessaires à sa transformation en diamant dans les procédés industriels de synthèse de diamants artificiels. Le graphite n'est lié par des liaisons covalentes que dans les feuillets graphitiques, ce qui induit quelques différences de propriétés par rapport au diamant :

- la température de sublimation reste très élevée, de l'ordre de $3\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$ à pression atmosphérique ;
- la dureté est plus faible que celle du diamant ; en particulier, les feuillets glissent assez aisément les uns par rapport aux autres, ce qui fait que le carbone graphite est utilisé comme lubrifiant solide ;
- la conductivité électrique est anisotrope : le graphite est un semi-conducteur et conduit mieux le courant dans la direction des plans graphitiques (où les électrons sont délocalisés) que perpendiculairement à ces plans.

11.6 Les cristaux moléculaires

11.6.1 Propriétés du cristal

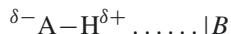
Les cristaux moléculaires sont caractérisés par les propriétés physiques suivantes :

- une fragilité mécanique ; leurs duretés et masses volumiques sont généralement faibles ;
- une conductivité électrique ou thermique très faible : ils sont donc isolants ;
- une température de fusion faible ;
- une énergie de liaison de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: l'énergie de liaison est donc bien plus faible que dans les autres cristaux, ce sont ainsi des liaisons qualifiées de faibles.

11.6.2 Nature de la liaison chimique

Les cristaux moléculaires sont constitués de molécules et plus rarement d'atomes (par exemple les gaz nobles). Dans les molécules, les atomes sont liés par des liaisons covalentes fortes de quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans le cristal moléculaire, les molécules sont liées entre elles par des liaisons faibles de quelques dizaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dites liaisons faibles ou forces faibles ou encore interactions faibles. L'expérience montre que les liaisons faibles intermoléculaires sont de deux types : la **liaison hydrogène** et les **forces de Van der Waals**.

- Une liaison hydrogène ou liaison H peut se former entre un atome d'hydrogène porté par un atome fortement électronégatif et un atome possédant un doublet d'électrons non liant. La liaison H est symbolisée par des pointillés entre l'atome d'hydrogène et le doublet :

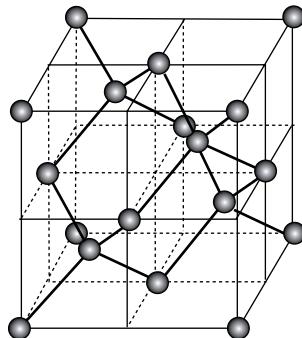


Les forces de Van der Waals ne sont pas directionnelles comme la liaison hydrogène, donc il n'est pas possible de les modéliser par des pointillés entre des atomes. Les liaisons hydrogène sont plus énergétiques que les forces de Van der Waals, donc s'il y a possibilité de liaisons H, ce sont elles qui prévalent, même si les forces de Van der Waals sont présentes.

11.6.3 La glace

Les cristaux moléculaires sont nombreux puisque tout liquide pur constitué de molécules et refroidi suffisamment lentement doit conduire à un agencement régulier des molécules sous la forme d'un cristal moléculaire. Le programme est restreint à la description de l'eau.

Il existe plusieurs variétés allotropiques de la glace et nous allons considérer la suivante :



Elle s'observe sous de faibles pressions, dans l'intervalle de température de 148 à 188 K. Le cristal présente une structure de type diamant : on parle de glace **type diamant**. La maille est cubique de paramètre de maille $a = 635 \text{ pm}$ et les positions occupées par les atomes d'oxygène sont celles des atomes de carbone dans le diamant. Les hydrogènes ne sont pas représentés, mais il y a un hydrogène situé entre deux oxygènes.

Synthèse

Savoirs

- Toutes les mailles conventionnelles traitées dans les paragraphes précédents
- Les relations liant rayon atomique et paramètre de maille pour chaque arrangement
- Les conditions de stabilité des cristaux ioniques

Savoir-faire

- Dessiner clairement toutes les mailles conventionnelles
- Déterminer les populations
- Déterminer les compacités
- Calculer la masse volumique
- Repérer rapidement les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques de la structure cfc
- Calculer le rayon d'habitabilité des sites

Mots-clés

- Réseau, motif, cristal
- Maille élémentaire, multiple, conventionnelle
- Structure cubique à faces centrées, hexagonale compacte, cubique centrée pseudo-compacte
- Population, compacité, masse volumique, coordination
- Liaison métallique, ionique, covalente et intermoléculaire
- Cristal covalent, métallique, ionique, moléculaire
- Diamant, graphite
- Eau
- Liaison hydrogène, liaison de Van der Waals

Tests de connaissances

11.1 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Le solide cristallin se caractérise par un ordre à grande distance et à courte distance des entités qui le composent.
- b. Un cristal parfait ne présente aucun défaut.
- c. Un réseau est un arrangement tridimensionnel de nœuds.
- d. Le réseau détermine la nature du cristal.
- e. Une maille contient toutes les informations sur la structure cristalline.

11.2 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. La donnée d'un réseau et d'un motif permet de définir le solide cristallin.
- b. Une maille élémentaire ne contient aucun motif.
- c. Une maille multiple contient plusieurs motifs
- d. Une maille élémentaire est une maille de plus petit volume possible.
- e. Une maille conventionnelle est une maille multiple.

11.3 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. Une maille cristalline est aussi appelée maille de structure.
- b. L'énergie de liaison dans un cristal métallique est de l'ordre de plusieurs centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- c. La population de la maille conventionnelle d'une structure cfc vaut 4.
- d. La coordinence d'un atome d'une structure cfc vaut 6.
- e. La construction d'une structure cfc s'effectue par empilement de plan ABAB...

11.4 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. La structure hc est une structure pseudo-compacte.
- b. La maille conventionnelle de la structure hc est un prisme droit à base hexagonale
- c. Dans la structure hc, l'arête et la hauteur sont liées par une égalité.

11.5 Quelles sont les affirmations exactes ?

- d. La structure cc est la plus compacte qui soit.
- e. Seuls les métaux cristallisent dans une structure cc.

11.6 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. La population de la maille conventionnelle du diamant est 8.
- b. Dans la structure de type carbone diamant, la moitié des sites octaédriques est occupée.
- c. La maille conventionnelle du graphite comporte 4 atomes de carbone.
- d. La glace est un cristal covalent.
- e. Une des structures possibles de la glace est de type diamant car les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont positionnés comme les atomes de carbone dans la structure diamant.

11.7 Quelles sont les affirmations exactes ?

- a. La population d'une maille cubique à faces centrées est égale à $(6 + 8) = 14$.
- b. La structure cubique centrée n'est pas compacte.
- c. La compacité d'une structure cristalline d'atomes identiques ne peut être supérieure à 0,74.
- d. Le carbone graphite et le carbone diamant sont des variétés allotropiques du carbone.
- e. Au sein d'un cristal ionique, les ions de signe contraire ne peuvent pas être en contact.

Exercices d'application

11.8

Calculer la masse volumique d'un métal cristallisant dans le système cubique à faces centrées. Le paramètre de maille est noté a , le rayon des atomes métalliques r , la masse molaire du métal M , et le nombre d'Avogadro N_A .

11.9

Calculer la masse volumique d'un métal cristallisant dans le système hexagonal compact. Les paramètres de maille sont notés a et c , le rayon des atomes métalliques r , la masse molaire du métal M , et le nombre d'Avogadro N_A .

11.10

Calculer la masse volumique d'un métal cristallisant dans le système cubique centré. Le paramètre de maille est noté a , le rayon des atomes métalliques r , la masse molaire du métal M , et le nombre d'Avogadro N_A .

11.11

Soit l'arrangement cfc, pour une maille de paramètre a , constituée d'atomes métalliques de rayon r .

- Visualiser sur un schéma les sites interstitiels tétraédriques et les dénombrer.
- Calculer leur habitabilité, c'est-à-dire le rayon des sites tétraédriques en les considérant comme sphériques.
- Visualiser sur un schéma les sites interstitiels octaédriques et les dénombrer.
- Calculer leur habitabilité, c'est-à-dire le rayon des sites octaédriques en les considérant comme sphériques.

11.12

Soit l'arrangement hc, pour une maille de paramètres a et c , constituée d'atomes métalliques de rayon r

- Visualiser sur un schéma quelques sites interstitiels tétraédriques.
- Visualiser sur un schéma un site interstitiel octaédrique.

11.13

1. Le réseau cristallin du cuivre métallique est de type cubique à faces centrées (cfc). Faire un schéma de la maille conventionnelle de ce réseau.

- Calculer le nombre d'atomes de cuivre (population) appartenant à la maille.

3. Représenter une face de la maille conventionnelle en précisant selon quelle direction le contact entre atomes de cuivre a lieu. On appelle « a » le paramètre cristallin de cette maille. En déduire le rayon atomique du cuivre en nm.

- Donner une application courante de métal cuivre.

5. Le réseau cfc présente des cavités tétraédriques dont le centre sera noté T . Dessiner une telle cavité en précisant comment sont définis les sommets du tétraèdre. Les atomes de cuivre sont représentés par des points. En déduire le nombre de cavités tétraédriques dans une maille conventionnelle.

- Exprimer la valeur maximale r_T du rayon d'une sphère placée au centre de la cavité sans déformer le réseau en fonction de r . Calculer cette valeur en nm.

On donne : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et $a = 362 \text{ pm}$.

11.14

On s'intéresse à deux variétés allotropiques du fer qui existent sous la pression atmosphérique :

- le fer α (Fe_α) qui existe lorsque $T < 906 \text{ }^\circ\text{C}$;
- le fer γ (Fe_γ) qui existe lorsque $906 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1\,390 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le Fe_α cristallise dans un système cubique centré pour lequel l'arête de la maille conventionnelle vaut $a = 287 \text{ pm}$. Le Fe_γ cristallise dans un système cubique à faces centrées pour lequel l'arête de la maille conventionnelle vaut $a = 347 \text{ pm}$.

- Calculer la masse volumique de la variété allotropique α .
- Calculer la masse volumique de la variété allotropique γ .

On donne : $M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercices d'approfondissement

11.15

L'iodure d'argent AgI présente plusieurs variétés allotropiques suivant les conditions de température et de pression.
 $\rightarrow \text{AgI}_\gamma$

Cette variété est stable à 20 °C. La structure est du type blende ZnS. Le paramètre de la maille cubique vaut 649,5 pm.

- Dessiner en perspective la maille de AgI_γ en distinguant les ions. Quel est le mode d'empilement des anions ?
- Quel est le type et le taux d'occupation des sites occupés par les cations argent ? Quel est le rayon en pm de ces sites si on admet le contact entre les anions ?
- Déterminer le nombre de groupes formulaires par maille puis le nombre de coordination de l'iode et de l'argent.
- Calculer la masse volumique de AgI_γ .

$\rightarrow \text{AgI}_\alpha$

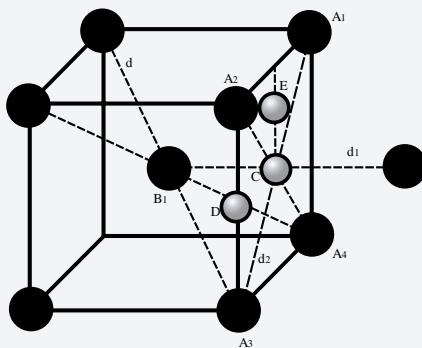
Cette variété est stable à partir de 147 °C. Les anions forment un empilement cubique centré et les cations argent occupent les sites tétraédriques de l'empilement cubique centré. Le paramètre de la maille cubique vaut 504,8 pm et ρ la masse volumique 6,06 g.cm⁻³.

- Sachant qu'un site tétraédrique a comme coordonnées $(\frac{a}{4}; \frac{a}{2}; 0)$ représenter une face du cube en précisant leur position.
- En admettant le contact anion-cation, calculer le rayon en pm des sites tétraédriques.
- Déterminer le nombre des groupes formulaires par maille et de sites tétraédriques par maille. En déduire le taux d'occupation de ces sites par les cations argent.
- Calculer la distance $d_{\text{Ag}-\text{I}}$.

On donne : $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{I}} = 127 \text{ g.mol}^{-1}$.

11.16

Jusqu'à 910 °C, le fer ($M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$), de rayon atomique 125 pm, cristallise dans le système cubique centré, connu sous le nom de variété allotropique α .



1. Décrire la structure du Fe_α en précisant sa compacité et sa coordinence.

2. Calculer le paramètre de maille a et la masse volumique ρ du Fe_α .

3. Au vu des positions des atomes constituant la maille, des sites interstitiels apparaissent sur les faces et les arêtes (points C, D et E) du cube constitué la maille. Montrer qu'il s'agit de sites tétraédriques, d'une part et octaédriques d'autre part. Les dénombrer.

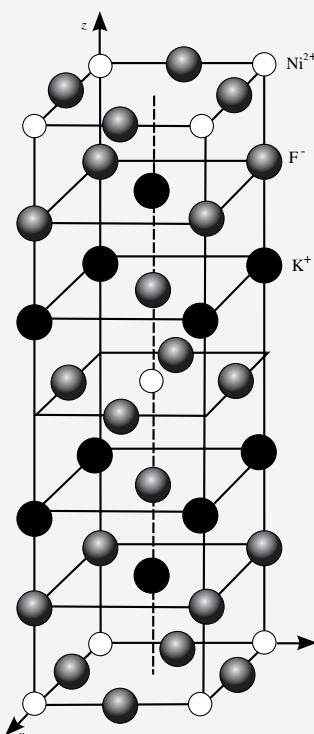
4. La ferrite est un acier correspondant à une solution solide de formule Fe_yC_x , obtenue par occupation partielle des sites octaédriques du réseau par des atomes de carbone.

a) Déterminer la formule théorique du composé ayant tous les sites octaédriques occupés.

b) Calculer le rayon théorique de l'atome de carbone inséré dans ces aciers en supposant l'invariance des paramètres et la tangences des atomes de Fe et de C. En déduire sa compacité.

11.17

La maille d'un composé ionique contenant des ions potassium (K^+), nickel (Ni^{2+}) et fluorure (F^-) est représentée ci-dessous :



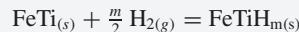
La maille est caractérisée par ses paramètres $a = b$ et c .

1. Décompter les ions de chaque espèce que contient cette maille et vérifier sa neutralité électrique.
2. En déduire la formulation chimique du composé $K_xNi_yF_z$ et le nombre de motifs par maille.
3. Les ions fluorure sont tangents aux ions nickel et potassium dans la direction O_z .
 - a) Calculer la distance minimale séparant dans cette direction les positions de K^+ et Ni^{2+} , puis celle de deux ions F^- .
 - b) En déduire la valeur du paramètre c .
4. Dans les plans perpendiculaires à O_z , les ions F^- ne sont tangents qu'aux ions Ni^{2+} . Évaluer les paramètres $a = b$.
5. Établir l'expression littérale de la masse volumique de ce composé.

On donne les rayons ioniques : F^- (136 pm) ; K^+ (133 pm) ; Ni^{2+} (69 pm).

11.18

On peut envisager de stocker le dihydrogène sous différentes formes : à l'état gazeux sous pression, à l'état liquide à basse température, à l'état condensé sous forme d'hydrure ionique. On se propose d'étudier ici cette dernière méthode : l'absorption de H_2 par le composé intermétallique FeTi. Elle se fait selon la réaction :



Cet alliage a une structure simple : la maille élémentaire est cubique et comporte un atome de fer à chaque sommet du cube et un atome de titane au centre du cube.

1. Représenter cette maille.
2. Dans les composés intermétalliques FeTi, seuls les sites octaédriques formés par deux atomes de fer et quatre atomes de titane peuvent être occupés par des atomes d'hydrogène.
 - a) Représenter, à partir d'une maille cubique simple d'atomes de titane, les positions des atomes de fer et les sites octaédriques susceptibles d'accueillir les atomes d'hydrogène.
 - b) En déduire la formule stoechiométrique de l'hydrure contenant le maximum théorique d'atomes d'hydrogène.
4. En réalité, l'absorption maximale d'hydrogène correspond à l'hydrure de formule $FeTiH_{1,9}$. En admettant que la maille reste encore cubique, calculer la capacité volumique d'absorption d'hydrogène par FeTi (en kg d'hydrogène par m^3 d'hydrure obtenu).

On donne : en g.mol⁻¹ H : 1,008 ; Fe : 55,84 ; Ti : 47,90. Le paramètre de la maille $FeTiH_{1,9}$ vaut $a = 298$ pm.

11.1

Bonnes réponses : **a.** ; **b.** et **c.**

d. La nature du cristal est déterminée par la connaissance du réseau et du motif.

e. La maille (comme le réseau d'ailleurs) est un support géométrique, il faut donc préciser le motif pour avoir toutes les informations.

11.2

Bonnes réponses : **a.** ; **c.** ; **d.** ; **e.**

e. Pas nécessairement.

11.3

Bonnes réponses : **a.** ; **b.** ; **c.**

11.4

Bonnes réponses : **b.** ; **c.**

11.5

Bonnes réponses : **b.** ; **c.** ; **e.**

11.6

Bonnes réponses : **a.** ; **c.** ; **e.**

11.7

Bonnes réponses : **b.**, **c.** et **d.**

c. À condition que les sites interstitiels ne soient pas occupés !

e. Au contraire, c'est justement le fait que les anions et les cations soient tangents qui permet de définir les rayons des deux ions.

11.8

Il faut consulter avec profit le paragraphe 11.3.3 dont nous utiliserons les figures et les notations. La masse volumique est donnée par le rapport de la masse des atomes de la maille conventionnelle sur le volume de la maille. Dans l'arrangement cfc, il y a 4 atomes métalliques par maille, la masse de ceux-ci est : $\frac{4M}{N_A}$ la masse volumique s'exprime comme :

$$\rho = \frac{4M}{N_A \cdot a^3}$$

comme on a $4r = a\sqrt{2}$ dans l'arrangement cfc :

$$\rho = \frac{M\sqrt{2}}{8N_A r^3}$$

11.9

Il faut consulter avec profit le paragraphe 11.3.4 dont nous utiliserons les figures et les notations. Dans l'arrangement hc, il y a 6 atomes dans le prisme droit à base hexagonal. Le volume de celui-ci vaut :

$$V = \frac{3}{2}\sqrt{3}a^2c$$

On peut donc calculer la masse volumique :

$$\rho = \frac{6M}{N_A \cdot V} = \frac{4M}{N_A \sqrt{3}a^2c} = \frac{4M}{N_A a^3 \sqrt{8}}$$

Comme $a = 2r$:

$$\rho = \frac{M}{2\sqrt{8}N_A r^3}$$

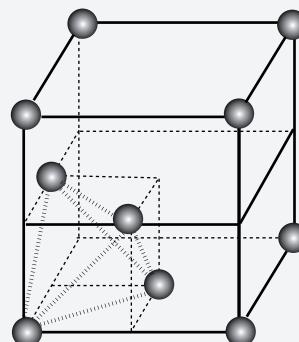
11.10

Il faut consulter avec profit le paragraphe 11.3.5 duquel nous utiliserons les figures et les notations. La maille étant double, la population vaut 2. Les atomes sont tangents sur la grande diagonale du cube si bien que : $4r = a\sqrt{3}$. La masse volumique vaut :

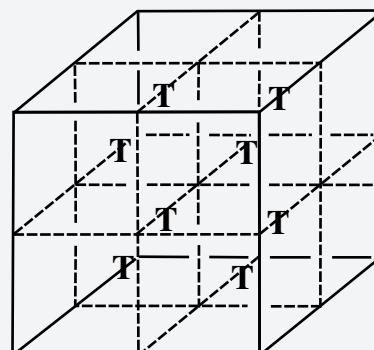
$$\rho = \frac{2M}{N_A a^3} = \frac{6M\sqrt{3}}{N_A 4^3 r^3} = \frac{3M\sqrt{3}}{N_A 32r^3}$$

11.11

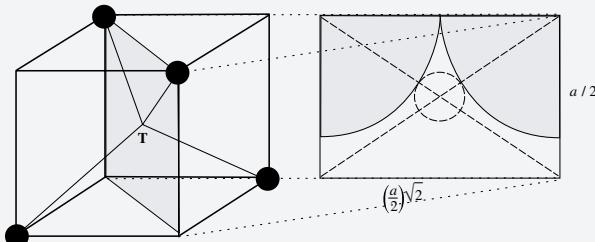
1. Les sites tétraédriques notés T correspondent au volume disponible entre quatre atomes dont les centres forment un tétraèdre. On peut schématiser par exemple un tétraèdre :



Il y a en fait une cavité tétraédrique au centre de chaque petit cube d'arête ($\frac{a}{2}$) et dont le volume correspond au huitième du volume de la maille. Dans une maille cfc, il y a donc 8 sites tétraédriques qui sont les centres des 8 cubes d'arête ($\frac{a}{2}$) contenus dans la maille :



2. Considérons la reproduction du petit cube d'arête ($\frac{a}{2}$) situé en avant et en bas à gauche de la maille cfc. Il s'agit de calculer le rayon d'habitabilité R_T du site tétraédrique. On effectue une projection d'un plan diagonal de ce petit cube en faisant apparaître les atomes tangents :



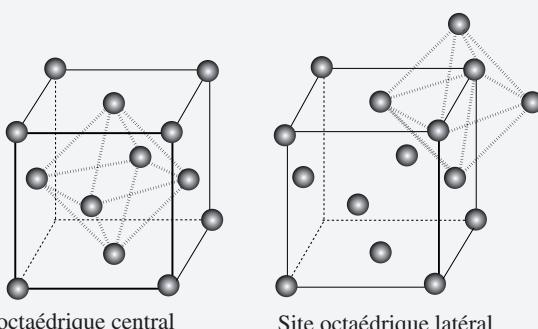
La diagonale du rectangle obtenu en projection est égal à deux fois la somme du rayon d'habitabilité R_T et du rayon atomique r , on peut écrire pour le triangle rectangle, le théorème de Pythagore :

$$(2R_T + 2r)^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2$$

et comme $4r = a\sqrt{2}$, on trouve :

$$R_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r \approx 0,225r$$

3. Les sites octaédriques notés O correspondent au volume disponible entre six atomes dont les centres forment un octaèdre. On peut schématiser les octaèdres de la façon suivante :



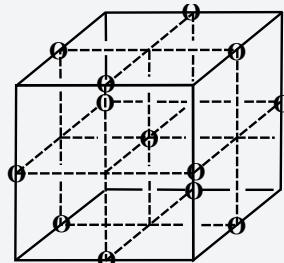
Site octaédrique central

Site octaédrique latéral

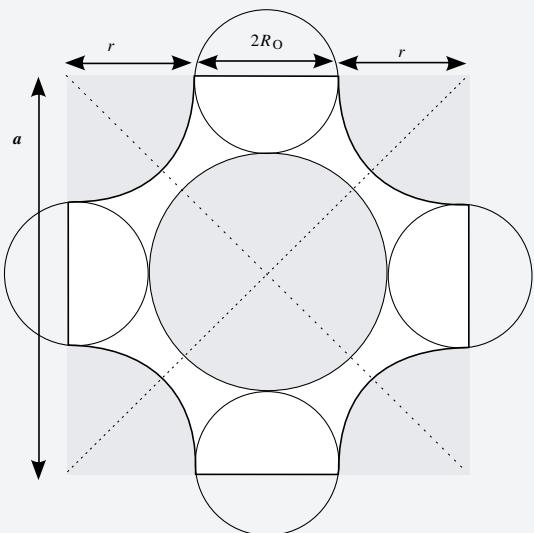
Procémons au dénombrement de ces sites dans la maille cfc :

- 1 site octaédrique présent en entier au centre de la maille ;
- 12 sites octaédriques présents pour un quart dans la maille (partagés entre quatre mailles) au niveau de chaque arête du cube, qui comptent effectivement pour $\frac{12}{4} = 3$ sites O.

Dans une maille cfc, il y a donc 4 sites octaédriques qui sont le centre de la maille et le milieu de chaque arête :



4. La taille d'un site octaédrique est caractérisée par le rayon d'habitabilité, c'est-à-dire le rayon maximal R_O de l'atome qu'il est possible de placer au centre de la cavité octaédrique. Considérons une face de la maille :



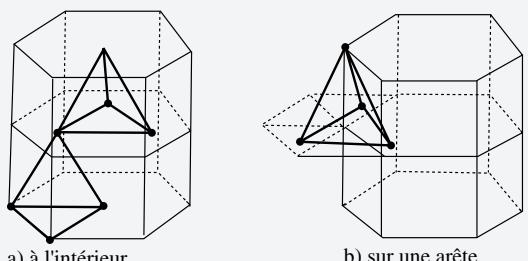
Les sites octaédriques sont centrés sur les milieux des arêtes de longueur a . On a donc : $a = 2r + 2R_O$ et on a montré dans le cours que : $4r = a\sqrt{2}$. On trouve donc :

$$R_O = \left(\sqrt{2} - 1\right)r \approx 0,414r$$

11.12

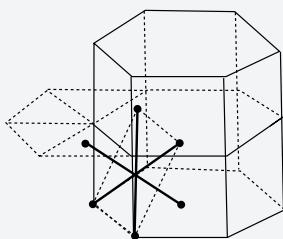
1. Les sites tétraédriques notés T correspondent au volume disponible entre quatre atomes dont les centres forment un tétraèdre. On peut schématiser par exemple un tétraèdre :

Site (T) dans la maille hc



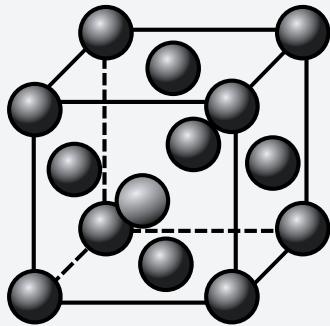
- 2.** Les sites octaédriques notés O correspondent au volume disponible entre six atomes dont les centres forment un octaèdre. On peut schématiser un octaèdre de la façon suivante :

Site (O) dans la maille hc



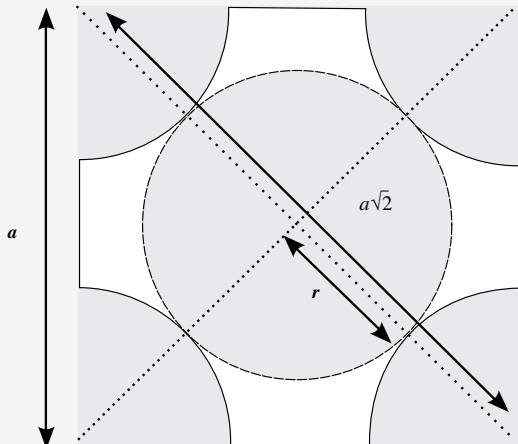
11.13

- 1.** La structure de la maille conventionnelle est celle du paragraphe 11.3.3



- 2.** 6 atomes présents pour moitié (partagés entre deux mailles) dans la maille au niveau des faces du cube, qui comptent effectivement pour $\frac{6}{2} = 3$ atomes dans la maille et 8 atomes présents pour un huitième (partagés entre huit mailles) dans la maille au niveau des sommets, qui comptent effectivement pour $\frac{8}{8} = 1$ atome dans la maille permettent d'affirmer que la population de la maille conventionnelle cfc du cuivre est donc de 4 atomes de cuivre par maille.

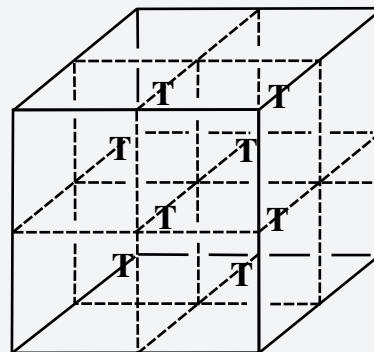
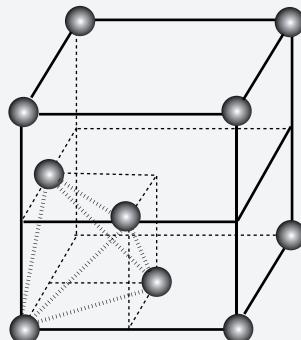
- 3.** Une face du cube est représentée sur la figure suivante :



On voit que $4r = a\sqrt{2}$ et donc $r = 128$ pm.

- 4.** On utilise le cuivre comme conducteur métallique principalement.

- 5.** Les sites tétraédriques sont les centres des huit petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$ formant la maille conventionnelle comme l'illustrent les schémas suivant :



Il y a 8 sites tétraédriques par maille.

- 6.** Le calcul du rayon d'habitabilité de ces sites est détaillé dans l'exercice 11.11. Numériquement, on trouve $r \approx 29$ pm.

11.14

- 1.** Dans l'arrangement cubique centré (voir 11.3.5), il y a 2 atomes par maille conventionnelle et l'expression de la masse volumique est donnée par :

$$\rho_\alpha = \frac{\text{masse des atomes de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

$$\rho_\alpha = \frac{2.M_{Fe}}{N_A a^3} \approx 7,85 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 7,85 \text{ g.cm}^{-3}$$

- 2.** Dans l'arrangement cubique à faces centrées (voir 11.3.3), il y a 4 atomes par maille conventionnelle et l'expression de la masse volumique est donnée par :

$$\rho_\gamma = \frac{\text{masse des atomes de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

$$\rho_\gamma = \frac{2.M_{Fe}}{N_A a^3} \approx 8,88 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 8,88 \text{ g.cm}^{-3}$$

11.15



1. Les ions I^- forment une structure cfc et les ions Ag^+ occupent la moitié des sites tétraédriques par base alternée (voir 11.4.5).

2. Sur la diagonale d'une face, on a :

$$4r_{\text{I}^-} = a\sqrt{2} \text{ donc } r_{\text{I}^-} \approx 230 \text{ pm}$$

Sur le quart d'une grande diagonale, on a :

$$r_{\text{I}^-} + r_{\text{Td}} = a\frac{\sqrt{3}}{4}$$

$$\text{si bien que, } r_{\text{Td}} = a\frac{\sqrt{3}}{4} - a\frac{\sqrt{2}}{4} \approx 51,6 \text{ pm}$$

3. On compte 4 ions I^- (voir 11.4.5) et 4 ions Ag^+ par maille conventionnelle, on a donc 4 unités AgI par maille. La coordination vaut évidemment 4 pour chacun des ions.

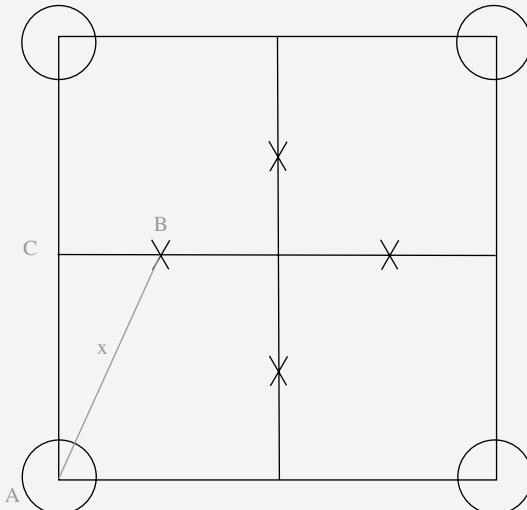
4. on a :

$$\rho = \frac{4M_{\text{Ag}^+} + 4M_{\text{I}^-}}{N_A a^3} \approx 5,7 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

en assimilant bien entendu la masse des ions à la masse des atomes correspondants.



1. La figure suivante répond à la question posée :



2. Il suffit d'appliquer le théorème de Pythagore au triangle rectangle ABC :

$$x^2 = \left(\frac{a}{4}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2$$

On trouve alors :

$$x = r_{\text{I}^-} + r_{\text{Td}} \approx 282 \text{ pm}$$

La relation qui lie le rayon des ions I^- au paramètre de la maille est :

$$4r_{\text{I}^-} = a\sqrt{3}$$

permet de trouver que $r_{\text{I}^-} \approx 219 \text{ pm}$ et donc, finalement $r_{\text{Td}} \approx 64 \text{ pm}$.

3. Il y a 2 ions I^- par maille (voir 11.3.5). Pour respecter l'électroneutralité, il faut donc aussi 2 ions Ag^+ pour avoir 2 unités AgI par maille.

On a également 4 sites tétraédriques par faces, soit, 24 sites en tout mais communs à deux faces à chaque fois. Le nombre total de sites tétraédriques vaut donc 12. Seuls deux sites sont occupés par les 2 ions Ag^+ : le taux d'occupation vaut donc $\frac{1}{6}$.

$$4. d_{\text{AgI}} = r_{\text{I}^-} + r_{\text{Td}} \approx 283 \text{ pm.}$$

11.16

1. On trouve un atome de fer à chaque coin du cube et un au centre : il s'agit d'un arrangement cubique centré (cc, voir § 11.3.5). La coordination vaut 8 et la compacité a été calculée dans le cours. Les atomes sont tangents sur la diagonale de la maille cubique. Donc il y a l'équivalent de 4 rayons atomiques r sur la diagonale du cube. On peut montrer sans difficulté que la diagonale d'un cube de côté a vaut $a\sqrt{3}$, si bien que l'on a : $4r = a\sqrt{3}$.

La compacité est donnée par :

$$C = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$$

La compacité est inférieure à celle d'un arrangement compact cfc ou hc (0,74), mais néanmoins relativement élevée. L'arrangement cc est dit pseudo-compat.

2. La relation $4r = a\sqrt{3}$ permet de calculer $a \approx 289 \text{ pm}$. La masse volumique est donnée par :

$$\rho = \frac{2M_{\text{Fe}}}{N_A a^3} \approx 7,7 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

3. Les points C et D correspondent à des sites octaédriques mais d_1 et d_2 sont différentes donc les sites ne sont pas des octaèdres réguliers. En effet, $d_1 = \frac{a}{2}$ et $d_2 = \frac{a\sqrt{2}}{2}$. Il y en a $\frac{6}{2} + \frac{12}{4} = 6$.

Le point E correspond à un site tétraédrique régulier puisque les distances AE_1 et EB_1 sont égales ($AE_1 = \frac{a\sqrt{5}}{4}$). Il y a 4 sites par faces et il y a 6 faces mais communes à 2 mailles. Nous avons donc 12 sites tétraédriques par maille.

4. Les réponses à la question sont :

a) Nous avons donc la formule Fe_2C_6 ou plus simplement FeC_3 .

b) Sur une face du cube on a $r_{\text{Fe}} + r_{\text{C}} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$, au milieu de chaque arête on a $r_{\text{Fe}} + r_{\text{C}} = \frac{a}{2}$. Cette dernière relation est plus contraignante donc c'est elle qui sert à déterminer $r_{\text{C}} \approx 19 \text{ pm}$. Le calcul de la compacité donne :

$$\text{compacité} = \frac{\frac{2}{3}\pi r_{\text{Fe}}^3 + 6\frac{4}{3}\pi r_{\text{C}}^3}{a^3} = \frac{8\pi(r_{\text{Fe}}^3 + r_{\text{C}}^3)}{3a^3} \approx 0,70$$

11.17

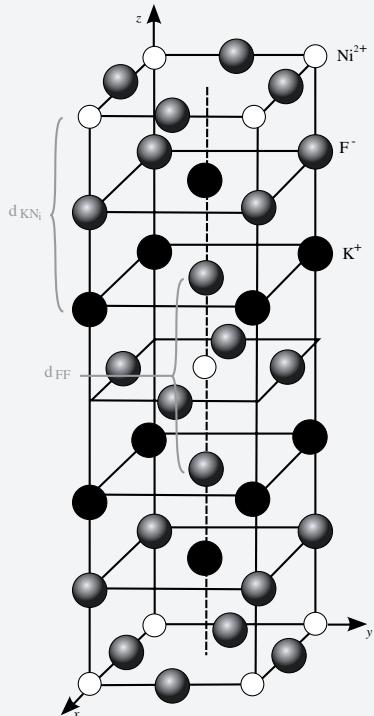
1. Le décompte figure ci-dessous :

- Pour le potassium : $2 + (8 \times \frac{1}{4}) = 4$;
- Pour le nickel (Ni^{2+}) : $1 + (8 \times \frac{1}{8}) = 2$;
- Pour le fluorure (F^-) : $2 + (4 \times \frac{1}{2}) + (16 \times \frac{1}{4}) = 8$.

Il faut bien entendu respecter l'électroneutralité.

2. On trouve la formule suivante, au vu des résultats de la question précédente : $\text{K}_4\text{Ni}_2\text{F}_8$, ou plus simplement : K_2NiF_4 . Il y a donc 2 unités K_2NiF_4 par maille.

3. Voici les calculs des distances de la figure suivante :



a) $d_{\text{KNi}} = r_{\text{Ni}^{2+}} + 2r_{\text{F}^-} + r_{\text{K}^+} = 474 \text{ pm}$ et

$d_{\text{FF}} = 2r_{\text{F}^-} + 2r_{\text{Ni}^{2+}} = 410 \text{ pm}$

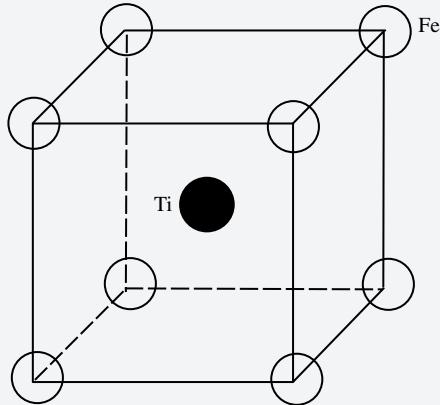
b) $c = 2d_{\text{KNi}} + d_{\text{FF}} = 1358 \text{ pm}$

4. $a = b = 2r_{\text{F}^-} + 2r_{\text{Ni}^{2+}} = 410 \text{ pm}$

$$5. \rho = \frac{4M_{\text{K}} + 8M_{\text{F}} + 2M_{\text{Ni}}}{N_A a^2 c}$$

11.18

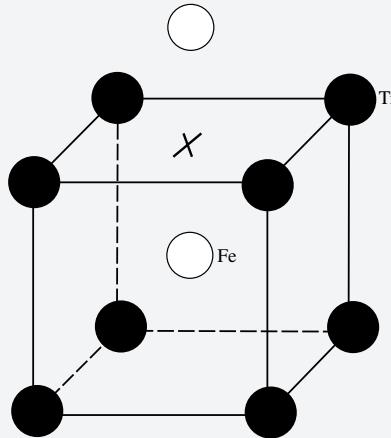
1. La maille conventionnelle est représentée sur le schéma suivant :



On voit que l'on a 2 arrangements cubiques simples décalés d'une demi-grande diagonale

2. Les réponses détaillées figures ci-dessous :

a) Le schéma suivant, répond clairement à la question :



b) Au centre de chaque face (il y a 6 faces) se trouve un site octaédrique, mais il ne compte que pour moitié. On a donc $\frac{6}{2}$, soit 3 sites octaédriques. La formule stoechiométrique contenant le maximum d'atomes d'hydrogène s'écrit : FeTiH_3 .

3. La masse des atomes d'hydrogène se trouvant dans la maille conventionnelle de l'alliage est : $m_{\text{H}} = \frac{1,9M_{\text{H}}}{N_A} = 3,2 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.

Le volume de la maille valant $a^3 = 2,6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$, la capacité de stockage est donnée par le quotient des deux grandeurs précédentes :

$$\text{capacité} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ g.m}^{-3}, \text{ c'est-à-dire } 1,2 \cdot 10^2 \text{ kg.m}^{-3}.$$

Pour une réaction de chimie organique comme pour les autres types de réactions chimiques (oxydoréduction...), le mécanisme réactionnel est un modèle de déroulement de la réaction à l'échelle des molécules.

Il s'agit de préciser les modalités d'écriture, et donc *a fortiori* de lecture d'un mécanisme réactionnel en chimie organique.

1. Introduction

Le mécanisme réactionnel associé à une réaction chimique spécifie le déroulement de cette réaction à l'échelle des molécules en précisant les **actes élémentaires** successifs qui le composent.

► **Un mécanisme réactionnel est proposé à partir d'observations expérimentales dont il doit rendre compte.**

Pour l'essentiel :

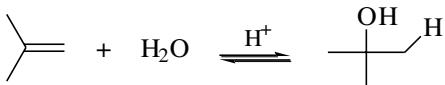
- observations liées au bilan de matière (proportions des réactifs et des produits, formation de sous-produits) ;
- observations liées à la sélectivité de la réaction : chimiosélectivité, régiosélectivité, stéréosélectivité, stéréospécificité ;
- observations liées à la cinétique de la réaction : loi de vitesse, intervention de catalyseurs, mise en évidence de certains intermédiaires de réaction ;

► **On distingue un mécanisme réactionnel d'un schéma réactionnel.**

Un mécanisme réactionnel rend compte de toutes les observations expérimentales tandis qu'un schéma réactionnel peut faire apparaître certaines simplifications. Le mécanisme réactionnel peut par exemple varier sous l'effet des conditions initiales (concentrations en réactifs, etc.), ce dont s'affranchit un schéma réactionnel.

2. L'écriture du mécanisme réactionnel

Considérons l'exemple suivant :

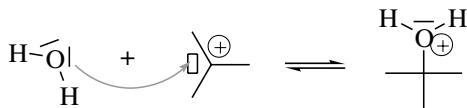


On propose un mécanisme en trois actes élémentaires :

- addition électrophile :

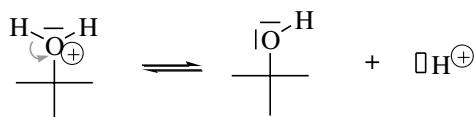


- addition nucléophile :





- déprotonation :



► **Un acte élémentaire fait apparaître la conservation de la matière et de la charge.**

Par exemple, il ne faut pas oublier de noter un produit secondaire ou une charge formelle sur une espèce.

► **Les déplacements d'électrons sont figurés par des flèches.**

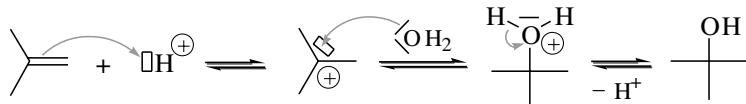
► **Les doublets d'électrons qui se déplacent sont visibles sur les représentations des réactifs et des produits.**

► **À quelle condition un acte élémentaire est-il renversable ?**

Un acte élémentaire est renversable si l'acte élémentaire peut se produire dans le sens inverse avec une forte probabilité. En particulier, si la réaction globale est renversable et conduit à un équilibre chimique, alors tous les actes élémentaires sont renversables.

► **Une écriture moins rigoureuse à éviter...**

Il est possible d'enchaîner les actes élémentaires sous la forme d'une présentation nettement moins élégante :



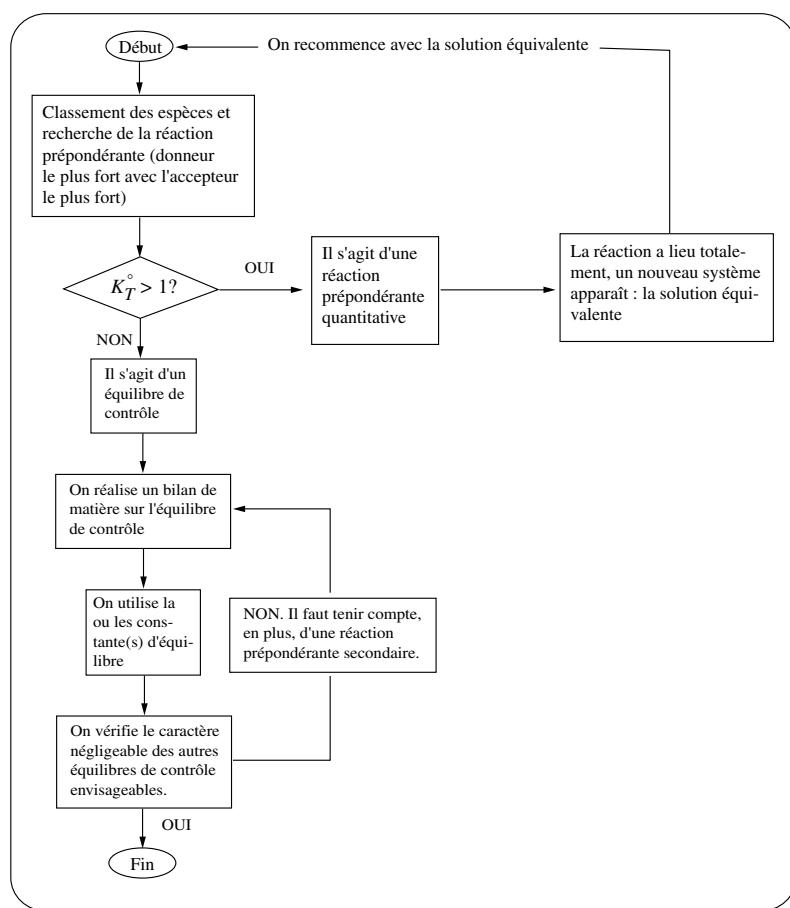
Toutes les règles précédentes ne sont pas respectées. Néanmoins, faire figurer les flèches de déplacement d'électrons est indispensable.

Pour des raisons de clarté, le choix est fait d'une écriture rigoureuse des actes élémentaires dans cet ouvrage, même si cela prend plus de place.

Nous allons détailler une méthode simple pour décrire l'état d'équilibre d'un système à partir de la connaissance son état initial de proche en proche, étape par étape.

1. Repérer la particule échangée selon les situations à traiter (proton, anion, cation, électron)
2. Classer les couples donneur/accepteur par aptitude à échanger cette particule en utilisant des grandeurs thermodynamiques selon le problème à traiter (pK_a , pK_d , pK_s , E°)
3. Faire réagir les donneurs les plus forts avec les accepteurs les plus forts pour aboutir à une solution équivalente
4. Faire le bilan des nouvelles espèces présentes et des espèces ayant disparues et retourner au point 2. jusqu'à ce que les réactions possibles aient une constante l'équilibre inférieure à l'unité : on a alors affaire à une(des) réaction(s) appelée(s) équilibre(s) de contrôle
5. On choisit l'équilibre de contrôle qui a la plus grande constante d'équilibre et on effectue un bilan de matière qui permettra de contrôler *a posteriori* le caractère négligeable des éventuels autres équilibres de contrôle
6. Si ce caractère négligeable est démontré, le problème est terminé. Si ce n'est pas le cas, on traite l'équilibre de contrôle précédemment choisi concomitamment avec un deuxième équilibre de contrôle
7. Généralement le problème est alors résolu

Cette méthode est utilisée et largement illustrée dans les exercices des chapitres 14 à 17. L'organigramme suivant résume la méthode à suivre :



Cette fiche propose quelques conseils pour bien aborder la quantité de travail qui vous sera demandée cette année. Évidemment, ce sont des conseils généraux, et il vous faudra adapter quelque peu ces conseils à votre profil.

1. L'état d'esprit des classes préparatoires

► Du travail à volonté

Un avantage essentiel de l'enseignement dispensé en classe préparatoire est que la quantité de travail demandée est telle que chaque élève, quel que soit son niveau, peut **travailler au maximum de ses capacités**.

► Voir trop de travail

Le rythme des cours est élevé et, pour chaque matière, il vous est demandé une quantité de travail importante. Souvent, vos notes seront inférieures à celles que vous aviez dans le secondaire. Néanmoins, bien plus que les résultats, c'est l'effort au travail qui est important.

Un élève qui travaille beaucoup malgré ses difficultés est plus méritant qu'un élève qui se repose sur ses acquis et ne fournit aucun effort.

► Mais la récompense au bout

Les classes préparatoires sont la voie principale d'accès aux Grandes Écoles, notamment pour devenir ingénieur. C'est donc pour vous un bon moyen de vous trouver une place confortable dans la société.

La classe préparatoire vise la préparation des concours, mais n'oubliez pas que votre objectif est de **choisir une école**, puis un **métier**. Ainsi prenez le temps de vous renseigner avant les concours sur les formations et les débouchés de chacune des écoles auxquelles vous pouvez prétendre.

► Un sacrifice ?

Pour la plupart d'entre vous, le cursus de classe préparatoire représente un sacrifice : deux voire trois années pendant lesquelles vous acceptez de mettre de côté temporairement certaines activités pour passer plus de temps à la préparation des concours.

Mais le jeu en vaut la chandelle, car une fois entré dans une école, vous avez l'assurance d'en sortir avec le fameux diplôme.

2. Trouver sa méthode de travail

► Du travail mais pas trop

Il s'agit de trouver un juste équilibre entre les phases de travail (intenses de préférence...), et les phases de repos et de détente, ces dernières étant aussi indispensables que le sont les premières, mais évidemment en moindre quantité...

► De bonnes conditions de travail

Afin d'être le plus efficace possible, sachez vous résERVER un espace de travail adéquat, que ce soit chez vous ou dans votre famille. Il s'agit ainsi de travailler au calme pour une concentration et une efficacité optimales.

➤ **Prendre soin de sa santé**

Les phases de repos doivent vraiment vous déconnecter du travail, afin de vous reposer l'esprit.

La classe préparatoire demande un effort important, que vous serez plus à même de fournir si vous avez une hygiène de vie saine, notamment une alimentation équilibrée et un sommeil suffisant. Vous pouvez aussi conserver une activité physique régulière et modérée pour garder la forme.

➤ **Gérer le travail demandé**

L'ensemble des professeurs vous en demandera beaucoup, chacun ayant une fâcheuse tendance à considérer que vous ne travaillez que pour lui... Mais ce travail est demandé en avance.

À vous de vous organiser pour travailler toutes les matières régulièrement.

En effet, on assimile beaucoup mieux les connaissances à passer un peu de temps sur plusieurs matières chaque soir, que de passer la soirée à rattraper le retard d'une seule.

1. La présentation

Lors de la rédaction à partir d'un sujet, il est indispensable de reporter la numérotation des questions. La numérotation des feuilles est aussi appréciable afin de permettre au correcteur de s'y retrouver plus facilement dans la copie.

L'encadrement des résultats vous permet de pouvoir retrouver et utiliser rapidement des résultats établis précédemment. Et cela facilite aussi la lecture du correcteur.

Ayez le souci de soigner votre écriture : il est toujours possible de faire des efforts pour rendre son écriture plus lisible, si cela est nécessaire. Imaginez les correcteurs des concours enchaînant les copies s'ils doivent déchiffrer la vôtre...

Même si votre attention est accaparée par la réflexion scientifique lors d'un devoir, il faut évidemment limiter le nombre de fautes d'orthographe et de grammaire.

2. La rédaction scientifique

En chimie, comme dans toute matière scientifique, il faut citer les noms des lois et principes utilisés au cours d'un raisonnement. Exemple : « La règle de Hund nous permet d'affirmer que cette configuration électronique est la plus stable. »

Si des notations sont introduites dans l'énoncé, vous devez les respecter. Elles sont généralement assez intuitives. Par exemple, si un volume est donné dans l'énoncé avec la notation V_0 , il faut ensuite écrire V_0 , et non pas V pour désigner ce volume dans la rédaction.

Il s'agit aussi de définir clairement les notations supplémentaires que vous introduisez. Par exemple, en chimie organique, n'utilisez pas la notation R pour un groupement, sans l'avoir définie préalablement.

3. Écrire un résultat numérique

Tout résultat numérique doit être accompagné de l'unité correspondante. **S'il n'y a pas l'unité, le résultat est faux.** Exemple : une distance $d = 3$ ne peut pas être juste car l'unité n'est pas précisée et il peut s'agir par exemple de 3 mètres comme de 3 kilomètres... La précision fait appel à la notion de **chiffres significatifs** : ce sont, pour un nombre décimal, les chiffres – zéros compris – relevés vers la droite à partir du premier chiffre non nul. Il est important de considérer le nombre de chiffres significatifs d'un résultat.

Exemple :

Nombres	3 700	00072	0,030	$8,20 \cdot 10^3$	$0,04 \cdot 10^{-5}$
Nb chiffres significatifs	4	2	2	3	1

Le nombre de chiffres significatifs a une importance dans un résultat numérique car il indique la précision avec laquelle le résultat est donné.

Par exemple, une masse $m = 1,0$ kg est donnée avec une précision de 0,1 kg, alors qu'une masse $m = 1,00$ kg est connue avec une précision de 0,01 kg.

Par conséquent, un résultat trop précis est faux, car ses derniers chiffres ne sont pas significatifs. Le résultat doit être arrondi avec le bon nombre de chiffres significatifs, sachant que le résultat d'un calcul numérique ne peut pas être plus précis que la moins précise des données.

Exemple :

$$\frac{1033}{3,0} = 3,4 \cdot 10^2 \text{ au lieu de } \frac{1033}{3,0} = 344,333$$

$$1,1 + 0,065 = 1,2 \text{ au lieu de } 1,1 + 0,065 = 1,165$$

On peut faire remarquer que l'utilisation de la notation scientifique pour l'écriture des nombres permet de faire apparaître aisément le nombre de chiffres significatifs.

La notion de chiffres significatifs est essentielle pour un travail expérimental, car la précision de la mesure détermine la précision du résultat.

Néanmoins, il est préférable d'avoir cette préoccupation dans les exercices aussi, même s'ils sont parfois idéalisés. N'oublions pas que la chimie est une science expérimentale... !

La reconnaissance officielle et la dénomination des éléments 113 à 118 n'est pas encore effectuée.

7 Actinides

Index

A

absorbance, 64
acide,
 ampholyte, 120
 faible, 119
 force d'un, 123
 fort, 118
acte élémentaire, 84
activité, 121
affinité électronique, 251
Allred et Rochow, 16
amorçage, 97
ampholyte, 137
approximation
 de l'étape cinétiquement déterminante, 93
 des états quasi stationnaires, 94
Arrhenius (loi expérimentale d'), 50
 (paramètre d'), 51
avancement, 45
volumique, 45

B

base, 118, 119, 123
 faible, 123
 forte, 119
Beer-Lambert, 64
bilan,
 principal, 98
 secondaire, 98
bloc *d*, 14
 p, 14
 s, 14
blocage cinétique, 43
Bodenstein, 94
boucle de propagation, 97

C

carbanion(s), 92
carbocation(s), 92
case quantique, 3
catalyse, 53
catalyseur, 48, 53, 92
cellule conductimétrique, 64

centres actifs, 92
charge formelle, 27
chemin réactionnel, 87
cinétique, 43
coefficient d'absorption molaire, 64
colonnes, 14
compacité, 275
complexe, 156, 163
 amphotère, 163
complexé activé, 88
condition d'existence, 185
conductimétrie, 64
conductivité, 64
constante, 63, 122, 213
 d'acidité, 122, 127
 d'équilibre, 213
 de dissociation, 158
 de formation, 158
 de vitesse apparente, 63
 détermination d'une, 127
 de vitesse, 49
 globale de formation, 157
 successive, 158
constituant physico-chimique, 231
coordinence, 274
coordonnée réactionnelle, 88
couple
 acido-basique, 119
 L/H₂O, 161
covalente, 24
cristal
 covalent, 287
 métallique, 272
 parfait, 270
cristaux ioniques, 281
cycle thermodynamique, 252

D

dégénéré (niveau d'énergie), 5
dégénérence de l'ordre, 62
délocalisation, 31
diagramme
 d'existence, 186
 de distribution, 126, 160

INDEX

de prédominance, 125, 159
diamant, 287
dismutation, 209
dosage, 141
par précipitation, 190
rédox, 217
dosage acido-basique, 141
doublets
liants, 25
non liants, 25

E

eau (autoprotolyse de l'), 122
échange électronique, 205
des équations rédox, 207
effet
d'ion commun, 189
nivellant du solvant, 124
électrode standard à hydrogène (ESH), 211
électron
apparié, 4
célibataire, 4
de cœur, 5
de valence, 5
électronégativité, 16
élémentaire, 271
éléments de transition, 14
endoénergétique, 89
énergie
d'activation, 50, 88, 89
d'attachement électronique, 16
d'ionisation, 251
de liaison, 251
de première ionisation, 15
interne, 232
molaire, 251
potentielle, 88, 89
enthalpie, 233
standard, 249, 251
d'attachement électronique, 251
d'ionisation, 251
de changement d'état, 251
de dissociation, 251
de formation, 249
équilibrage, 207
des demi-équations, 207
équilibre
de contrôle (EC), 128
thermodynamique, 231
espèces radicalaires, 85
étape
cinétiquement déterminante, 93
cinétiquement limitante, 93
état

de référence d'un élément, 247
de Rydberg, 2
de transition, 88, 92
excité, 2
fondamental, 2
standard, 247
standard d'un constituant, 234
exoénergétique, 89

F

facteur préexponentiel, 50, 89
familles, 14

G

gaz d'électrons, 272
glace, 290
grandeur
de formation, 249
de réaction, 237
standard, 234, 249
standard de réaction, 239
grandeur molaire
partielle, 235
standard, 235
graphène, 288
graphite, 288
Guldberg et Waage (relation de), 120

H

Hammond (postulat de), 90
Hess (loi de), 243
Hund, 5
hypervalence, 26

I

inhibiteur, 48
initiateur de radicaux, 98
initiation, 97
intermédiaire réactionnel, 92

K

Kirchhoff (lois de), 240

L

liaison
délocalisée(s), 26
hydrogène, 290
ionique, 281
localisée(s), 26
métallique, 272

ligand, 156, 157
transfert de, 157
ligne(s), 14
loi de vitesse, 48

M

maille, 270, 271, 272
élémentaire, 271
multiple, 271, 272
maillon de chaîne, 97
mécanisme
en chaîne, 97
en séquence fermée, 97
en séquence ouverte, 94
par stades, 94
réactionnel, 84, 91
médiامutation, 209
mésomérie, 30
molécularité, 85
molécule, 31
moment dipolaire, 31
monocristal, 270
motif, 270
Mulliken, 16

N

Nernst (relation de), 212
niveau d'énergie, 5
nœuds, 270
nombre d'oxydation (n. o), 206
nombre de masse, 1
nombre quantique, 2, 3
azimutal, 2
de spin, 3
magnétique, 3
principal, 2
secondaire, 2
numéro atomique, 1

O

ordre
à courte distance, 269
à grande distance, 269
apparent, 63
courant, 50
d'une réaction, 48
global, 49
initial, 50
partiel, 49
oxydant, 205
oxydation, 205

P

paramètre d'état, 231
particule échangée, 157
Pauli, 3
Pauling, 16
périodes, 14
pH, 215
(influence du), 215
pile électrochimique, 210
plan
A, 273
B, 273
C, 273
pOH, 123
population, 274
porteur de chaîne, 97
potentiel
d'électrode, 211
d'oxydoréduction, 211
standard, 214
précipité, 184
premiers voisins, 274
prisme droit, 277
à base hexagonale, 277
à base losange, 277
processus élémentaire, 84
produit de solubilité (Ks), 185
profil
énergétique, 87, 91
réactionnel, 87, 91
propagation, 97
pseudo-compact, 281

Q

quotient de réaction, 122

R

radicaux, 85, 92
réaction
d'ordre 0, 55
d'ordre 1, 53
d'ordre 2, 54
de formation, 248
exothermique, endothermique ou athermique, 244
inverses (ou opposées), 56
parallèle, 57
prépondérante, 128
principale, 128
quantitatives, 128
secondaire, 128
successive, 58
réducteur, 205
réduction, 205

INDEX

règle

- de l'octet, 25
- du duet, 25
- réseau, 270
- rupture, 97

S

simple, 271

sites octaédriques, 283

ternaires, 273

tétraédriques, 285

solides

cristallins, 269

polycristallins, 270

solubilité, 186

solution équivalente (SE), 128

spectrophotométrie d'absorption UV-visible, 64

structure, 272, 276, 280, 283

cubique à faces centrées (cfc), 272

cubique centrée (cc), 280

hexagonale compacte (hc), 276

type NaCl, 283

structure cristalline

de type CaF₂, 286

de type CsCl, 282

type ZnS, 285

système chimique, 231

T

température de flamme, 245

temps de demi réaction, 54

terminaison, 97

théorie de la liaison covalente délocalisée, 30

titrage complexométrique, 168

transfert de centre actif, 98

transformation, 232

transmittance, 64

trempe, 65

V

Van der Waals, 290

Van't Hoff (loi de), 86

vitesse

d'une réaction chimique, 45

de disparition, 44