

Richard MAUDUIT  
Éric WENNER

BTS

# Chimie générale

en 30 fiches

comprendre  
et apprendre  
facilement

DUNOD

# **Chimie générale en 30 fiches**

# Consultez nos parutions sur [dunod.com](http://dunod.com)

Dunod Éditeur, édition de livres, Microsoft Press, ETSF, Ediscience, InterEditions
Dunod Éditeur, édition de livres, Microsoft Press, ETSF...

Recherche
Collection
Index thématique

Ediscience  
**ETSF**  
 InterEditions  
 Microsoft Press

Société - Rang Stud  
 Page 4/6

Accueil
Contacts

Sciences et Techniques
Informatique
Gestion et Management
Sciences Humaines

Acheter
Mon panier

**Interviews**  

Réinventer les RH : urgence !  
Gilles Verrier

Ramassez 2008 : esigez la nouvelle formule !  
Thierry de Montbrail

→ toutes les interviews

Club Enseignants

→ inscrivez-vous!

Événements

Découvrez le site de la collection *Profession dirigeant*

En librairie ça va si

Développement personnel et coaching : découvrez le NOUVEAU SITE

[interedition.com](http://interedition.com)

la librairie

NOUVEAUTES
NOUVEAUTES
NOUVEAUTES
NOUVEAUTES

**Bacchus 2008**  
En dix stratégies et pratiques dans 100 questions  
Jean-François Gaudere, Hervé Hanlin, François de-launay, Etienne Montclair

**Profession dirigeant**  
Les 100 questions de la gestion  
Gérard Roth, Michal Kutnyk

**PYTHON**  
Python, l'art de la programmation  
Tarek Ziade

**LEO**  
L'entraînement en psychologie du sport  
Yvan Faquet, Pascal Lecomte, Elisabeth Rossier, Stéphane Rusinek

**LES BIBLIOTHEQUES DES METIERS**  

- Bibliothèque du DSI
- Gestion industrielle
- Métiers de la vigne et du vin
- Marketing et Communication
- Directeur d'établissement social et médico-social
- Toutes les bibliothèques

**LES NEWSLETTERS**  

- Action sociale
- Psychologie
- Développement personnel et Bien-être
- Entreprise
- Expertise comptable
- Informatique et NTIC
- Industrie
- Toutes les newsletters

bibliothèques des métiers
newsletter
Microsoft Press
ediscience.net
expert-sup.com

**Richard MAUDUIT**  
**Éric WENNER**

# **Chimie générale en 30 fiches**

DUNOD

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<sup>er</sup> 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, 2008  
ISBN 978-2-10-053948-2

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2<sup>o</sup> et 3<sup>o</sup> 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

## Partie 1 : Atomistique

Fiche 1	Structure de l'atome	8
Fiche 2	Niveaux d'énergie	12
Fiche 3	Liaison covalente	16
Fiche 4	Les cristaux	20

## Partie 2 : Grandeurs chimiques et réaction

Fiche 5	Réaction chimique	24
---------	-------------------	----

## Partie 3 : Thermodynamique chimique

Fiche 6	Enthalpie standard	30
Fiche 7	Enthalpie libre standard	34
Fiche 8	Combustion	40

## Partie 4 : Équilibres chimiques

Fiche 9	Équilibres chimiques	44
Fiche 10	Déplacement des équilibres chimiques	50

## Partie 5 : Généralités sur le dosage d'une espèce chimique

Fiche 11	Généralités sur les dosages	56
----------	-----------------------------	----

## Partie 6 : Acides et bases

Fiche 12	Solution aqueuse ; pH	60
Fiche 13	Acides et bases	66
Fiche 14	Dosages acido-basiques	72

## Partie 7 : Oxydoréduction

Fiche 15	Introduction à l'oxydo-réduction	78
Fiche 16	Piles rédox	84
Fiche 17	Dosages rédox	92
Fiche 18	Diagrammes potentiel-pH	98
Fiche 19	Corrosion et protection	102

## Partie 8 : Composition et traitement des eaux

Fiche 20	Titres de l'eau	104
Fiche 21	Traitement des eaux	110

## Partie 9 : Solubilité et précipitation

Fiche 22	Dissolution et précipitation	114
Fiche 23	Dosages par précipitation	118

## Partie 10 : Conductimétrie

Fiche 24	Conductimétrie	124
Fiche 25	Conductimétrie appliquée aux dosages	128

## Partie 11 : Complexation

Fiche 26	Complexes	134
----------	-----------	-----

## Partie 12 : Cinétique chimique

Fiche 27	Cinétique chimique	140
Fiche 28	Lois cinétiques	146
Fiche 29	Mécanismes réactionnels	152
Fiche 30	Catalyse	156

# Tableau de la classification périodique des éléments

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
COLOWNE →	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	IB	II B	IIIA	IIIA	IIIA	IVA	VA	VA	VIA	VIA	
GROUPE →																			
PÉRIODE ↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 <b>H</b> Hydrogène 1,008																	2 <b>He</b> Hélium 4,003	
2	3 <b>Li</b> Lithium 6,94	4 <b>Be</b> Béryllium 9,01																10 <b>F</b> Fluor 19,00	10 <b>Ne</b> Néon 20,18
3	11 <b>Na</b> Sodium 22,99	12 <b>Mg</b> Magnésium 24,31																17 <b>Cl</b> Chlore 35,45	18 <b>Ar</b> Argon 39,95
4	19 <b>K</b> Potassium 39,10	20 <b>Ca</b> Calcium 40,08	21 <b>Sc</b> Scandium 44,96	22 <b>Ti</b> Titane 47,88	23 <b>V</b> Vanadium 50,94	24 <b>Cr</b> Chrome 52,00	25 <b>Mn</b> Manganèse 54,94	26 <b>Fe</b> Fer 55,85	27 <b>Co</b> Cobalt 58,93	28 <b>Ni</b> Nickel 58,69	29 <b>Cu</b> Cuivre 63,55	30 <b>Zn</b> Zinc 65,39	31 <b>Ga</b> Gallium 68,72	32 <b>Ge</b> Germanium 72,59	33 <b>As</b> Arsenic 74,92	34 <b>Se</b> Sélénium 78,96	35 <b>Br</b> Brome 79,90	36 <b>Kr</b> Krypton 83,80	
5	37 <b>Rb</b> Rubidium 85,47	38 <b>Sr</b> Strontium 87,62	39 <b>Y</b> Yttrium 88,91	40 <b>Zr</b> Zirconium 91,22	41 <b>Nb</b> Niobium 92,91	42 <b>Mo</b> Molybdène 95,94	43 <b>Tc</b> Technétium 98,91	44 <b>Ru</b> Ruthénium 101,1	45 <b>Rh</b> Rhodium 102,9	46 <b>Pd</b> Palladium 106,4	47 <b>Ag</b> Argent 107,9	48 <b>Cd</b> Cadmium 112,4	49 <b>In</b> Indium 114,8	50 <b>Sn</b> Étain 118,7	51 <b>Sb</b> Antimoine 121,8	52 <b>Te</b> Tellure 127,6	53 <b>I</b> Iode 126,9	54 <b>Xe</b> Xénon 131,3	
6	55 <b>Cs</b> Césium 132,9	56 <b>Ba</b> Baryum 137,3	57 <b>La</b> Lanthane 138,9	72 <b>Hf</b> Hafnium 178,5	73 <b>Ta</b> Tantale 180,9	74 <b>W</b> Tungstène 183,9	75 <b>Re</b> Rhenium 186,2	76 <b>Os</b> Osmium 190,2	77 <b>Ir</b> Iridium 192,2	78 <b>Pt</b> Platine 195,1	79 <b>Au</b> Or 197,0	80 <b>Hg</b> Mercure 200,6	81 <b>Tl</b> Thallium 204,4	82 <b>Pb</b> Plomb 207,2	83 <b>Bi</b> Bismuth 209,0	84 <b>Po</b> Polonium 210,0	85 <b>At</b> Astato 210,0	86 <b>Rn</b> Radon 222,0	
7	87 <b>Fr</b> Francium 223,0	88 <b>Ra</b> Radium 226,0	89 <b>Ac</b> Actinium 227,0	104 <b>Rf</b> Rutherfordium 261,1	105 <b>Db</b> Dubnium 262,1	106 <b>Sg</b> Seaborgium 263,1	107 <b>Bh</b> Bohrium 264,1	108 <b>Hs</b> Hassium 265,1	109 <b>Mt</b> Meitnerium 266,1	110 <b>Ds</b> Darmstadtium 267,1	111 <b>Rg</b> Roentgenium 268,1	112 <b>Cn</b> Copernicium 269,1	113 <b>Nh</b> Nihonium 270,1	114 <b>Fl</b> Flerovium 271,1	115 <b>Mc</b> Moscovium 272,1	116 <b>Lv</b> Livermorium 273,1	117 <b>Ts</b> Tennessine 274,1	118 <b>Og</b> Oganesson 274,1	

Numéro atomique →	6	<b>C</b>
Masse atomique de l'élément naturel ↓	12,01	↓
Symbole	C	↓
Nom	Carbone	↓

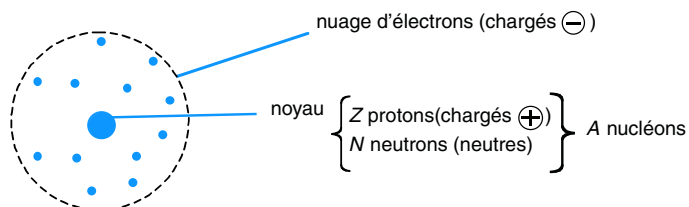
Gaz rares

Non-métaux



# Structure de l'atome

## I Composition d'un atome



**Symbole :**  ${}^A_Z X$  X = nom de l'élément chimique

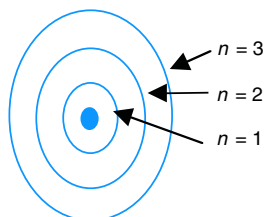
- Z = numéro atomique et A = nombre de masse  
Un atome étant électriquement neutre, le nombre d'électrons est égal au nombre de protons.
- **anion** = atome ou groupe d'atomes portant une ou plusieurs charge(s) négative(s) (le nombre de charges ( $-$ ) doit figurer).
- **cation** = atome ou groupe d'atomes portant une ou plusieurs charge(s) positive(s) (le nombre de charges ( $+$ ) doit figurer).

## II Couches et sous-couches électroniques

### • Couches électroniques

Les électrons se déplacent sur des *couches électroniques*, caractérisées par leur *nombre quantique principal n*.

n = entier positif non nul : n = 1, 2, 3, etc.



Plus n est élevé, plus la couche est éloignée du noyau

### • Sous-couches électroniques

Chaque couche se subdivise en une ou plusieurs sous-couches, dont la forme est caractérisée par le *nombre quantique secondaire*  $l$ .

$$l = \text{entier tel que : } 0 \leq l \leq n - 1$$

- $l = 0$  : sous-couche de type s
- $l = 1$  : sous-couche de type p
- $l = 2$  : sous-couche de type d

#### Exemple

Soit la couche  $n = 2$  ; on a  $l = 0$  ou  $l = 1$  : la couche  $n = 2$  est donc constituée de deux sous-couches notées (2s) et (2p).

### • Orientation des sous-couches électroniques

Une sous-couche est formée de une ou plusieurs orbitales, caractérisées chacune par le *nombre quantique magnétique*  $m$ .

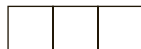
$$m = \text{entier tel que : } -l \leq m \leq +l$$

On peut associer à chaque orbitale une case quantique :



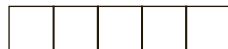
type s  
 $m = 0$

une orientation



type p  
 $m = -1 ; 0 \text{ ou } 1$

trois orientations



type d  
 $m = -2 ; -1 ; 0 ; 1 \text{ ou } 2$

cinq orientations

### • Spin d'un électron

Tout électron est caractérisé par son *nombre quantique de spin*  $s$  :  $s = \pm \frac{1}{2}$ .

## III Répartition des électrons

### • Règles de remplissage

Selon la forme de la sous-couche il y a un nombre limité d'électrons.

- sous-couche de type s : 2 électrons maximum
- sous-couche de type p : 6 électrons maximum
- sous-couche de type d : 10 électrons maximum

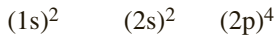
Tant que  $Z$  n'est pas trop élevé, les électrons doivent garnir complètement les sous-couches dans l'ordre suivant :

(1s) (2s) (2p) (3s) (3p) (4s) (3d) (4p) ...

Quelques exceptions existent (l'atome de chrome, par exemple).

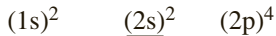
- **Configuration électronique** : elle donne la répartition des électrons sur les sous-couches

#### Exemple de l'atome d'oxygène



- **Couche de valence** : c'est la dernière couche occupée.

#### Exemple de l'atome d'oxygène



- **Répartition des électrons dans les cases quantiques**

**Règle** : les électrons doivent garnir le plus possible de cases quantiques avec un maximum de 2 par case. L'intérêt des cases quantiques est de déduire le nombre d'électrons célibataires ou appariés

#### Exemple de l'atome d'oxygène



## Atome de potassium

1. Donnez la configuration électronique de l'atome de potassium ( $Z = 19$ ) ; justifiez le fait que le dernier électron a pour nombre quantiques ( $n = 4$  ;  $l = 0$  ;  $m = 0$  ;  $s = \frac{1}{2}$ ).
2. Cet atome possède 20 neutrons ; donnez son symbole.

### Solution

1.  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (4s)^1$

Le dernier électron est sur une sous-couche (4s), donc  $n = 4$  ;  $l = 0$ .  $l = 0$  implique que  $m = 0$  ; enfin, pour un électron,  $s = \pm \frac{1}{2}$

2. L'élément chimique potassium a pour symbole K.

$Z = 19$  ;  $N = 20$  donc  $A = 39$  nucléons d'où :  ${}_{19}^{39}\text{K}$ .

## Configurations électroniques

1. Donnez la configuration électronique des espèces chimiques indiquées ci-dessous, en précisant à chaque fois la couche de valence et le nombre d'électrons célibataires.  
O ( $Z = 8$ ) ; Al ( $Z = 13$ )
2. Donnez la configuration électronique de l'espèce chimique  $\text{Cl}^-$ .

### Solution

1. Les couches de valence sont soulignées ci-dessous.

$$\text{O} : Z = 8 \quad (1s)^2 \underline{(2s)^2} \underline{(2p)^4}$$

(2 électrons célibataires)



$$\text{Al} : Z = 13 \quad (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 \underline{(3s)^2} \underline{(3p)^1}$$

(1 électron célibataire)



$$2. \text{Cl} : Z = 17 \quad (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^5$$

$$\text{Cl}^- : 17 + 1 = 18 \text{ électrons} : (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6$$

### Probabilité de présence d'un électron

On peut montrer que la probabilité  $p$  de présence en un point d'un électron appartenant à une sous-couche (1s) ne dépend que de sa distance  $r$  au centre du noyau et du numéro atomique  $Z$  de l'atome considéré. On a :

$$p = K \times r^2 \times e^{\left(\frac{-2 \times Z \times r}{a_0}\right)} \text{ avec } K = \text{constante et } a_0 = 52,9 \times 10^{-12} \text{ m.}$$

Déterminez la valeur de  $r$  pour laquelle la probabilité de trouver l'électron est la plus grande dans le cas de l'atome d'hydrogène ( $Z = 1$ ).

### Solution

$$Z = 1 \text{ donc } p = K \times r^2 \times e^{\left(\frac{-2 \times r}{a_0}\right)} ; p \text{ maximale si } \left(\frac{dp}{dr}\right) = 0$$

$$\text{Or } \left(\frac{dp}{dr}\right) = K \times 2 \times r \times e^{\left(\frac{-2 \times r}{a_0}\right)} + K \times r^2 \times \left(\frac{-2}{a_0}\right) \times e^{\left(\frac{-2 \times r}{a_0}\right)}.$$

$$\left(\frac{dp}{dr}\right) = 0 \text{ équivaut à : } \cancel{K} \times \cancel{2} \times r \times \cancel{e^{\left(\frac{-2 \times r}{a_0}\right)}} = \cancel{K} \times r^2 \times \left(\frac{\cancel{2}}{a_0}\right) \times \cancel{e^{\left(\frac{-2 \times r}{a_0}\right)}}$$

$$\text{Il reste : } r = a_0 = 52,9 \times 10^{-12} \text{ m.}$$

## I Ondes et photons

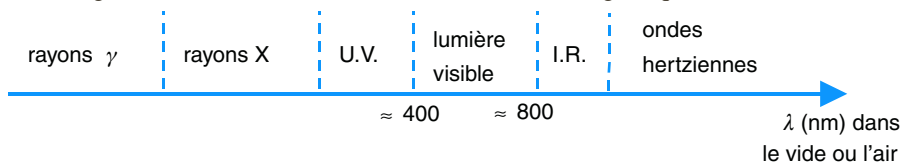
Une radiation électromagnétique correspond à la propagation de particules appelées photons. Toute radiation électromagnétique est caractérisée par sa fréquence  $\nu$  ( unité S.I. : le hertz (Hz)).

Une radiation électromagnétique est également caractérisée par sa longueur d'onde  $\lambda$  (unité S.I. : le mètre (m)) et par sa célérité  $c$  (= sa vitesse ) qui dépendent du milieu de propagation.

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Dans le vide, vitesse d'un photon =  $c_0 \approx 3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Dans l'air, la vitesse d'un photon est proche de  $c_0$ .

On distingue différentes familles de radiations électromagnétiques :



Énergie d'un photon (en Joule (J)) =  $h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda}$  avec  $h =$

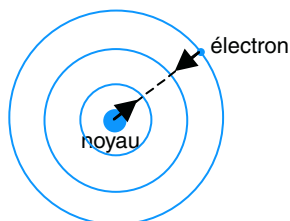
constante de Planck =  $6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ .

Souvent, l'énergie est exprimée en électron-volt (eV) :  $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ .

## II Énergie d'un électron

Noyau et électron sont en interaction : l'électron possède donc une énergie  $E$ , qui dépend de la distance électron-noyau. On peut montrer que :  $E < 0$ .

Plus l'électron se trouve sur une sous-couche éloignée, plus l'interaction est faible et donc plus  $|E|$  est faible.

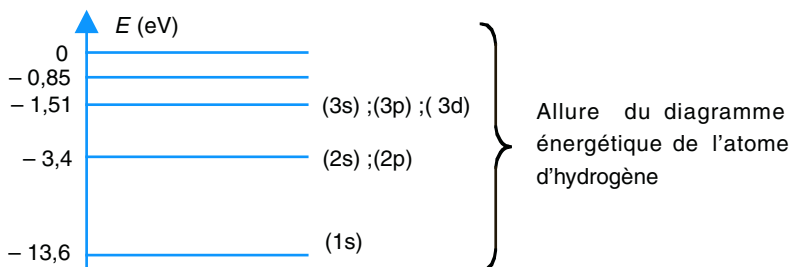


- **Quantification de l'énergie**

Les électrons se trouvent sur des sous-couches, donc à des distances bien déterminées du noyau :  $E$  ne prend que des valeurs bien déterminées. L'énergie  $E$  est quantifiée.

- **Diagramme énergétique**

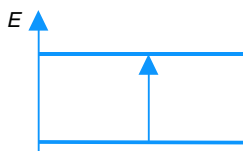
Les niveaux d'énergie permis peuvent se représenter graphiquement.  $E$  dépend des nombres quantiques  $n$  et  $l$  (voir fiche 1), mais il existe des cas particuliers où  $E$  ne dépend que de  $n$  (exemple : l'hydrogène)



La plupart du temps, un atome est dans son état fondamental, qui est l'état pour lequel les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas ; autrement, l'état de l'atome est appelé *état excité*.

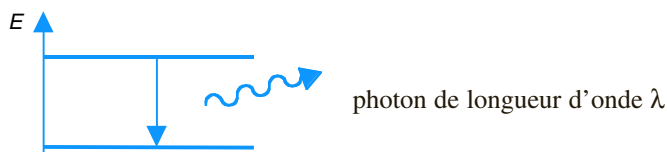
### III Bilans d'énergie

Lorsqu'un atome reçoit **exactement** la quantité d'énergie permettant à un de ses électrons de la couche de valence de passer à un niveau d'énergie supérieure, il y a *transition électronique*.



La durée de l'état excité est toujours très brève

Lors du retour à un niveau d'énergie inférieur, la transition électronique se fait par **émission d'un photon**, qui est émis avec l'énergie perdue par l'atome.



photon de longueur d'onde  $\lambda$

Un atome cherche toujours à retrouver son état fondamental.

## IV Énergie de première ionisation

C'est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour qu'un électron de la couche de valence puisse quitter l'atome ; l'atome devient alors un ion. L'électron n'étant plus en interaction avec le noyau, il doit donc atteindre le niveau d'énergie  $E = 0$ . L'éventuel surplus d'énergie que possède l'électron est de l'énergie cinétique.

### Atome de sodium

1. Le spectre d'émission de l'atome de sodium possède une raie intense dont la longueur d'onde  $\lambda$  est mesurée égale à 589,3 nm.

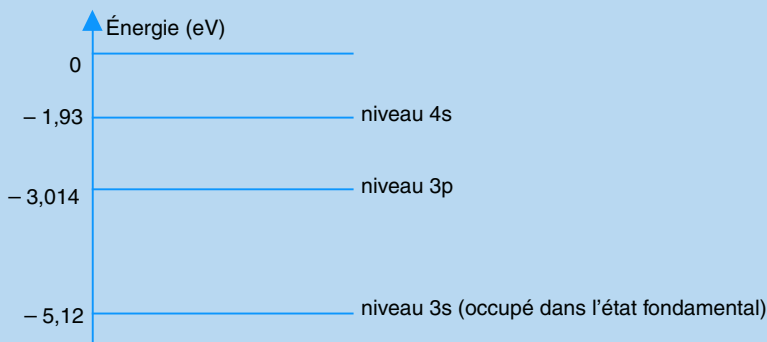
1.1. Calculez l'énergie d'un photon de longueur d'onde  $\lambda = 589,3$  nm. (Le résultat sera exprimé en joule puis en électron-volt).

1.2. À l'aide du diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'électron externe de l'atome de sodium, indiquez à quelle transition de l'électron externe correspond la raie d'émission  $\lambda = 589,3$  nm

2. L'atome de sodium étant dans son état fondamental, un photon de longueur d'onde  $\lambda = 496$  nm peut-il être absorbé ?

3. Déterminez l'énergie d'ionisation  $E_i$  de l'atome de sodium à partir de son état fondamental.

**Donnée :** diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'électron externe de l'atome de sodium :



### Solution

$$1.1. E = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{589,3 \times 10^{-9}} = 3,4 \times 10^{-19} \text{ J} = \mathbf{2,1 \text{ eV}}$$

1.2. transition 3p  $\rightarrow$  3s car l'électron doit perdre une énergie de 2,1 eV

2. Énergie du photon  $= E = \frac{h \times c}{\lambda} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{496 \times 10^{-9}} = 2,5 \text{ eV}$  ; en cas d'absorption, l'électron aurait alors une énergie de :  $-5,12 + 2,5 = -2,62 \text{ eV}$  : état d'énergie impossible.
3.  $E_i$  : énergie pour que l'électron subisse la transition  $3s \rightarrow 0$  :  $E_i = 5,12 \text{ eV}$ .

## Atome d'hydrogène

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donnés par la relation :

$$E_n = -\frac{A}{n^2} \text{ où } n \text{ est un nombre entier naturel non nul et } A = 13,6 \text{ eV}$$

1. Quelle est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène en eV ?
2. Un atome d'hydrogène passe de l'un quelconque des états excités tels que  $n > 2$ , à l'état  $n = 2$ . Au cours de chaque transition possible, une radiation est émise, l'ensemble des radiations émises constituant la série de Balmer.

Montrez que la longueur d'onde  $\lambda$  (en mètres) de l'une quelconque des radiations de cette série peut s'écrire sous la forme :  $\frac{1}{\lambda} = R_H \times \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

Explicitiez  $R_H$  en fonction de  $A$ ,  $h$  et  $c$ . Calculez  $R_H$  dans le système international.

3. Déterminez à quelle transition correspond la radiation ( $H_\alpha$ ) de la série de Balmer de longueur d'onde  $\lambda_1 = 656 \text{ nm}$ .

## Solution

1.  $E_i$  = énergie pour que l'électron subisse la transition  $n = 1 \rightarrow 0$  :  $E_i = 13,6 \text{ eV}$ .
2. Énergie du photon émis

$$= \frac{h \times c}{\lambda} = E_n - E_2 = -\frac{A}{n^2} - \left( -\frac{A}{2^2} \right) = A \times \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

On déduit la relation demandée avec  $R_H = \frac{A}{h \times c}$  :  $R_H = 1,1 \times 10^7 \text{ S.I.}$

3. On a :  $\frac{1}{\lambda_1} = R_H \times \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$  ; on déduit  $n = 3$ . La radiation ( $H_\alpha$ ) correspond donc à la **transition  $n = 3 \rightarrow n = 2$** .





Couches de valence :

alcalins :  $(ns)^1$  ; alcalino-terreux :  $(ns)^2$  ; gaz rares :  $(ns)^2(np)^6$

## II Représentation de Lewis

Les électrons de valence conditionnent le comportement d'une espèce chimique. Dans la représentation de LEWIS, *on ne représente que les électrons de valence*.

Un électron célibataire est représenté par un point : •

Une paire d'électrons est représentée par un tiret : —

### Exemples

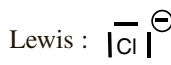
atome d'azote

$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$



ion chlorure

$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^{5+1}$



Représentation de Lewis pour l'atome de carbone :  $\bullet \text{C} \bullet$

## III Règle de l'octet

Les espèces chimiques *existantes* ont tendance à acquérir une *couche de valence analogue à celle des gaz rares*, ce qui revient le plus souvent à posséder un *octet d'électrons* (8 électrons) sur la couche de valence. Certaines espèces chimiques ne cherchent à acquérir que 2 électrons sur leur couche de valence (exemple : l'hydrogène)

## IV Liaison covalente

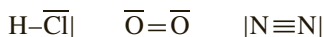
Pour acquérir une structure analogue à celle des gaz rares, un atome peut mettre en commun un ou plusieurs de ses électrons avec des électrons appartenant à d'autres atomes.

Liaison covalente : mise en commun de 2 électrons, chaque électron appartenant à un atome différent  $A \bullet \bullet B$ .

A et B liés par une liaison covalente notation :  $A-B$

Possibilités de liaisons doubles ou triples  $A=B$   $A \equiv B$

### Exemples



**Remarque :** la paire d'électrons liant a parfois tendance à être attirée par l'un des 2 atomes : on dit que cet atome est plus électronégatif que l'autre.

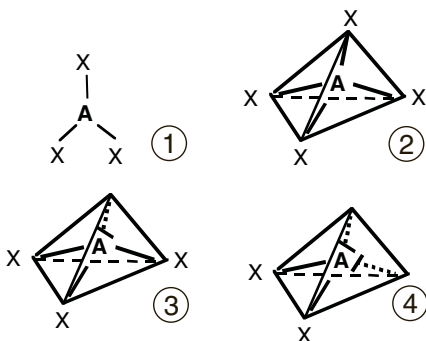
## V Géométrie des édifices chimiques

Soit A l'atome central d'un édifice chimique. Soit  $m$  le nombre d'atomes X auquel A est lié (par des paires d'électrons liants). Soit  $p$  le nombre de paires d'électrons non liant portés par A.

La géométrie de l'édifice chimique est telle que les  $(m + p)$  paires d'électrons ou groupes de paires d'électrons s'orientent selon des directions les plus éloignées possibles les unes des autres. La structure est alors notée :  $AX_mE_p$

Quelques structures classiques :

Structure	Géométrie
$AX_2$	Linéaire
$AX_3$	Triangulaire ①
$AX_4$	Tétraédrique ②
$AX_3E_1$	Pyramidale à base triangulaire ③
$AX_2E_2$	Coudée ④



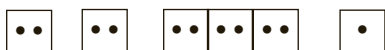
### Atome de sodium

Le numéro atomique de l'élément sodium est  $Z = 11$ .

- Donnez sa configuration électronique à l'état fondamental. Placez les électrons dans les cases quantiques.
- Précisez la place de l'élément sodium dans la classification périodique. À quelle famille chimique appartient-il ? Quel ion donne-t-il facilement ? Justifiez.
- L'énergie de première ionisation de cet élément vaut 5,14 eV. Une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 201,9$  nm permet-elle la première ionisation de cet atome pris dans son état fondamental ? Si oui calculez l'énergie cinétique de l'électron éjecté.

### Solution

1.  $(1s)^2$   $(2s)^2$   $(2p)^6$   $(3s)^1$



2. L'élément sodium appartient à la 1<sup>ère</sup> colonne de la classification ; il appartient à la famille des alcalins (couche de valence en  $(ns)^1$ ).

En perdant un électron, l'atome de sodium a sa couche de valence qui satisfait la règle de l'octet : il se transforme donc en ion  $\text{Na}^+$

3. L'énergie du photon est  $E = \frac{h \times c}{\lambda} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{201,9 \times 10^{-9}} = 9,84 \times 10^{-19} \text{ J}$

Donc  $E = 6,15 \text{ eV} > 5,14 \text{ eV}$  : l'atome de sodium subit une ionisation ; l'électron part avec l'énergie cinétique  $E_C$  telle que :

$$E_C = E - E_i = 6,15 - 5,14 = 1,01 \text{ eV.}$$

## Géométrie de la molécule d'eau

1. Écrivez la structure électronique des trois atomes suivants : H ( $Z = 1$ ) ; O ( $Z = 8$ ) et placez les électrons dans les cases quantiques. Déduisez la représentation de Lewis de ces atomes.

2. Écrivez une formule de Lewis de la molécule d'eau.

3. Écrivez la formule  $\text{AX}_m\text{E}_p$  (formule de Gillespie) de la molécule d'eau.

4. Dessinez la molécule d'eau en respectant les angles des liaisons entre les atomes.

## Solution

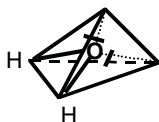
1.	Configuration électronique	Répartition des électrons dans les cases quantiques	Formule de Lewis				
	H $(1s)^1$	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">•</td></tr></table>	•	H•			
•							
	O $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">••</td><td style="text-align: center;">•</td><td style="text-align: center;">•</td><td style="text-align: center;">•</td></tr></table>	••	•	•	•	• $\overline{\text{O}}$ •
••	•	•	•				

2. 

Formule de Lewis
H•• $\overline{\text{O}}$ •••H ou H– $\overline{\text{O}}$ –H

3. Il s'agit d'une structure :  $\text{AX}_2\text{E}_2$  (A représente l'atome d'oxygène).

4. La molécule est coudée.

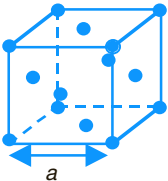
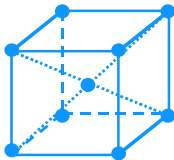
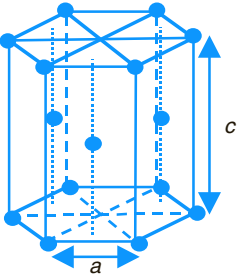


## I Généralités

**Cristal** : assemblage régulier d'une ou plusieurs espèces chimiques identiques (atomes ; ions ; molécules).

**Maille** : volume de cristal, qui, lorsqu'il est répété dans les trois dimensions de l'espace, permet d'obtenir le cristal tout entier.

3 structures classiques (sur les 14 existantes) :

maille c.f.c. (cubique faces centrées)	maille c.c. (cubique centrée)	maille h.c. (hexagonale compacte)
		

Dans ces schémas, chaque sphère de rayon  $R$  représente une même espèce chimique (leur taille étant réduite par soucis de clarté du schéma)

Paramètres caractéristiques d'un cristal : paramètres géométriques de la maille.

- multiplicité =  $z$  = nombre de sphères par maille.
- coordinence = nombre de sphères en contact avec chaque sphère.
- compacité  $C$  de la structure = 
$$\frac{\text{volume occupée par les sphères dans une maille}}{\text{volume de la maille}}$$

Comme  $C < 100 \%$ , il existe des lacunes dans la maille, qui sont, soit des sites tétraédriques, soit des sites octaédriques.

## II Les structures classiques

- **La structure c.f.c.** :  $z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$  ; coordinence = 12 (empilement de type ab\_ab\_...)

*Contacts entre les sphères* : les sphères sont tangentes selon la diagonale de chaque face :  $a \times \sqrt{2} = 4 \times R$

*Sites tétraédriques* : les sites tétraédriques (T) se trouvent au centre des petits cubes d'arête  $\frac{a}{2}$ .

*Sites octaédriques* : les sites octaédriques (O) se trouvent au milieu des arêtes et au centre du cube.

- **La structure h.c.** :  $z = 2 \times \left(6 \times \frac{1}{6}\right) + 3 + \left(2 \times \frac{1}{2}\right) = 6$  ; coordinence = 12 (empilement de type abc\_abc...).
- **La structure cc** :  $z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + 1 = 2$ .

*Contacts entre les sphères* : les sphères sont tangentes selon la diagonale principale :  $a \times \sqrt{3} = 4 \times R$ .

## III Les différents cristaux

- **Les cristaux métalliques** sont des assemblages réguliers d'atomes (en toute rigueur, d'ions positifs baignant dans un gaz d'électrons), la cohésion du cristal étant assurée par des interactions électrostatiques attractives entre cations et électrons.
- **Les cristaux ioniques** sont des assemblages réguliers d'ions. En général, les anions, plus gros que les cations, correspondent aux sphères et les cations se trouvent dans les sites tétraédriques ou octaédriques. La cohésion du cristal est assurée par des interactions électrostatiques *globalement attractives* entre les ions.
- **Les cristaux moléculaires** sont des assemblages réguliers de molécules, la cohésion du cristal étant assurée par des interactions attractives de Van der Waals.

### Cristal métallique de structure cfc

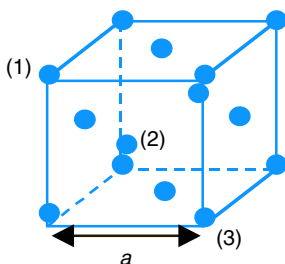
Le métal calcium cristallise dans le système Cubique Faces Centrées.

**Données** :  $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; rayon atomique du calcium =  $r_a = 197,4 \text{ pm}$  ; nombre d'Avogadro  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

1. Représentez une maille du cristal métallique.
2. Calculez le nombre  $z$  d'atomes présents dans une maille.
3. Soit  $a$ , la longueur de l'arête d'une maille ; exprimez la valeur de  $a$  en fonction du rayon atomique du calcium ( $r_a$ ). Calculez  $a$ .
4. Exprimez la masse volumique  $\rho$  du métal calcium en fonction de  $z$ , de  $a$ , du nombre d'Avogadro  $N_A$ , et de la masse molaire  $M(\text{Ca})$
5. Les atomes sont assimilables à des sphères de volume  $V = \frac{4}{3} \times \pi \times r_a^3$ . Montrez que la compacité vaut  $C = 0,74$ .

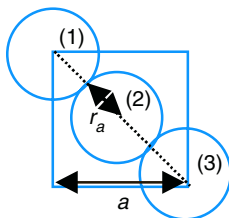
## Solution

1.



$$2. z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

3.



Les atomes sont tangents selon la diagonale de chaque face :  $a \times \sqrt{2} = 4 \times r_a$  donc

$$a = \frac{4 \times r_a}{\sqrt{2}} = 558 \text{ pm.}$$

4.  $\rho = \frac{m}{V}$  ;  $V =$  volume de la maille  $= a^3$  ;  $m = z \times (\text{masse d'1 atome}) = z \times \frac{M(\text{Ca})}{N_A}$   
donc

$$\rho = \frac{z \times M(\text{Ca})}{N_A \times a^3} = 1\,530 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$5. C = \frac{\text{vol. occupé par les sphères dans une maille}}{\text{vol. de la maille}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_a^3}{a^3}.$$

$$\text{Or, } r_a = a \times \frac{\sqrt{2}}{4}; C = \frac{16}{3} \times \pi \times \frac{\left(\frac{a \times \sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{3} \times \frac{(\sqrt{2})^3}{4} = \mathbf{0,74}.$$

## Cristal métallique de structure hc

Le titane cristallise sous deux formes allotropiques  $\text{Ti}_\alpha$  et  $\text{Ti}_\beta$ . Le  $\text{Ti}_\alpha$  correspond à un empilement d'atomes de type hexagonal compact.

**Données :**  $M(\text{Ti}) = 48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; nombre d'Avogadro  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

1. Sachant que  $a = 413,5 \times 10^{-12} \text{ m}$  et que  $\frac{c}{a} = 2 \times \sqrt{\frac{2}{3}}$ , calculez le volume  $V$  de cette maille. On rappelle que la surface d'un hexagone régulier de paramètre  $a$  est donnée par  $S_{\text{hexagone}} = a^2 \times \frac{\sqrt{3}}{2}$ .

2. Une maille hexagonale compacte comporte 6 atomes. Calculez la masse volumique  $\rho(\text{Ti}_\alpha)$  du titane  $\alpha$  ; justifiez alors l'utilisation du titane dans l'aéronautique.

**Donnée :** masse volumique du fer :  $7\,870 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

## Solution

1. Le volume  $V$  de la maille est (surface de base  $\times$  hauteur) soit :

$$V = a^2 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times c = a^3 \times \sqrt{2} = \mathbf{10 \times 10^{-29} \text{ m}^3}.$$

2.  $\rho = \frac{m}{V}$  avec  $m = z \times (\text{masse d'1 atome}) = z \times \frac{M(\text{Ti})}{N_A}$  et  $V = a^3 \times \sqrt{2}$ .

$$\rho = \frac{z \times M(\text{Ca})}{N_A \times a^3 \times \sqrt{2}} = \mathbf{4\,800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}.$$

Puisque Ti est bien moins dense que Fe, son utilisation dans le domaine aéronautique se trouve alors justifiée.



## I Quantité de matière

### • Définition

Un échantillon contenant  $N$  entités élémentaires identiques (atomes, ions, électrons...)

est tel que sa quantité de matière  $n$  est :  $n = \frac{N}{N_A}$  ( $n$  s'exprime en mol).  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  est la constante d'Avogadro.

### • Quantité de matière et masse molaire

La masse molaire  $M$  d'une espèce chimique est la masse d'une mole de cette espèce. Elle s'exprime habituellement en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (en  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le S.I.)

- La masse molaire atomique : masse d'une mole d'atomes.
- La masse molaire moléculaire : masse d'une mole de molécules.

#### Exemple

$$M_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 2 \times M_{\text{C}} + 6 \times M_{\text{H}} + M_{\text{O}} = (2 \times 12) + (6 \times 1) + 16 \\ = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- La masse  $m$  (kg) et la quantité de matière  $n$  (mol) d'une espèce chimique de masse molaire  $M$  ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) sont reliées par :  $n = \frac{m}{M}$

### • Quantité de matière et volume molaire

Pour les gaz uniquement, le volume occupé par une mole de gaz est le volume molaire noté  $V_m$  (en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). À une température  $T$  et une pression  $P$  données, tous les gaz ont le même  $V_m$  (loi d'Avogadro-Ampère).

On calculera  $V_m$  en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits :  $PV = nRT$  soit, pour

$$n = 1 \text{ mol} : V_m = \frac{RT}{P} \text{ avec } T \text{ en } K \text{ et } P \text{ en Pa.}$$

### Exemple

À 0 °C et sous 101 325 Pa (Conditions Normales de Température et de Pression ou CNTP) :

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,314 \times 273}{101\,325} = 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Le volume  $V$  occupé par  $n$  moles de gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, est :  $V = nV_m$  soit :

$$n = \frac{V}{V_m}$$

## II Concentration

- **Soluté et solvant** : un solvant est un liquide qui dissout une espèce chimique. L'espèce dissoute est le soluté. On obtient une solution (dite aqueuse si le solvant est l'eau).

- **Concentration molaire** : l'unité S.I. de la concentration molaire est :  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  (l'unité usuelle est :  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

- La concentration molaire  $C$  d'une solution est :  $C = \frac{n}{V}$

où  $n$  est la quantité de matière dissoute (en mol) du soluté et  $V$  le volume de la solution obtenue.

- La concentration molaire d'une espèce  $A$  (quantité de matière  $n_A$ ) présente dans un volume  $V$  de solution est notée  $[A]$  (ou  $C_A$ ) :  $[A] = \frac{n_A}{V}$

- **Concentration massique** : l'unité S.I. de la concentration massique est :  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (l'unité usuelle est :  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

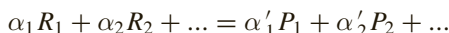
- La concentration massique  $C_m$  d'une solution est :  $C_m = \frac{m}{V}$

où  $m$  est la masse de soluté présente dans le volume  $V$  de solution obtenue. Puisque  $m = n \times M$  alors  $C_m = M \times C$ .

## III Avancement

- **Équation-bilan**

Elle traduit la réaction associée à la transformation chimique étudiée. On écrit :



$R_1, R_2, \dots$  sont les réactifs ;  $P_1, P_2, \dots$  sont les produits.

Le symbole « = » sera employé si la réaction peut se faire dans le sens direct (de gauche à droite) et dans le sens inverse (de droite à gauche).

Les nombres stœchiométriques  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha'_1, \alpha'_2, \dots$  sont ajustés de façon à assurer la conservation des éléments et la conservation de la charge électrique.

La réaction est dite quasi-totale si au moins un des réactifs est entièrement consommé (réactif limitant) : le symbole « = » est remplacé par «  $\longrightarrow$  ».

### • Avancement d'une réaction

C'est la grandeur notée  $\xi$  (se lit « ksi »), en mol, égale à 0 à  $t = 0$  (début de la réaction) et qui augmente au cours de la réaction (dans le sens direct). On calcule les quantités de matière restantes, consommées ou formées grâce à  $\xi$ . En notant  $(n_{R_i})_0, (n_{P_i})_0$  les quantités de matière (en mol) du réactif  $R_i$  et du produit  $P_i$  à l'instant  $t = 0$  et  $n_{R_i}, n_{P_i}$  celles à l'instant  $t$ , alors :

$$\xi = \frac{(n_{R_i})_0 - n_{R_i}}{\alpha_i} = \frac{n_{P_i} - (n_{P_i})_0}{\alpha'_i}$$

Donc à  $t$  :  $n_{R_i} = (n_{R_i})_0 - \alpha_i \xi$  et  $n_{P_i} = (n_{P_i})_0 + \alpha'_i \xi$

Si, à la date  $t$ ,  $\alpha_1 \xi$  mol de  $R_1$  sont consommées alors  $\alpha_2 \xi$  mol de  $R_2$  sont consommées et  $\alpha'_1 \xi$  mol de  $P_1$  avec  $\alpha'_2 \xi$  mol de  $P_2$  sont formées.

La construction d'un tableau d'avancement est détaillée dans le premier exercice.

## Fer et solution acide

On fait réagir une masse  $m = 0,24$  g de fer en poudre avec un volume  $V_1 = 50$  mL de solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) de concentration molaire  $C_1 = 0,10$  mol·L<sup>-1</sup>. Le gaz hydrogène se dégage et on le recueille sur une cuve à eau. On mesure son volume  $V_2$  alors que la pression est  $P = 101\,000$  Pa et la température  $\theta = 19$  °C.

1. Établissez un tableau d'avancement de la réaction chimique étudiée. Quel est le réactif limitant de la réaction supposée totale ?
2. Calculez le volume  $V_2$  de dihydrogène formé.
3. Quel volume  $V'$  de solution d'acide chlorhydrique à la concentration  $C_1$  faudrait-il verser sur la masse  $m$  de fer pour que les réactifs soient dans les proportions stœchiométriques ?

**Donnée :**  $M_{Fe} = 55,8$  g·mol<sup>-1</sup>.

## Solution

• La première étape consiste à écrire l'équation-bilan de la réaction en indiquant pour chaque espèce son état physique en indice : (s) si solide, (g) si gazeux, (l) si liquide et (aq) si l'espèce est en solution aqueuse.

• Dans la deuxième étape, on calcule les quantités de matière présentes à l'instant initial  $t = 0$  afin de remplir la deuxième ligne du tableau :

Pour la solution d'acide chlorhydrique,  $[H_3O^+] = C_1$  donc  $(n_{H_3O^+})_0 = C_1 \times V_1 = 0,10 \times 50 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  ;  $(n_{Fe})_0 = \frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} = \frac{0,24}{55,8} = 4,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

• Puis, on construit le tableau d'avancement (les ions chlorure sont spectateurs) :

	$Fe_{(s)}$	+	$2H_3O^+_{(aq)}$	$\longrightarrow$	$Fe^{2+}_{(aq)}$	+	$H_{2(g)}$	+	$2H_2O$
quantités initiales (mol)	$4,3 \times 10^{-3}$		$5,0 \times 10^{-3}$		0		0		excès
quantités à $t$ en fonction de $\xi$	$4,3 \times 10^{-3} - \xi$		$5,0 \times 10^{-3} - 2\xi$		$\xi$		$\xi$		excès
quantités finales (mol)	$4,3 \times 10^{-3} - \xi_{\max}$		$5,0 \times 10^{-3} - 2\xi_{\max}$		$\xi_{\max}$		$\xi_{\max}$		excès

• On cherche ensuite la valeur maximale  $\xi_{\max}$  de l'avancement qui annule une des quantités finales des deux réactifs :

Pour  $Fe_{(s)}$  :  $4,3 \times 10^{-3} - \xi_{\max} = 0$  soit :  $\xi_{\max} = 4,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

Pour  $H_3O^+_{(aq)}$  :  $5,0 \times 10^{-2} - 2\xi_{\max} = 0$  soit :  $\xi_{\max} = \frac{5,0 \times 10^{-3}}{2} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

• On choisit alors la plus petite valeur de  $\xi_{\max}$  :  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$  (de façon qu'il n'apparaisse pas de quantité de matière négative dans l'état final).

La dernière ligne du tableau se réécrit :

quantités finales (mol)	$1,8 \times 10^{-3}$	0	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	excès
-------------------------	----------------------	---	----------------------	----------------------	-------

La quantité de matière  $n_{Fe}$  de fer consommée vaut  $\xi_{\max}$  et la masse de fer consommée est :  $m_{Fe} = n_{Fe} \times M_{Fe} = \xi_{\max} \times M_{Fe} = \mathbf{0,14 \text{ g}}$ . Il en reste donc 0,10 g (réactif en excès).

2. Le volume  $V_2$  de gaz récupéré est :  $V_2 = (n_{H_2})_{\text{formé}} \times V_m = \xi_{\max} \times V_m$ .

Le volume molaire dans les conditions de l'expérience est :  $V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,314 \times (273 + 19)}{101\,000} = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On en déduit :  $V_2 = 6,0 \times 10^{-2} \text{ L}$  (60 mL).

3. Les réactifs  $\text{Fe}_{(s)}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$  sont dans les proportions stœchiométriques s'ils sont introduits dans des quantités proportionnelles aux nombres stœchiométriques de la réaction. L'équation-bilan indique, qu'à chaque instant, la quantité de matière d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui réagit est deux fois plus grande que la quantité de matière de fer.

Les réactifs sont donc dans les proportions stœchiométriques si :

$$\left(n_{\text{H}_3\text{O}^+}\right)_0 = 2(n_{\text{Fe}})_0$$

C'est-à-dire :  $C_1 V' = 2(n_{\text{Fe}})_0$  soit :  $V' = \frac{2(n_{\text{Fe}})_0}{C_1} = 8,6 \times 10^{-2} \text{ L}$  (86 mL).

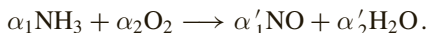
Les quantités de matière de fer et d'ions hydronium sont alors nulles ensemble à la fin de la réaction.

## Oxydation de l'ammoniac

Soit la réaction en phase gazeuse, considéré comme totale, entre l'ammoniac  $\text{NH}_3$  et le dioxygène  $\text{O}_2$  conduisant à du monoxyde d'azote  $\text{NO}$  et à de la vapeur d'eau. Équilibrez l'équation de la réaction.

## Solution

On écrit :



La conservation de l'élément azote N donne :  $\alpha_1 = \alpha'_1$ .

La conservation de l'élément hydrogène H s'écrit :  $3\alpha_1 = 2\alpha'_2$ .

La conservation de l'élément oxygène O impose :  $2\alpha_2 = \alpha'_1 + \alpha'_2$ .

On exprime en fonction de  $\alpha_1$  les 3 autres nombres stœchiométriques :

$$\alpha'_1 = \alpha_1 ; \alpha'_2 = \frac{3}{2}\alpha_1 \text{ et } \alpha_2 = \frac{\alpha_1}{2} + \frac{3\alpha_1}{4} = \frac{5\alpha_1}{4}.$$

En prenant  $\alpha_1 = 4$ , on a :  $\alpha_2 = 5$  ;  $\alpha'_1 = 4$  ;  $\alpha'_2 = 6$  donc :



## Dissolution du sel de Mohr

Le sel de Mohr est un solide ionique de formule statistique  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Un expérimentateur introduit une masse  $m = 1,137 \text{ g}$  de sel de Mohr dans une fiole jaugée de 250 mL qu'il complète avec de l'eau distillée.

- Écrivez l'équation de cette dissolution supposée totale.
- Calculez la concentration molaire  $C_0$  de la solution obtenue et celle des ions présents en solution.

### Solution

1. L'équation de la dissolution dans l'eau s'écrit :



Le solvant eau disperse les ions  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  présents dans le solide ionique après sa dislocation.

2. La concentration molaire de la solution est par définition :  $C = \frac{n}{V}$  où  $n$  est la quantité de matière apportée de sel de Mohr :  $n = \frac{m}{M}$ . La masse molaire  $M$  du sel de Mohr est  $M = \left(2 \times M_{(\text{NH}_4)}\right) + M_{\text{Fe}} + \left(2 \times M_{(\text{SO}_4)}\right) + \left(6 \times M_{\text{H}_2\text{O}}\right)$ .

$$M = (2 \times 18) + (55,8) + (2 \times 96,1) + (6 \times 18) = 392 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Donc :

$$n = \frac{1,137}{392,0} = 2,901 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ et } C = \frac{2,901 \times 10^{-3}}{250 \times 10^{-3}} = \mathbf{1,16 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

Dans le tableau d'avancement ne figure pas le solvant  $\text{H}_2\text{O}$  (très large excès).

	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_{(s)}$	$\longrightarrow$	$2 \text{NH}_4^+_{(aq)}$	+	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	+	$2 \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
quantités initiales (mol)	$2,901 \times 10^{-3}$		0		0		0
quantités finales (mol)	0		$2 \times 2,901 \times 10^{-3}$		$2,901 \times 10^{-3}$		$2 \times 2,901 \times 10^{-3}$

Les concentrations molaires des ions dans la solution, après dissolution, sont :

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{2 \times n}{V} = 2 \times C = \mathbf{2,32 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} ; \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{n}{V} = C =$$

$$\mathbf{1,16 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} ; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2 \times n}{V} = 2 \times C = \mathbf{2,32 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

## I État standard

### • État standard d'un constituant

Il est défini pour la pression standard notée  $p^0 = 1 \text{ bar}$  ( $1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) à une **température  $T$  à préciser**. Ci-dessous est précisé l'état standard des constituants intervenant dans une réaction dans différentes situations :

- Pour un gaz pur ou en mélange : le gaz parfait sous  $p^0$  et  $T$ .
- Pour une phase condensée (liquide ou solide) dans un mélange : corps pur (liquide ou solide) sous  $p^0$  et  $T$ .

### • État standard de référence d'un élément

C'est l'état standard de l'état physique le plus stable à la température  $T$  (il dépend aussi du type de structure à l'état solide).

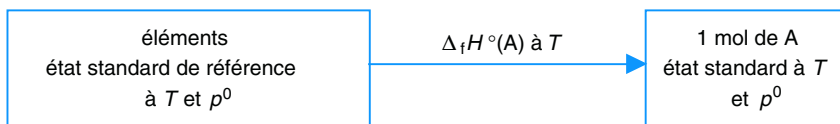
Pour les éléments H, O, N, Cl, l'état standard de référence est celui du corps simple gazeux, quelque soit  $T$ .

Pour le carbone, l'état standard de référence est celui du graphite, quelque soit  $T$ .

## II Enthalpie standard de formation

L'enthalpie standard de formation est l'enthalpie de la réaction (réelle ou non) de formation d'une mole de l'espèce chimique A dans son état standard à la température  $T$  à partir de ses éléments dans leur état standard de référence à la température  $T$  sous  $p^0$ .

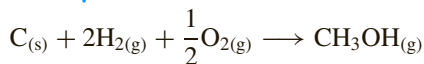
On la note  $\Delta_f H^\circ(A)$  en précisant la température  $T$ .



Les enthalpies de formation standard de certains corps sont fournies dans des tables de données thermodynamiques à la température  $T = 298 \text{ K}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Conséquence :** L'enthalpie standard de formation des corps simples dans leur état standard de référence à la température  $T$  est nulle quelque soit  $T$ .

### Exemple

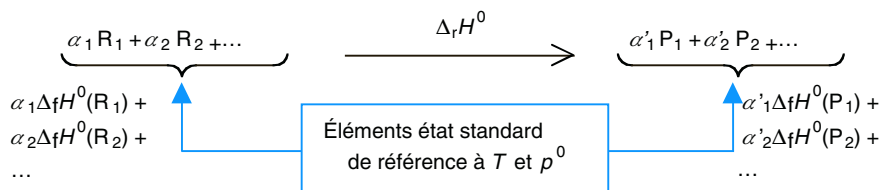


$$\Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) = -201 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

## III Enthalpie standard de réaction

### • Expression en fonction des enthalpies de formation

Soit la réaction d'équation-bilan à  $T$  où tous les corps sont dans leur état standard en formant un système chimique fermé (pas d'échange de matière avec le milieu extérieur au système) :



À  $T$ , l'enthalpie standard, notée  $\Delta_r H^0$ , de la réaction peut se calculer à l'aide des enthalpies standard de formation pour obtenir **la loi de Hess** :

$$\Delta_r H^0 = [(\alpha'_1 \Delta_f H^0(\text{P}_1) + \dots) - (\alpha_1 \Delta_f H^0(\text{R}_1) + \dots)]$$

- Si  $\Delta_r H^0 > 0$  : la réaction est **endothermique** (chaleur reçue par le système).
- Si  $\Delta_r H^0 < 0$  : la réaction est **exothermique** (chaleur cédée par le système).
- Si  $\Delta_r H^0 \approx 0$  : la réaction est **athermique**.

La valeur de  $\Delta_r H^0$  ne dépend que de  $T$ . Elle est liée à la chaleur de réaction à pression constante (cf. fiche 8).

**Remarque :** il est d'usage d'attribuer le nom de la réaction à l'enthalpie standard de réaction de la réaction (on parle d'enthalpie standard de combustion...).



Outre l'utilisation de la loi de Hess pour calculer  $\Delta_r H^0$ , si la réaction étudiée est une combinaison linéaire d'autres réactions, alors  $\Delta_r H^0$  est la même combinaison linéaire des différentes enthalpies de réaction (cf. exercice : reformage du méthane).

### • Influence de la température

Il est possible de calculer l'enthalpie standard de réaction à la température  $T_2$  connaissant l'enthalpie standard de réaction à la température  $T_1$  à condition de connaître les capacités thermiques molaires standard notées  $C_p^0$  des constituants de la réaction. En général,  $C_p^0$  est fonction de  $T$ .

- Si aucun des constituants ne change d'état physique entre  $T_1$  et  $T_2$  alors :

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} [(\alpha'_1 C_p^0(P_1) + \dots) - (\alpha_1 C_p^0(R_1) + \dots)] dT.$$

Il s'agit de la loi de Kirchoff sous sa forme intégrale.

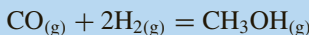
#### Remarque importante :

Si  $(T_2 - T_1)$  reste faible, alors  $\Delta_r H_{T_2}^0 \approx \Delta_r H_{T_1}^0$  (le terme intégral est négligeable) : c'est l'approximation d'**Ellingham**.

- Si au moins un des constituants change d'état physique entre  $T_1$  et  $T_2$  il est alors nécessaire de faire intervenir l'enthalpie standard de changement d'état de chaque constituant concerné.

## Synthèse du méthanol

On considère la réaction de synthèse du méthanol :



Calculez l'enthalpie standard de réaction à 298 K.

Données thermodynamiques à 298 K sous  $p^0 = 1$  bar :

	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-110,6	-201,0

### Solution

L'enthalpie standard de réaction se calcule à partir des enthalpies standard de formation des constituants de la réaction (loi de Hess). À 298 K :

$$\Delta_r H^0 = [\Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)})] - [\Delta_f H^0(\text{CO}_{(g)}) + 2 \times \Delta_f H^0(\text{H}_{2(g)})]$$

Or,  $\Delta_f H^0(\text{H}_{2(g)}) = 0$  par définition. Le calcul donne :

$$\Delta_r H^0 = -201 - (-110,6) = \mathbf{-90,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0}$$

La réaction est exothermique dans le sens direct.

## Reformage du méthane

Le gaz naturel, d'abord désulfuré, subit les réactions de reformage qui s'effectuent en deux étapes, le reformage primaire et le reformage secondaire.

Une des réactions essentielles impliquée dans le reformage primaire est :



1. Calculez l'enthalpie standard de formation de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  à 298 K.

2. Calculez l'enthalpie standard de réaction à 298 K de la réaction (1). Commentez son signe.

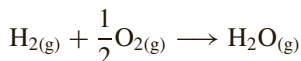
**Données thermodynamiques à 298 K sous  $p^0 = 1 \text{ bar}$  :**

	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\Delta_{\text{vap}}H^0(\text{H}_2\text{O})$
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	-110,6	-285,8	0	-74,9	40,7 (kJ·mol <sup>-1</sup> )

### Solution

1. Pour calculer  $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$  à 298 K, on tient compte de la vaporisation de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  dont l'enthalpie standard de vaporisation à 298 K est donnée.

Écrivons :



La dernière équation est obtenue en additionnant les deux précédentes et correspond la réaction de formation de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ; il en résulte que l'enthalpie standard de formation de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  est :

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + \Delta_{\text{vap}}H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

Soit  $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -285,8 + 40,7 = -245,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

2. Pour la réaction (1) à 298 K, l'enthalpie standard de réaction, notée  $\Delta_r H^0$  est, d'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = [\Delta_f H^0(\text{CO}(\text{g})) + 3 \times \Delta_f H^0(\text{H}_2(\text{g}))] - [\Delta_f H^0(\text{CH}_4(\text{g})) + \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))]$$

$\Delta_r H^0 = -110,6 - (-74,9 - 245,1) = 209,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$ , donc la réaction (1) est endothermique dans le sens direct.

**I Entropie standard de réaction****• Entropie**

La grandeur entropie, notée  $S$ , est d'autant plus grande pour un système que l'état de désordre de ce système est grand. L'entropie est une fonction d'état.

Le troisième principe de la thermodynamique (ou principe de Nernst) stipule que l'entropie de tout corps pur cristallisé est nulle à 0 K.

**• Entropie standard de réaction**

Soit la réaction d'équation-bilan à  $T$ , où tous les corps sont dans leur état standard en formant un système chimique fermé :



L'entropie standard de cette réaction est notée  $\Delta_r S^0$  et sa valeur ne dépend que de la température. L'unité SI de  $\Delta_r S^0$  est :  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On écrit :

$$\Delta_r S^0 = [\alpha'_1 S^0(P_1) + \dots] - [\alpha_1 S^0(R_1) + \dots],$$

où  $S^0$  représente l'entropie standard molaire des constituants à  $T$  (fournies dans les tables de données thermodynamiques).

**Remarque importante**

Le signe de  $\Delta_r S^0$  dépend principalement des nombres stœchiométriques des espèces gazeuses de la réaction lorsqu'il y en a.

- Si  $\sum \alpha'_i$  espèces gazeuses  $>$   $\sum \alpha_i$  espèces gazeuses, alors  $\Delta_r S^0 > 0$  : la réaction augmente le désordre du système chimique.
- Si  $\sum \alpha'_i$  espèces gazeuses  $<$   $\sum \alpha_i$  espèces gazeuses, alors  $\Delta_r S^0 < 0$  : la réaction diminue le désordre du système chimique.

**• Influence de la température**

L'entropie standard de réaction à la température  $T_2$  peut se calculer à l'aide des capacités thermiques molaires standard  $C_p^0$  des constituants de la réaction, à condition de connaître l'entropie standard de réaction à la température  $T_1$ .

- Si aucun des constituants ne change d'état physique entre  $T_1$  et  $T_2$ , alors :

$$\Delta_r S_{T_2}^0 = \Delta_r S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} [(\alpha'_1 C_P^0(P_1) + \dots) - (\alpha_1 C_P^0(R_1) + \dots)] \frac{dT}{T}$$

(Relation de Kirchoff sous forme intégrale).

Si  $(T_2 - T_1)$  reste faible, alors le terme intégral est négligeable : on retrouve l'approximation d'**Ellingham**.

- Si un des constituants change d'état physique, il faut tenir compte de l'entropie standard de changement d'état,  $\frac{\Delta H_T^0}{T}$ , où  $T$  est la température de changement d'état et  $\Delta H_T^0$  l'enthalpie standard de changement d'état.

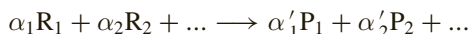
## II Enthalpie libre de formation

### • Enthalpie libre

On définit la fonction enthalpie libre  $G$  d'un système par :  $G = H - T \times S$ . L'enthalpie libre est une fonction d'état.

### • Enthalpie libre standard de réaction

Soit la réaction d'équation-bilan à  $T$  où tous les corps sont dans leur état standard et forment un système chimique fermé :



L'enthalpie libre standard de cette réaction est notée  $\Delta_r G^0$  ; sa valeur ne dépend que de la température. L'unité SI de  $\Delta_r G^0$  est :  $J \cdot mol^{-1}$ .

On calcule généralement  $\Delta_r G^0$  en appliquant la formule :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$$

**Remarque :** dans le cadre de l'approximation d'Ellingham ( $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  indépendants de la température si aucun changement d'état physique n'est observé sur l'intervalle de température  $[T_1, T_2]$ ),  $\Delta_r G^0$  est une droite affine de coefficient directeur :  $-\Delta_r S^0$ .

On peut également calculer  $\Delta_r G^0$  par les enthalpies libres de formation  $\Delta_f G^0$  des constituants de la réaction.

### • Utilisation de $\Delta_r G^0$

La connaissance de la valeur de  $\Delta_r G^0$  et de son signe permet :

- de savoir si la réaction étudiée conduit à un état d'équilibre du système chimique ou bien à une réaction quasi-totale dans le sens direct ( $\Delta_r G^0 \ll 0$ ) ou quasi-inexistante dans le sens direct ( $\Delta_r G^0 \gg 0$ ), et ce d'un point de vue thermodynamique (l'aspect cinétique n'est pas pris en compte).
- de calculer la constante d'équilibre  $K^0$  d'un système chimique par la relation :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0$$

L'expression de la constante d'équilibre est :  $K^0 = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)}$

Cet aspect sera développé plus particulièrement dans la fiche « équilibres chimiques ».

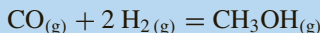
### • Température d'inversion

C'est la température, notée  $T_i$  pour laquelle  $\Delta_r G^0 = 0$ , donc :

$$T_i = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} \quad \text{et} \quad K^0 = 1$$

## Synthèse du méthanol

On considère l'équilibre chimique d'équation-bilan :



L'enthalpie standard de la réaction à 298 K vaut  $-90,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Calculez l'entropie standard  $\Delta_r S^0$  de la réaction à 298 K. Son signe était-il prévisible ?
2. Calculez l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^0$  de la réaction à 298 K.
3. Calculez la constante d'équilibre  $K_0$  à 298 K.

**Données thermodynamiques à 298 K sous  $p^0 = 1 \text{ bar}$  :**

	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$
$S^0 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	198	131	240

Constante des gaz parfaits :  
 $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Solution

1. On calcule l'entropie standard de réaction, à 298 K par :

$$\Delta_r S^0 = [S^0(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)})] - [S^0(\text{CO}_{(g)}) + 2 \times S^0(\text{H}_{2(g)})]$$

Le calcul donne :  $\Delta_r S^0 = 240 - (198 + (2 \times 131)) = -220 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ .

Le signe négatif était effectivement prévisible puisque la réaction directe (synthèse du méthanol) produit 1 mole de  $\text{CH}_3\text{OH}$  gazeux à partir de 3 moles de gaz. Cette dimi-

duction du nombre de moles de gaz diminue le désordre, confirmant le signe négatif de  $\Delta_r S^0$ .

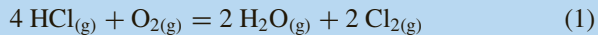
2. L'enthalpie libre standard de réaction est calculée en utilisant la relation, à 298 K :  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0 = -90,4 - (298 \times -220 \times 10^{-3}) = -24,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

3. La constante d'équilibre  $K^0$  à 298 K est obtenue en posant :

$\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0$ , ce qui donne  $K^0 = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)} = 2,3 \times 10^4$ . La valeur de  $K^0$  indique que l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

## Procédé Deacon

Il s'agit d'un procédé de fabrication du dichlore par oxydation catalytique du chlorure d'hydrogène. La réaction mise en jeu est :



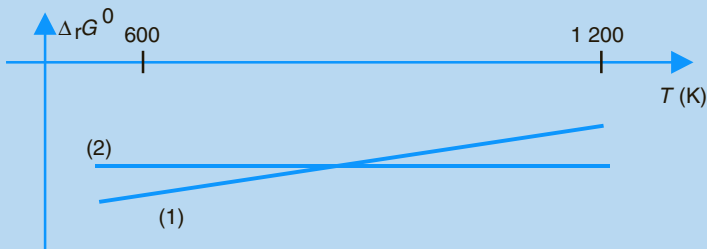
Le tableau ci-dessous donne les valeurs de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^0(T)$  de la réaction (1) à différentes températures.

$T$ (K)	600	800	1 000	1 200
$\Delta_r G^0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-37,5	-11,8	13,9	39,7

L'enthalpie libre standard de la réaction (1) vérifie la relation suivante :

$\Delta_r G^0(T) = A + B \times T$  ( $T$  en Kelvin),  $A$  et  $B$  étant deux grandeurs constantes.

1. Calculez  $A$  et  $B$  et précisez leur unité. Indiquez le nom des grandeurs  $A$  et  $B$ .
2. Précisez la formule littérale donnant la constante  $K^0$  de la réaction (1) en fonction de la température  $T$ . Calculez  $K^0$  à 750 K.
3. La figure ci-dessous reproduit deux droites (1) et (2) représentant la variation de l'enthalpie libre standard de formation de l'eau  $\Delta_r G_a^0$  et celle du chlorure d'hydrogène  $\Delta_r G_b^0$  en phase gazeuse en fonction de la température. Chaque réaction met en jeu une mole de dihydrogène.



3.1. Écrivez les équations des réactions de formation considérées.

3.2. Précisez le signe de l'entropie standard de chaque réaction  $\Delta_r S_a^0$  et  $\Delta_r S_b^0$ .

3.3. Associez à chaque réaction de formation une droite du document. Justifiez.

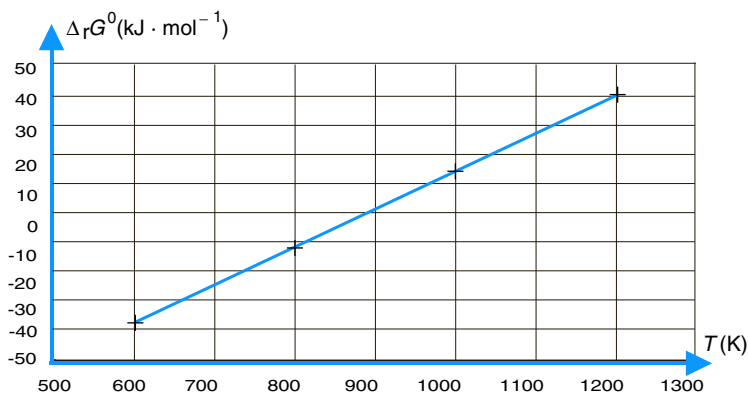
3.4. Déterminez la relation entre l'enthalpie libre standard de la réaction de Deacon,  $\Delta_r G_a^0$  et  $\Delta_r G_b^0$ .

## Solution

1. Le tracé du graphe  $\Delta_r G^0 = f(T)$  montre que  $\Delta_r G^0$  est une droite affine dans l'intervalle de température [600 K ; 1 200 K]. Une régression linéaire permet d'obtenir les valeurs de  $A$  et  $B$  :

$A = -115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $A$  et  $\Delta_r G^0$  ont la même unité).  $B$  est le coefficient directeur de

la droite :  $B = \frac{d(\Delta_r G^0)}{dT} = 0,129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .



Par définition,  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$ . En identifiant avec  $\Delta_r G^0 = A + B \times T$ , on voit que  $A$  représente l'enthalpie standard de réaction :  $A = \Delta_r H^0 < 0$  (réaction exothermique) ;  $B$  est l'opposé de l'entropie standard de réaction de la réaction (1) :  $B = -\Delta_r S^0$ .

L'énoncé suppose implicitement que l'approximation d'Ellingham est vérifiée.

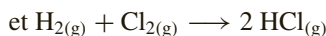
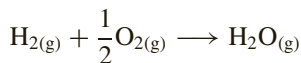
2. La constante d'équilibre  $K^0$  de la réaction (1) s'obtient à partir de la relation :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0 \text{ donc } K^0 = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)}.$$

À  $T = 750 \text{ K}$ , on calcule :  $\Delta_r G^0 = -115 + (750 \times 0,129) = -18,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le

calcul de la constante d'équilibre donne :  $K^0 = e^{\left(\frac{18,2 \times 10^3}{8,31 \times 750}\right)} = 18,5$ , à 750 K.

**3.1.** Les deux équations des réactions de formation sont :



**3.2.** Le signe de l'entropie standard des deux réactions de formation dépend des nombres stœchiométriques des espèces gazeuses dans chaque réaction.

$\Delta_r S_a^0 < 0$ , car il y a une diminution du nombre de moles des espèces gazeuses : la réaction diminue le désordre.

$\Delta_r S_b^0 \approx 0$ , car le nombre de moles des espèces gazeuses est identique : le désordre est pratiquement inchangé.

**3.3.** La question 1 rappelle que la pente de la droite  $\Delta_r G^0 = f(T)$  est l'opposé de l'entropie standard de réaction.

Puisque  $\Delta_r S_a^0 < 0$ , la pente de la droite  $\Delta_r G^0 = f(T)$  est positive, ce qui est le cas de la droite (1) ; **on peut donc associer la droite (1) à la réaction de formation de l'eau.**

Puisque  $\Delta_r S_b^0 \approx 0$ , alors  $\Delta_r G_b^0 \approx \text{constant}$ . C'est le cas de la droite (2) : **on peut donc associer à la réaction de formation du chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}_{(\text{g})}$  la droite (2).**

**3.4.** En exprimant  $\Delta_r G^0$  de la réaction de Deacon à l'aide des enthalpies libres standard de formation  $\Delta_f G^0$  des constituants de la réaction, on a :

$$\Delta_r G^0 = [2 \times \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) + 2 \times \Delta_f G^0(\text{Cl}_{2(\text{g})})] - [4 \times \Delta_f G^0(\text{HCl}_{(\text{g})}) + \Delta_f G^0(\text{H}_{2(\text{g})})]$$

$$\text{Or } \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) = \Delta_r G_a^0 \text{ et } \Delta_f G^0(\text{HCl}_{(\text{g})}) = \Delta_r G_b^0.$$

Comme  $\Delta_f G^0(\text{H}_{2(\text{g})}) = 0$  et  $\Delta_f G^0(\text{Cl}_{2(\text{g})}) = 0$ , on a finalement :

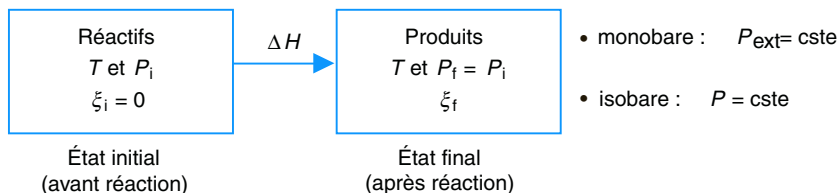
$$\Delta_r G^0 = 2 \times \Delta_r G_a^0 - 4 \times \Delta_r G_b^0$$



## I Chaleurs de réaction

### • Isobare ou monobare

On suppose que le seul travail échangé par le système chimique est celui des forces de pression extérieures.



L'enthalpie de réaction est  $\Delta_r H$  et on admet que  $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$ .

La variation d'enthalpie  $\Delta H = H_f - H_i$  du système entre les deux états s'identifie à la chaleur de réaction  $Q_P$  :

$$\Delta H = Q_P \approx \xi_f \times \Delta_r H$$

### • Isochore

Si  $V_f = V_i$ , alors la variation d'énergie interne  $\Delta U = U_f - U_i$  du système entre les deux états s'identifie à la chaleur de réaction isochore  $Q_V$  avec :

$$\Delta U = Q_V \approx \xi_f \times \Delta_r U$$

$\Delta_r U^0$  est l'énergie interne standard de réaction à  $T$  avec  $\Delta_r U \approx \Delta_r U^0$ .

**Remarque :**  $Q_P$  et  $Q_V$  peuvent être déterminées par des mesures calorimétriques. En première approximation :

$$\Delta_r H^0 \approx \Delta_r U^0 + RT \times \left( \sum \alpha'_i \text{ espèces gazeuses} - \sum \alpha_i \text{ espèces gazeuses} \right)$$

## II Réaction de combustion

### • Définition

C'est une réaction *exothermique* d'oxydoréduction (par voie sèche) dans laquelle le mélange entre combustible et comburant (le plus souvent le dioxygène  $O_2$  de l'air ou  $O_2$  pur) réagit pour donner les produits de combustion.

### • Types de combustion

- Combustion complète : le combustible est entièrement consommé. La combustion complète est dite neutre lorsqu'elle se fait avec la quantité stœchiométrique de comburant.  
Dans le cas d'un hydrocarbure  $C_XH_Y$ , les produits de combustion sont  $CO_2$  et  $H_2O$ .
- Combustion incomplète : les produits de combustion contiennent par exemple  $CO$ ,  $C$ , etc.

## III Caractéristiques de combustion

### • Pouvoir calorifique ( $PC$ ) d'un combustible

C'est l'énergie thermique (chaleur) *cédée* lors de la combustion *complète* de 1 kg de combustible liquide ou solide ou de 1 (N)m<sup>3</sup> (Normo-mètre cube) de combustible gazeux (gaz dans les conditions normales de température et de pression : 0 °C et 101 325 Pa).

- Combustion à volume constant :  $PC = -Q_V > 0$ .
- Combustion monobare ou isobare :  $PC = -Q_P > 0$ .

#### **Pouvoir calorifique inférieur ( $PC_i$ )**

L'eau formée dans les produits de combustion est à l'état gazeux.

#### **Pouvoir calorifique supérieur ( $PC_s$ )**

L'eau formée dans les produits de combustion est à l'état liquide.

### • Pouvoir comburivore $V_a$

C'est le volume d'air sec, en (N)m<sup>3</sup>, nécessaire à la combustion complète et stœchiométrique de 1 kg de combustible liquide ou solide ou de la combustion complète et stœchiométrique de 1 (N)m<sup>3</sup> de combustible gazeux.

Composition volumique de l'air sec : 21 % de  $O_2$  et 79 % de  $N_2$ .

### • Pouvoirs fumigènes

On appelle fumées les gaz présents dans les produits de combustion. Si l'air est utilisé pour amener  $O_2$ , le diazote  $N_2$  de l'air n'est pas consommé.

### Pouvoir fumigène sur fumées humides

C'est le volume, en (N)m<sup>3</sup>, de fumées libérées par la combustion complète et stœchiométrique de 1 kg de combustible liquide ou solide ou de la combustion complète et stœchiométrique de 1 (N)m<sup>3</sup> de combustible gazeux lorsque l'eau est à l'état de vapeur dans les fumées ; il est noté  $V_f'$ .

### Pouvoir fumigène sur fumées sèches

C'est le volume, en (N)m<sup>3</sup>, de fumées libérées par la combustion complète et stœchiométrique de 1 kg de combustible liquide ou solide ou de la combustion complète et stœchiométrique de 1 (N)m<sup>3</sup> de combustible gazeux lorsque l'eau est à l'état liquide dans les fumées ; il est noté  $V_f''$ .

#### • Teneur en CO<sub>2</sub>

C'est le rapport :  $\alpha = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_f'}$ .

## Combustion du butane

Le brûleur d'une chaudière est alimenté en butane C<sub>4</sub>H<sub>10(g)</sub> avec un débit massique constant de 1,93 kg · h<sup>-1</sup>, et en air à 18 °C et 1,013 bar.

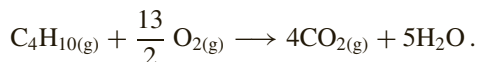
La composition de l'air ambiant est telle qu'un volume d'air contient 21 % de dioxygène en volume.

1. Écrivez l'équation de combustion complète du butane dans le dioxygène de l'air.
2. Déterminez le débit d'air ( $D_V$ )<sub>air</sub> devant alimenter le brûleur dans les conditions de fonctionnement.
3. Calculez le pouvoir comburivore du butane

**Données :** Masses molaires atomiques : H : 1 g · mol<sup>-1</sup> ; C : 12 g · mol<sup>-1</sup>  
Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

## Solution

1. L'équation de la combustion complète du butane avec le dioxygène est :



2. Lors de la combustion complète et stœchiométrique de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> :

$$(n_{\text{O}_2})_{\text{consommé}} = \frac{13}{2} \times (n_{\text{C}_4\text{H}_{10}})_{\text{consommé}}$$

Or,  $V_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \times V_m$  et  $V_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \times V_m$ , donc  $\frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{C}_4\text{H}_{10}}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}} = \frac{13}{2}$ .

Puisque  $V_{O_2} = 0,21 \times V_{air}$ , soit  $V_{air} = 4,8 \times V_{O_2}$ ,

alors  $V_{air} = 4,8 \times \frac{13}{2} \times V_{C_4H_{10}} = 31,2 \times V_{C_4H_{10}}$ .

Pendant la durée  $\Delta t$ , on a :  $\frac{V_{air}}{\Delta t} = 31,2 \times \frac{V_{C_4H_{10}}}{\Delta t}$ , c'est-à-dire :

$$(D_V)_{air} = 31,2 \times (D_V)_{C_4H_{10}}$$

Le débit massique du butane est :  $(D_m)_{C_4H_{10}} = \rho_{C_4H_{10}} \times (D_V)_{C_4H_{10}}$ .

Il est nécessaire de calculer la masse volumique du butane :

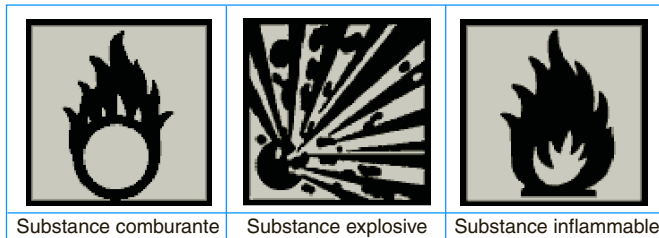
$$\rho_{C_4H_{10}} = \frac{M_{C_4H_{10}}}{V_m} \text{ avec } V_m = \frac{R \times T}{P} = \frac{8,31 \times (273 + 18)}{1,013 \times 10^5} = 23,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

et  $M_{C_4H_{10}} = 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; le calcul donne :  $\rho_{C_4H_{10}} = 2,43 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Finalement,

$$(D_V)_{air} = 31,2 \times \frac{(D_m)_{C_4H_{10}}}{\rho_{C_4H_{10}}} = 31,2 \times \frac{1,93}{2,43} = \mathbf{24,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}}$$

3. Le pouvoir comburivore  $V_a$  du butane est calculé pour  $V_{C_4H_{10}} = 1 \text{ (N)m}^3$  de butane consommé au brûleur ; or,  $V_a = 31,2 \times V_{C_4H_{10}}$  donc  $V_a = 31,2 \text{ (N)m}^3$ .

**Sécurité :** Les pictogrammes ci-dessous précisent l'aspect dangereux de certaines substances



L'étiquetage des substances indique en outre les risques particuliers du produit (phrases R) ainsi que les mesures de sécurité à prendre (phrases S) lors de son utilisation.

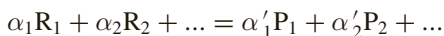
### Exemple du gaz méthane en bouteille :

R12 : Extrêmement inflammable.

S 9-16-33 : Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé ; Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles – Ne pas fumer ; Éviter l'accumulation de charges électrostatiques.

## I Activité et quotient réactionnel

Soit la réaction d'équation-bilan à  $T$  où toutes les espèces présentes constituent un système chimique fermé :



On définit le quotient réactionnel  $Q_r = \frac{a_{P_1}^{\alpha'_1} \times a_{P_2}^{\alpha'_2} \times \dots}{a_{R_1}^{\alpha_1} \times a_{R_2}^{\alpha_2} \times \dots}$

avec :

- $a_{P_i}$  : activité du constituant  $P_i$  et  $a_{R_i}$  : activité du constituant  $R_i$ .

Expressions utilisées pour les activités  $a$  des constituants :

Constituant	Gaz parfait	Soluté dans une solution diluée	Solide pur ou liquide pur seul dans sa phase	Liquide dans un mélange liquide homogène
Activité $a$	$\frac{p_i}{p^0}$	$\frac{C_i}{C^0}$	1	$x_i$

$$p^0 = 1 \text{ bar et } C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

### • Précisions :

- $p_i$  est la pression partielle (même unité que  $p^0$ ) du gaz considéré dans un mélange de gaz (s'il est seul,  $p_i$  est la pression du gaz) avec  $p_i = x_i P_{\text{tot}}$ , où  $x_i$  est la fraction molaire du gaz considéré dans le mélange gazeux ( $x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_g}$ , avec  $n_i$  le nombre de moles du gaz et  $\Sigma n_g$  le nombre total de moles de gaz à un instant  $t$  de la réaction).
- $C_i$  est la concentration molaire du soluté en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans le cas d'une solution diluée, l'activité du solvant est  $a_{\text{solvant}} \approx 1$ .
- Pour un liquide dans un mélange liquide homogène,  $x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_{\text{liq}}}$

### Remarque

L'activité  $a$  d'un constituant est sans unité : il en est de même pour  $Q_r$ .

## II Constante d'équilibre

### • Définition

Lorsque le système chimique est à l'équilibre, les activités des constituants prennent les valeurs  $a_{\text{éq}}$  et le quotient réactionnel ( $Q_r$ )<sub>éq</sub> =  $K^0$  s'écrit :

$$K^0 = \frac{\left(a_{P_1}^{\alpha'_1}\right)_{\text{éq}} \times \left(a_{P_2}^{\alpha'_2}\right)_{\text{éq}} \times \dots}{\left(a_{R_1}^{\alpha_1}\right)_{\text{éq}} \times \left(a_{R_2}^{\alpha_2}\right)_{\text{éq}} \times \dots}$$

(Loi de Guldberg et Waage)

$K^0$  est la constante (sans unité) de l'équilibre ; sa valeur ne dépend que de la température du système.

### Remarque

Dans de nombreux exercices, on définit pour un **mélange homogène**

**gazeux** la constante (**avec une unité**)  $K_P = \frac{p_{P_1}^{\alpha'_1} \times p_{P_2}^{\alpha'_2} \times \dots}{p_{R_1}^{\alpha_1} \times p_{R_2}^{\alpha_2} \times \dots}$  faisant

intervenir les pressions partielles  $p$  des gaz (en bar, Pa, ou autre) et non les activités des gaz.

### • Équilibre dynamique

Dans l'état d'équilibre, la composition du système n'évolue plus, mais la réaction directe et la réaction inverse continuent de se dérouler : leurs vitesses sont alors égales. L'équilibre est qualifié de **dynamique**.

### • Relations importantes

- Système à l'équilibre :  $\Delta_r G^0 + RT \times \ln K^0 = 0 \iff K^0 = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)}$
- Système hors équilibre :  $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \times \ln Q_r$ , soit  $\Delta_r G = RT \times \ln \frac{Q_r}{K^0}$ .

### • Valeur de $K^0$ et conséquences

Pour une température  $T$  donnée :

- Lorsque  $K^0 > 10^4$ , la réaction est très déplacée dans le sens direct. Si  $K^0 \gg 10^4$ , la réaction directe est quasi-totale.
- Lorsque  $0 < K^0 < 10^{-4}$ , la réaction directe n'est pas favorisée. Si  $0 < K^0 \ll 10^{-4}$ , la réaction directe est quasi-nulle.

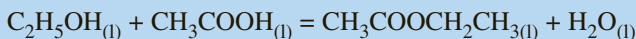
### III Évolution de la réaction

Si, à la température  $T$  et pour un avancement  $\xi$  donné,

- $Q_r < K^0$  (ou  $\Delta_r G < 0$ ), alors le système évolue spontanément dans le sens direct pour atteindre l'équilibre si les conditions le permettent ;
- $Q_r > K^0$  (ou  $\Delta_r G > 0$ ), alors le système évolue spontanément dans le sens inverse pour atteindre l'équilibre si les conditions le permettent.

#### Estérisation

Un mélange initial équimolaire d'éthanol (alcool)  $C_2H_5OH$  et d'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  conduit à la formation d'ester et d'eau. L'équilibre est :



En chauffant et en utilisant un catalyseur, la composition du système à l'équilibre est :  $\frac{2}{3}$  moles d'ester et  $\frac{2}{3}$  moles d'eau.

Calculez le quotient réactionnel initial  $(Q_r)_i$  et la constante  $K^0$  de l'équilibre.

#### Solution

Tous les constituants sont liquides et forment une phase liquide homogène, donc l'activité de chaque constituant est égale à sa fraction molaire  $x_i$  dans le mélange. À tout instant et pour toute composition du système, on a :

$$Q_r = \frac{x_{\text{ester}} \times x_{\text{eau}}}{x_{\text{acide}} \times x_{\text{alcool}}} = \frac{n_{\text{ester}} \times n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \times n_{\text{alcool}}}$$

À  $t = 0$ ,  $n_{\text{ester}} = 0 = n_{\text{eau}}$  donc  $(Q_r)_i = 0$ .

$$\text{À l'équilibre, } (Q_r)_{\text{éq}} = K^0 = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} \times (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{éq}} \times (n_{\text{alcool}})_{\text{éq}}} = \frac{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}} = 4.$$

Puisque  $(Q_r)_i < K^0$ , le système évolue spontanément dans le sens direct.

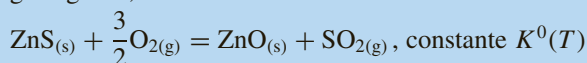
### Remarque

L'eau ne joue pas le rôle de solvant dans cette réaction : il faut donc tenir compte de son activité.

## Grillage de la blende

Le principal minerai de zinc est le sulfure de zinc ZnS. Par la suite, on appellera blende le sulfure de zinc ZnS. La préparation de zinc métallique à partir de blende se fait en deux étapes. On s'intéresse ici à la première étape, qui consiste à préparer l'oxyde de zinc ZnO par grillage de la blende.

La réaction de grillage est, à 298 K :



1. Exprimez  $K^0(T)$  de la réaction de grillage en fonction des activités des constituants.
2. Exprimez  $K^0(T)$  en fonction des paramètres suivants :  $p_{\text{O}_2}$ ,  $p_{\text{SO}_2}$  (pressions partielles à l'équilibre),  $p^0$  (pression de référence).
3. Exprimez  $K^0(T)$  en fonction des paramètres suivants :  $n_{\text{O}_2}$ ,  $n_{\text{SO}_2}$  (quantités de matière à l'équilibre),  $p^0$ ,  $P_T$ , pression totale et  $n_T$ , nombre de moles total dans l'état gazeux.

## Solution

$$1. \text{ La constante } K^0(T) \text{ de l'équilibre est : } K^0(T) = \frac{\left(a_{\text{ZnO}_{(s)}}\right)_{\text{éq}} \times \left(a_{\text{SO}_{2(g)}}\right)_{\text{éq}}}{\left(a_{\text{ZnS}_{(s)}}\right)_{\text{éq}} \times \left(a_{\text{O}_{2(g)}}\right)_{\text{éq}}^{3/2}}.$$

Les constituants solides sont seuls dans leurs phases respectives, donc :

$$\left(a_{\text{ZnO}_{(s)}}\right)_{\text{éq}} = 1 \text{ et } \left(a_{\text{ZnS}_{(s)}}\right)_{\text{éq}} = 1. \text{ On en déduit : } K^0(T) = \frac{\left(a_{\text{SO}_{2(g)}}\right)_{\text{éq}}}{\left(a_{\text{O}_{2(g)}}\right)_{\text{éq}}^{3/2}}.$$

2. L'activité d'un gaz (parfait) dans un mélange gazeux est le rapport de sa pression partielle dans le mélange à la pression standard  $p^0$ . On a donc :

$$K^0(T) = \frac{p_{\text{SO}_2} \times (p^0)^{3/2}}{(p_{\text{O}_2})^{3/2} \times p^0}, \text{ soit } K^0(T) = \frac{p_{\text{SO}_2}}{(p_{\text{O}_2})^{3/2}} \times (p^0)^{1/2}.$$

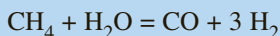


3. La pression partielle  $p_i$  d'un gaz dans un mélange est  $p_i = x_i \times P_T$ . Pour l'équilibre étudié,  $p_{O_2} = x_{O_2} \times P_T$ , avec  $x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_T}$  et  $p_{SO_2} = x_{SO_2} \times P_T$ , avec  $x_{SO_2} = \frac{n_{SO_2}}{n_T}$ . En remplaçant dans l'expression de  $K^0(T)$ , on obtient :

$$K^0(T) = \frac{n_{SO_2}}{n_{O_2}^{3/2}} \times (n_T)^{1/2} \times \left( \frac{P^0}{P_T} \right)^{1/2}$$

## Production du gaz hydrogène

Le reformage du méthane est réalisé par des réactions avec la vapeur d'eau produisant l'hydrogène et les oxydes de carbone, servant à différentes synthèses organiques. On étudie la réaction suivante en phase gazeuse :



1. Exprimez la constante  $K_p$  de la réaction relative aux pressions partielles.
2. En supposant que le mélange initial soit de une mole de méthane pour une mole d'eau (vapeur), donnez, en utilisant l'équation de la réaction, le nombre de moles de chaque constituant à l'équilibre. On appellera  $n_{\text{éq}}$  le nombre de moles de CO à l'équilibre. Exprimez la fraction molaire de chaque constituant du mélange en fonction de  $n_{\text{éq}}$ .
3. Donnez une nouvelle expression de  $K_p$  en fonction de  $n_{\text{éq}}$  et de la pression totale.
4. La réaction se déroule à 800 °C, sous une pression  $P_{\text{tot}} = 1$  bar. La valeur expérimentale de  $n_{\text{éq}}$  étant  $n_{\text{éq}} = 0,913$ , calculez la valeur de  $K_p$ .

## Solution

1. L'expression de la constante relative aux pressions partielles est :

$$K_p = \frac{p_{CO} \times (p_{H_2})^3}{p_{CH_4} \times p_{H_2O}}$$

2. Construction du tableau d'avancement de la réaction équilibrée :

	CH <sub>4(g)</sub>	+ H <sub>2O(g)</sub>	= CO(g)	+ 3 H <sub>2(g)</sub>	
quantités initiales (mol)	1	1	0	0	
quantités à l'équilibre (mol)	$1 - n_{\text{éq}}$	$1 - n_{\text{éq}}$	$n_{\text{éq}}$	$3 n_{\text{éq}}$	$\Sigma n_g = 2 + 2n_{\text{éq}}$

3. La pression partielle  $p_i$  d'un gaz dans le mélange gazeux est :  $p_i = x_i \times P_{\text{tot}}$ .  
On peut donc exprimer  $K_p$  de la façon suivante :

$$K_p = \frac{x_{\text{CO}} \times (x_{\text{H}_2})^3}{x_{\text{CH}_4} \times x_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{(P_{\text{tot}})^4}{(P_{\text{tot}})^2} = \frac{x_{\text{CO}} \times (x_{\text{H}_2})^3}{x_{\text{CH}_4} \times x_{\text{H}_2\text{O}}} \times (P_{\text{tot}})^2,$$

soit encore  $K_p = \frac{\frac{n_{\text{éq}}}{\Sigma n_{\text{g}}} \times \left(\frac{3n_{\text{éq}}}{\Sigma n_{\text{g}}}\right)^3}{\left(\frac{1-n_{\text{éq}}}{\Sigma n_{\text{g}}}\right) \times \left(\frac{1-n_{\text{éq}}}{\Sigma n_{\text{g}}}\right)} \times (P_{\text{tot}})^2$ , qui se réécrit :

$$K_p = \frac{27n_{\text{éq}}^4}{(1-n_{\text{éq}})^2} \times \frac{(P_{\text{tot}})^2}{(\Sigma n_{\text{g}})^2}.$$

Finalement, en tenant compte du fait que  $\Sigma n_{\text{g}} = 2 + 2n_{\text{éq}} = 2(1 + n_{\text{éq}})$ , on obtient :

$$K_p = \frac{27n_{\text{éq}}^4}{4(1-n_{\text{éq}})^2 \times (1+n_{\text{éq}})^2} \times (P_{\text{tot}})^2.$$

4. En prenant  $n_{\text{éq}} = 0,913$ , on obtient :  $K_p = 1,69 \cdot 10^2 \text{ bar}^2$ .

**Remarque :** La valeur de la constante de l'équilibre étudié est donc  $K^\circ = 1,69 \cdot 10^2$  à  $800^\circ \text{C}$ .

Bien que  $K^\circ < 10^4$ , le rendement  $r$  de production du gaz hydrogène (donc celui de CO) est satisfaisant. ( $r$  est égal à la quantité de  $\text{H}_2$  obtenu à l'équilibre sur la quantité de  $\text{H}_2$  qu'on obtiendrait si la réaction était totale, soit  $r = 91,3 \%$ ).

# Déplacement des équilibres chimiques

## I Loi de déplacement

### • Loi de modération ou principe de Le Chatelier

Cette loi s'applique de façon sûre dans les cas cités dans cette fiche. Son énoncé est le suivant :

#### Loi de modération

Un système chimique dans l'état d'équilibre (1) évolue dans le sens qui tend à s'opposer à la modification qu'il subit pour atteindre l'état d'équilibre (2).

### • Influence de la température

Si, à pression totale  $P_{\text{tot}}$  constante :

- on augmente la température  $T$  du système à l'équilibre, alors il évolue dans le sens de la réaction endothermique (absorption de chaleur).
- on diminue la température  $T$  du système à l'équilibre, alors il évolue dans le sens de la réaction exothermique (libération de chaleur).

La modification de  $T$  est sans effet sur une réaction athermique :  $\Delta_r H^0 \approx 0$ .

La **loi de Van't Hoff** permet de calculer la nouvelle valeur de la constante d'équilibre  $K^0$  après modification de  $T$ .

#### Loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Forme différentielle de la loi (T en K).

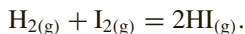
### • Influence de la pression

Dans le cas d'un système comportant une phase gazeuse, si, à température  $T$  constante :

- on augmente la pression  $P_{\text{tot}}$  du système à l'équilibre, alors il évolue dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.
- on diminue la pression  $P_{\text{tot}}$  du système à l'équilibre, alors il évolue dans le sens qui augmente le nombre de moles de gaz.

La modification de  $P_{\text{tot}}$  est sans effet sur l'état d'équilibre d'un système qui ne met en jeu aucune variation du nombre de moles de gaz.

### Exemple



#### • Introduction d'un constituant

- Constituant inerte, solide ou liquide : pas de déplacement de l'équilibre si  $T$  reste constante.
- Constituant gazeux inerte :
  - pas de déplacement de l'équilibre si  $T$  et  $V$  restent constants.
  - déplacement de l'équilibre dans le sens qui augmente le nombre de moles de gaz si  $T$  et  $P$  restent constants.
- Constituant solide ou liquide de la réaction : pas de déplacement de l'équilibre si  $T$  et  $V$  restent constants.
- Constituant gazeux de la réaction : déplacement ou non, si  $T$  et  $P$  restent constants, suivant les cas.

## II Variance

#### • Facteurs d'équilibre

Ce sont les paramètres sur lesquels il est possible d'agir pour permettre un déplacement de l'équilibre. Parmi ceux-ci figurent la température, la pression totale, les fractions molaires (ou les pressions partielles).

#### • Règle des phases

La variance  $v$  d'un système à l'équilibre indique le nombre de facteurs d'équilibre indépendants qu'il est nécessaire de fixer pour que l'état du système soit parfaitement déterminé.

La règle des phases ou relation de Gibbs permet de calculer la variance :

$$v = c - \delta + 2 - \varphi,$$

avec :

- Le chiffre 2 représente les 2 facteurs d'équilibre température et pression totale (dans certains cas, la pression totale n'est pas un facteur d'équilibre : on écrit alors le chiffre 1, qui représente le facteur d'équilibre température).
- $c$  : nombre de constituants indépendants ;  $c = n - r$  (avec  $n$ , nombre de constituants de l'équilibre et  $r$ , nombre d'équilibres chimiques entre les constituants).

**Remarque :** seul le cas  $r = 1$  est envisagé.

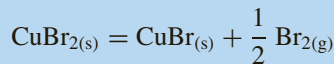
- $\delta$  est le nombre de relations particulières entre les constituants d'une même phase.
- $\varphi$  est le nombre de phases présentes à l'équilibre.

### Cas particuliers :

- Si  $\nu = 0$  : le système est invariant. L'état d'équilibre est réalisé pour une seule température (si celle-ci change, il y a rupture d'équilibre).
- Si  $\nu = 1$  : le système est monovariant. L'équilibre est parfaitement défini en connaissant un paramètre (la température par exemple).
- Si  $\nu = 2$  : le système est divariant. À partir de  $\nu = 2$ , un déplacement d'équilibre est réalisable en faisant varier un facteur d'équilibre, les autres étant maintenus constants.

## Bromure de cuivre

On se propose d'étudier l'équilibre suivant :



Le dibrome  $\text{Br}_2$  est un gaz assimilé à un gaz parfait. Les deux solides ne sont pas miscibles.

L'enthalpie standard de réaction à 298 K est :  $\Delta_r H^0 = 47,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On mesure la pression en dibrome à l'équilibre et on obtient :  $p_1 = 6,71 \times 10^{-3} \text{ bar}$  à  $T_1 = 450 \text{ K}$ .

1. Déterminez la valeur de la constante d'équilibre  $K_1^0$  à  $T_1$ .
2. Quelle est l'influence, à pression constante, de la température sur l'équilibre étudié ?
3. Calculez la valeur de  $K_2^0$  à  $T_2 = 550 \text{ K}$  (moyennant une approximation à préciser), ainsi que la pression  $p_2$  correspondante en dibrome.
4. Dans un récipient vide de volume  $V = 2,0 \text{ litres}$ , maintenu à 550 K, on introduit 0,20 mole de bromure de cuivre (II) solide  $\text{CuBr}_2$ . Calculez les quantités de matière des espèces chimiques présentes à l'équilibre.

## Solution

1. La constante d'équilibre, à  $T_1$ , a pour expression :

$$K_1^0 = \frac{(a_{\text{CuBr}_{(s)}})_{\text{éq}} \times (a_{\text{Br}_{2(g)}})_{\text{éq}}^{1/2}}{(a_{\text{CuBr}_{2(s)}})_{\text{éq}}}. \text{ Chaque solide est seul dans sa phase (donc pur), par}$$

conséquent :  $(a_{\text{CuBr}_{(s)}})_{\text{éq}} = 1$  et  $(a_{\text{CuBr}_{2(s)}})_{\text{éq}} = 1$ . Le gaz  $\text{Br}_2$  est parfait, donc

$$(a_{\text{Br}_{2(g)}})_{\text{éq}} = \frac{(p_{\text{Br}_2})_{\text{éq}}}{p^0}. \text{ Finalement, } K_1^0 = \left(\frac{p_1}{p^0}\right)^{1/2} = 8,19 \times 10^{-2}.$$

2. Si le système est à l'équilibre à la température  $T_1$ , en augmentant la température jusqu'à la valeur  $T_2$  il évolue dans le sens de la réaction endothermique (qui absorbe la chaleur) : le principe de Le Chatelier est vérifié.

Donc une élévation de température favorise *thermodynamiquement* la réaction directe.

3. L'intégration de la loi de Van't Hoff permet de calculer  $K_2^0$  à condition de supposer  $\Delta_r H^0$  indépendante de  $T$  entre 298 K et 550 K. On a :

$$\int_{\ln K_1^0}^{\ln K_2^0} d \ln K^0 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\text{Soit } \ln K_2^0 - \ln K_1^0 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \left[-\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2} \text{ et } \ln K_2^0 = \ln K_1^0 + \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

$$\text{on trouve : } \ln K_2^0 = \ln 8,19 \times 10^{-2} + \frac{47,35 \times 10^3}{8,31} \times \left(\frac{1}{450} - \frac{1}{550}\right) = -0,200,$$

$$\text{donc : } K_2^0 = e^{-0,200} = 8,19 \times 10^{-1}. \text{ Or } K_2^0 = \left(\frac{p_2}{p^0}\right)^{1/2}. \text{ On en déduit la pression}$$

$$\text{d'équilibre du dibrome à } T_2 : p_2 = (K_2^0)^2 \times p^0 = 6,70 \times 10^{-1} \text{ bar}.$$

4. Dans l'état initial,  $(Q_r)_i = 0$ , donc l'évolution spontanée du système se fait dans le sens direct (formation de  $\text{CuBr}$  et  $\text{Br}_2$ ).

	$\text{CuBr}_{2(s)}$	=	$\text{CuBr}_{(s)}$	+	$\frac{1}{2} \text{Br}_{2(g)}$
quantités initiales (mol)	0,20		0		0
quantités à l'équilibre (mol)	$0,20 - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$\frac{\xi_{\text{éq}}}{2}$

L'équation d'état des gaz parfaits permet de calculer  $\xi_{\text{éq}}$  :

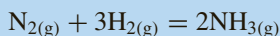
$$(n_{\text{Br}_2})_{\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{2} = \frac{p_2 V}{RT_2}, \text{ soit}$$

$\xi_{\text{éq}} = \frac{2p_2V}{RT_2} = \frac{2 \times 6,70 \times 10^{-1} \times 10^5 \times 2 \times 10^{-3}}{8,31 \times 550} = 5,87 \times 10^{-2} \text{ mol}$ . La composition du système à l'équilibre est :

	CuBr <sub>2(s)</sub>	CuBr <sub>(s)</sub>	Br <sub>2(g)</sub>
quantités à l'équilibre (mol)	$1,41 \times 10^{-1}$	$5,87 \times 10^{-2}$	$2,93 \times 10^{-2}$

## Synthèse de l'ammoniac

La synthèse du gaz ammoniac est réalisée, industriellement, selon l'équilibre chimique d'équation :



1. Sachant que cette réaction est de nature exothermique, à la température de l'équilibre, quel est l'effet d'une variation de température sur cet équilibre ? Pour quelle raison la synthèse de NH<sub>3</sub> est-elle effectuée à 450 °C ?
2. Quel est l'effet d'une variation de pression sur cet équilibre (à température constante) ? Justifiez.
3. Quel est l'effet d'un ajout de diazote gazeux N<sub>2</sub> sur l'équilibre, à température et volume constants ?

## Solution

1. Une diminution de température déplace l'équilibre dans le sens de la réaction exothermique (synthèse de NH<sub>3</sub>). Si la diminution de température est favorable (pour la synthèse de NH<sub>3</sub>) d'un point de vue *thermodynamique*, elle ne l'est pas d'un point de vue *cinétique* (la vitesse de réaction diminue avec *T*) : c'est la raison pour laquelle on opère à 450 °C (*thermodynamiquement* peu favorable).

2. L'activité de chaque gaz (supposé parfait) est  $\frac{p_i}{p^0}$  avec  $p_i = x_i \times P_{\text{tot}}$ . La constante d'équilibre, à *T*, est :

$$K^0 = \frac{(x_{\text{NH}_3})_{\text{éq}}^2}{(x_{\text{N}_2})_{\text{éq}} \times (x_{\text{H}_2})_{\text{éq}}^3} \times \left(\frac{p^0}{P_{\text{tot}}}\right)^2$$

Une augmentation de  $P_{\text{tot}}$  provoque une évolution du système dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz (loi de modération), c'est-à-dire, pour la réaction étudiée, dans le sens de formation de NH<sub>3</sub>.

En effet, si  $P_{\text{tot}}$  augmente,  $\left(\frac{p^0}{P_{\text{tot}}}\right)^2$  diminue, donc  $\frac{(x_{\text{NH}_3})_{\text{éq}}^2}{(x_{\text{N}_2})_{\text{éq}} \times (x_{\text{H}_2})_{\text{éq}}^3}$  augmente

(puisque la valeur de  $K^0$  est fixée à température constante), ce qui signifie une augmentation de  $(x_{\text{NH}_3})_{\text{éq}}$  et une diminution de  $(x_{\text{N}_2})_{\text{éq}}$  et  $(x_{\text{H}_2})_{\text{éq}}$ .

La synthèse de NH<sub>3</sub> est réalisée à pression élevée (200 bar).

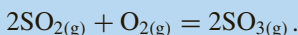
3. En remplaçant chaque fraction molaire par sa relation de définition  $x_i = \frac{n_i}{\sum n_g}$  dans l'expression de  $K^0$ , on obtient :

$$K^0 = \frac{(n_{\text{NH}_3})_{\text{éq}}^2}{(n_{\text{N}_2})_{\text{éq}} \times (n_{\text{H}_2})_{\text{éq}}^3} \times \left( \frac{\sum n_g \times p^0}{P_{\text{tot}}} \right)^2$$

La phase gazeuse étant assimilée à un gaz parfait,  $P_{\text{tot}}V = \sum n_g RT$  donc  $\frac{\sum n_g}{P_{\text{tot}}} = \frac{V}{RT}$  et  $K^0 = \frac{(n_{\text{NH}_3})_{\text{éq}}^2}{(n_{\text{N}_2})_{\text{éq}} \times (n_{\text{H}_2})_{\text{éq}}^3} \times \left( \frac{V \times p^0}{R \times T} \right)^2$ . À  $T$  et  $V$  constants, l'introduction de diazote gazeux conduit à une diminution momentanée du quotient réactionnel  $Q_r$  (puisque  $n_{\text{N}_2}$  est au dénominateur de  $Q_r$ ) : le système évolue alors spontanément dans le sens direct, donc dans le sens qui consomme  $\text{N}_2$ .

## Calculs de variance

Soit l'équilibre chimique, à température constante, d'équation



Calculez la variance d'un système à l'équilibre contenant  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$  lorsque les réactifs sont introduits :

- dans des proportions quelconques.
- dans les proportions stœchiométriques.

Que peut-on déduire de la valeur obtenue dans les deux cas ?

## Solution

La variance d'un tel système s'obtient en appliquant la règle des phases ou relation de Gibbs :  $\nu = (n - r - \delta) + 2 - \varphi$ .

Pour l'équilibre (unique) homogène étudié ( $r = 1$ ), le nombre de constituants est :  $n = 3$ . Le nombre de phases est  $\varphi = 1$  (une phase gazeuse).

- Lorsque les réactifs sont introduits dans des proportions quelconques,  $\delta = 0$  donc :  
 $\nu = 3 - 1 + 2 - 1 = 3$ .

L'état du système est parfaitement déterminé en fixant 3 paramètres (la pression totale et une fraction molaire ou une pression partielle, la température l'étant déjà). L'équilibre est **trivariant**.

- Lorsque les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, il y a une relation particulière entre les fractions molaires  $x$  : en effet, pour tout avancement  $\xi$ , on a toujours :  $x_{\text{SO}_2} = 2 \times x_{\text{O}_2}$ , donc  $\delta = 1$ .

Dans ce cas,  $\nu = 3 - 1 - 1 + 2 - 1 = 2$ .

L'état du système est parfaitement déterminé en fixant 2 paramètres ( $P_{\text{tot}}$  et  $T$  par exemple). L'équilibre est **divariant**.



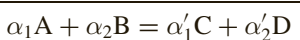
# Généralités sur les dosages

## I Méthodes

Doser une espèce chimique A en solution, c'est déterminer sa concentration molaire [A] ou massique  $C_m(A)$ .

Deux méthodes classiques :

- **Méthode physique** : on mesure une grandeur physico-chimique (absorbance, par exemple) liée mathématiquement à [A] ou  $C_m(A)$ . (cf. exercice).
- **Méthode chimique** : on prélève un échantillon et on fait réagir A avec une espèce chimique B selon la *réaction de dosage* :



Elle doit avoir trois propriétés :

- Quantitative ( $K^0 \geq 10^4$ ).
- Rapide.
- Unique.

Dans ce cas, on dit que l'on réalise un **titrage**.

## II Les titrages

### • Équivalence

Elle est réalisée lorsque A et B ont été mélangées dans les proportions stœchiométriques. Le volume ajouté s'appelle volume équivalent  $V_E$ .

La demi-équivalence correspond à un volume ajouté égal à  $\frac{V_E}{2}$ .

### • Repérage de l'équivalence

À l'équivalence, l'échantillon dosé change de nature ; cela se traduit par une brusque modification d'une grandeur physique mesurée ou observée : saut de pH (le point d'équivalence étant déterminé par la méthode des tangentes parallèles), changement de couleur de l'échantillon (le pH à l'équivalence devant appartenir à la zone de virage de l'indicateur), changement de l'évolution d'une conductivité, etc.

• Relation à l'équivalence

$$\frac{(n_A)_{\text{initial}}}{\alpha_1} = \frac{(n_B)_{\text{ajouté}}}{\alpha_2}$$

## Dosage spectrophotométrique

En présence d'o-phénanthroline, les ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  réagissent avec apparition d'une coloration rouge. La concentration des ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  d'une solution  $S_0$  peut alors être déterminée par la mesure de son absorbance  $A$  à une certaine longueur d'onde (ici 500 nm). Il faut préalablement réaliser une échelle de teintes, l'hydroquinone stabilisant les ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ .

### 1. Préparation de l'échelle de teintes

À partir d'une solution  $S$  contenant 20,0 mg d'ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  par litre, on réalise les mélanges présentés dans le tableau, on les complète à 50,0 mL avec de l'eau distillée puis on mesure l'absorbance  $A$  de chaque solution obtenue.

mélange n°	1	2	3	4	5	6
volume $V$ de solution $S$ (en mL)	25,0	22,5	20,0	17,5	15,0	12,5
volume de solution d'o-phénanthroline (en mL)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
volume d'hydroquinone (en mL)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
volume total (en mL)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
absorbance $A$	1,80	1,60	1,45	1,25	1,05	0,90

**1.1.** Déterminez la relation donnant pour chaque mélange la concentration massique  $C_m$  en ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  en fonction du volume  $V$  utilisé.

**1.2.** Tracez  $A = f(C_m)$

**2.** Détermination de la concentration en ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  de  $S_0$

À partir de la solution  $S_0$ , on réalise le mélange indiqué ci-après. Déduisez du graphe la concentration massique  $(C_m)_0$  en ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  pour la solution  $S_0$ .

**Donnée :** masse molaire en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{Fe}) = 55,8$ .

volume de solution $S_0$ (en mL)	5,00
volume de solution d'o-phénanthroline (en mL)	2,00
volume d'hydroquinone (en mL)	1,00
volume total (en mL)	50,0
<b>absorbance</b>	<b>1,35</b>

## Solution

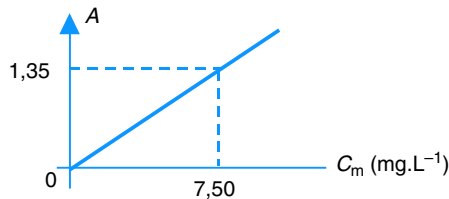
1.1.

solution mère	solution fille
$C = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$C' = C_m$
$V \text{ mL}$	$V' = 50 \text{ mL}$
$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{C \times V}{M}$	$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{C' \times V'}{M}$

On déduit que :  $C_m = \frac{V}{50} \times 20$  (en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

1.2.

mélange n°	1	2	3	4	5	6
$C_m$ (en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	10	9	8	7	6	5



2. D'après le graphe,  $A = 1,35$  correspond à  $C_m = 7,50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , valeur caractérisant le mélange réalisé à partir de  $S_0$ .

Par conséquent, pour déduire  $(C_m)_0$  :

solution mère	solution fille
$C = (C_m)_0$	$C' = 7,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
$V = 5 \text{ mL}$	$V' = 50 \text{ mL}$
$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{C \times V}{M}$	$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{C' \times V'}{M}$

On a donc :  $(C_m)_0 = \frac{C' \times V'}{V}$ .

On déduit que :  $(C_m)_0 = 75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

## Dosages des ions chlorure

17

Les ions mercuriques  $\text{Hg}^{2+}$  permettent de doser les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  par une réaction donnant le complexe  $\text{HgCl}_2$ .

On considère un échantillon de 20,0 mL d'une solution de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ), auquel on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré convenablement choisi. On ajoute progressivement une solution de nitrate mercurique ( $2\text{NO}_3^- + \text{Hg}^{2+}$ ) à  $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Un changement de couleur est observé pour un volume  $V_E$  ajouté égal à 12 mL.

**Donnée :**  $K_d(\text{HgCl}_2) = 6,3 \times 10^{-14}$

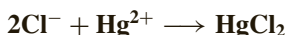
1. Écrivez l'équation de la réaction de dosage ; donnez sa constante d'équilibre et concluez.
2. Déterminez la concentration molaire de l'échantillon en ions  $\text{Cl}^-$
3. Déterminez la concentration en  $\text{HgCl}_2$  à l'équivalence

### Solution



La constante d'équilibre est  $K = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2 \times [\text{Hg}^{2+}]} = \frac{1}{K_d} \approx 1,6 \times 10^{13}$

**Cette valeur étant très élevée, la réaction est totale ; on pourrait écrire :**



2. À l'équivalence,  $\frac{n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}}}{2} = n(\text{Hg}^{2+})_{\text{ajouté}}$

d'où  $n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}} = 2 \times 4 \times 10^{-2} \times 12 \times 10^{-3} = 9,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{initial}} = \frac{9,6 \times 10^{-4}}{20 \times 10^{-3}} = 4,8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

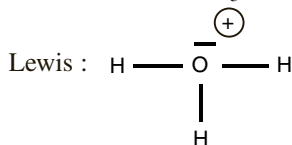
3. À l'équivalence,  $n(\text{HgCl}_2)_{\text{formés}} = n(\text{Hg}^{2+})_{\text{ajouté}} = 4 \times 10^{-2} \times 12 \times 10^{-3}$

$n(\text{HgCl}_2)_{\text{formés}} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ mol}$

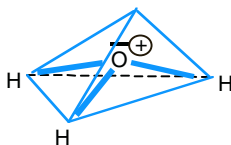
d'où  $[\text{HgCl}_2] = \frac{4,8 \times 10^{-4}}{32 \times 10^{-3}} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

I L'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ 

En solution, l'ion  $\text{H}^+$  (= le proton  $\text{H}^+$ ) n'existe pas. Il est lié à une molécule d'eau : l'ion devient alors  $\text{H}_3\text{O}^+$  (encore noté  $\text{H}^+_{\text{aq}}$  (aq = aqueux)).



Géométrie :  
(VSEPR)



## Remarque

L'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est solvato par 3 molécules d'eau, interagissant par liaison hydrogène. On devrait écrire  $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$  mais cette notation est peu utilisée.

## II pH d'une solution aqueuse

Par définition,  $pH = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$ , avec  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  activité des ions oxonium.

Pour une solution diluée,  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0}$  (cf. fiche 9) ;  
d'où

$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH},$$

en exprimant  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pour une solution concentrée,  $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0}$ ,  
avec  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$  donné par une formule faisant intervenir la force ionique de la solution.

Le résultat d'une mesure ou d'un calcul du pH se donne en général avec  
**1 chiffre après la virgule.**

### III Autoprotolyse de l'eau pure

- **Mise en évidence**

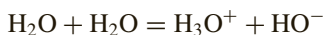
L'eau pure a une conductivité électrique faible, mais non nulle : elle contient donc des ions.

À 25 °C, le  $pH$  de l'eau pure vaut 7, donc  $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  : l'eau pure contient donc un peu d'ions  $H_3O^+$ , les autres ions présents ne pouvant être que les **ions hydroxyde**  $HO^-$ . L'eau étant électriquement neutre, on déduit que  $[HO^-] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**L'eau pure contient donc des ions  $H_3O^+$  et  $HO^-$  en faible quantité.**

- **Produit ionique  $K_e$**

L'équation de la réaction (réaction d'autoprotolyse) se produisant est :



La constante d'équilibre  $K^0(T)$  est telle que :  $K^0(T) = \frac{a_{H_3O^+} \times a_{HO^-}}{(a_{H_2O})^2}$ , or  $a_{H_2O} \approx 1$  (cf. fiche 9), donc, **en exprimant les concentrations en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$** ,

$$K^0(T) = [H_3O^+] \times [HO^-].$$

$K^0(T)$  est noté  $K_e(T)$  et s'appelle le **produit ionique de l'eau**.

Pour toute solution aqueuse :  $K_e(T) = [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$  à 298 K.

**Remarque :**

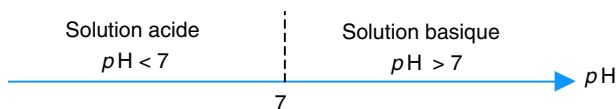
On définit la grandeur  $pK_e$  telle que  $pK_e = -\log K_e$

**Conséquence :** Pour une solution diluée, ( $[H_3O^+] < 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[HO^-] < 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) on déduit facilement que cela correspond à :  **$1 < pH < 13$**  à 298 K.

- **Solution acide ou basique**

- Une solution est acide si  $[H_3O^+] > [OH^-]$ .
- Une solution est basique si  $[H_3O^+] < [OH^-]$ .
- Une solution est neutre si  $[H_3O^+] = [OH^-]$ .

À 298 K, on déduit facilement :



## IV Acides et bases fortes

### • Acides et bases fortes

Un acide fort est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau pour donner des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (1 mole de  $\text{H}_3\text{O}^+$  par mole d'acide pour un monoacide fort).

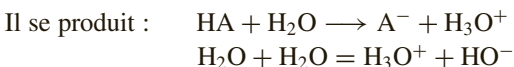


Une base forte est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau pour donner des ions  $\text{HO}^-$  par mole de base (1 mole de  $\text{HO}^-$  par mole de base pour une monobase forte).



### • pH d'une solution d'acide fort

Soit une solution diluée d'un acide fort HA de concentration  $C$ .



- Si  $C > 10^{-6,5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , l'autoprotolyse peut être négligée ; on a :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = C$ , donc

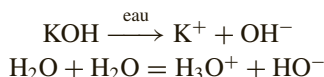
$$pH = -\log C$$

- Si  $C < 10^{-6,5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , il faut tenir compte de l'autoprotolyse.

### • pH d'une solution de base forte

Soit une solution diluée d'une base forte KOH de concentration  $C$ .

Il se produit :



- Si  $C > 10^{-6,5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , l'autoprotolyse peut être négligée. On a :  $[\text{HO}^-] = [\text{K}^+] = C$ .

Or  $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = K_e(T)$ , donc  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e(T)}{C}$ . On conclut que :

$$pH = -\log K_e + \log C$$

- Si  $C < 10^{-6,5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , il faut tenir compte de l'autoprotolyse.

## pH à une température différente de 25 °C

On donne  $K_e = 2,5 \times 10^{-13}$  à 80 °C

À 80 °C, une solution aqueuse a un pH de 6,7 : est-elle acide ou basique ?

## Solution

Une solution est acide si  $[H_3O^+] > [OH^-]$ , soit  $[H_3O^+]^2 > K_e$ .  
 $[H_3O^+] > 5 \times 10^{-7}$ , donc  $pH < 6,3$  : **la solution est basique.**

## Base forte

On dissout 7,30 mg d'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$  dans 250  $cm^3$  d'eau pure. À 25°C, on mesure le  $pH$  de la solution obtenue et on trouve  $pH = 11,0$ . Montrez que l'hydroxyde de magnésium est une base forte.

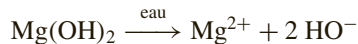
**Données** : masses molaires : de H :  $1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; de O :  $16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; de Mg :  $24,3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## Solution

$pH = 11$  donc  $[H_3O^+] = 10^{-11}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Or  $[H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$ , donc  
 $[HO^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

$n_{HO^-} = 10^{-3} \times 0,25 = 2,50 \times 10^{-4}\text{ mol}$ . Le nombre de moles  $Mg(OH)_2$  dissoutes est :  
 $\frac{7,3 \times 10^{-3}}{58,3} = 1,25 \times 10^{-4}\text{ mol}$ . ( $58,3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  est la masse molaire de  $Mg(OH)_2$ ).

Si la dissociation est totale, l'équation de la réaction est :



On doit donc avoir  $n_{HO^-} = 2 \times n_{Mg(OH)_2}$  dissoutes, ce qui est le cas.

En conclusion, l'hydroxyde de magnésium réagit totalement avec l'eau pour donner deux moles de  $HO^-$  par mole dissoute : c'est une **base forte** (Dibase forte).

## Solution commerciale d'acide chlorhydrique

La solution titrante d'acide chlorhydrique utilisée a une concentration  $C' = 0,10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Celle-ci est préparée à l'aide d'une solution mère d'acide chlorhydrique de pourcentage massique égal à 30 % et de densité  $d = 1,15$ .

1. Calculez la concentration molaire  $C$  de la solution mère.
2. Quel volume  $V$  de la solution commerciale doit-on utiliser pour préparer 200 mL de cette solution titrante ?

**Données** : masses molaires : hydrogène  $1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; chlore  $35,5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $T = 298\text{ K}$ .

## Solution

1. Densité d'un liquide =  $\frac{\text{masse d'un volume } V \text{ du liquide}}{\text{masse du même volume d'eau}}$ .



Soit 1 L de solution mère, sa masse est de 1 150 g ; dans cette solution, la masse de HCl est :  $30 \% \times 1\,150 \text{ g} = 345 \text{ g}$ .

Or  $M_{\text{HCl}} = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dans 1 L de solution mère, on a donc  $\frac{345}{36,5} =$

9,45 mol de HCl, d'où  $C = 9,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

2.

solution mère	solution fille
$C = 9,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C' = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$V = ?$	$V' = 0,200 \text{ L}$
$n_{\text{HCl}} = C \times V$	$n_{\text{HCl}} = C' \times V'$

On a  $n_{\text{HCl}} = C \times V = C' \times V'$ , donc  $V = \frac{C' \times V'}{C} = 2,1 \text{ mL}$ .

## pH de solutions d'acide fort

On prendra  $T = 298 \text{ K}$

1. L'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  est un acide fort.

1.1. Écrivez l'équation de sa réaction avec l'eau.

1.2. On dissout  $2,0 \times 10^{-4}$  moles d'acide nitrique dans  $100 \text{ cm}^3$  d'eau pure ; quel est le pH de la solution obtenue ?

2. L'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  est un acide fort.

On dissout  $0,12 \times 10^{-4}$  moles d'acide perchlorique dans  $100 \text{ L}$  d'eau pure ; quel est le pH de la solution obtenue ?

## Solution

1.1.  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$  : la réaction de  $\text{HNO}_3$  avec l'eau est totale.

1.2.  $C = \frac{2,0 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-3}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 10^{-6,5}$  ; on utilise la relation :

$$\text{pH} = -\log C \text{ donc } \text{pH} = 2,7.$$

2.  $C = \frac{0,12 \times 10^{-4}}{100} = 1,2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-6,5}$  ; on ne peut pas utiliser la relation  $\text{pH} = -\log C$ .

Pour les ions perchlorate :  $[\text{ClO}_4^-] = C = 1,2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Électroneutralité :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}_4^-] + [\text{HO}^-]$ . Or,  $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14}$ . On déduit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 1,2 \times 10^{-7}[\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

La seule solution positive donne :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1,8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , d'où  $\text{pH} = 6,8$ .

## pH de solutions de bases fortes

On prendra  $T = 298 \text{ K}$ .

**1.** L'ion amidure  $\text{NH}_2^-$  est une base forte provenant de la dissolution du solide ionique  $\text{NaNH}_2$ .

**1.1.** Écrivez l'équation de sa réaction avec l'eau.

**1.2.** On dissout  $1,2 \times 10^{-3}$  moles d'amidure de sodium ( $\text{NaNH}_2$ ) dans  $200 \text{ cm}^3$  d'eau pure ; quel est le  $\text{pH}$  de la solution obtenue ?

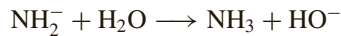
**2.** L'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) est une base forte.

On dissout  $0,5 \times 10^{-7}$  moles d'hydroxyde de sodium dans  $0,5 \text{ L}$  d'eau pure ; quel est le  $\text{pH}$  de la solution obtenue ?

### Solution

**1.1.** En solution, le cristal se dissout selon :  $\text{NaNH}_2 \xrightarrow{\text{eau}} \text{Na}^+ + \text{NH}_2^-$

Puis les ions amidure réagissent totalement avec l'eau selon :



**1.2.**  $C = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} > 10^{-6,5}$  ; on utilise la relation :

$\text{pH} = -\log K_e + \log C$  donc  $\text{pH} = 14 - \log(6,0 \times 10^{-3}) = \mathbf{11,8}$ .

**2.**  $C = \frac{0,5 \times 10^{-7}}{0,5} = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < 10^{-6,5}$ . On ne peut utiliser la relation

$\text{pH} = -\log K_e + \log C$ .

On a :  $[\text{Na}^+] = C = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Électroneutralité :  $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HO}^-]$ . Or,  $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14}$ . On déduit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 10^{-7}[\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0.$$

La seule solution positive donne :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 6,2 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , d'où  $\text{pH} = \mathbf{7,2}$ .

## I Acides et bases

- **Définition de BRÖNSTED**

Un **acide** est une espèce chimique capable de donner un ou plusieurs proton(s)  $H^+$ .

**Exemples :**  $HCl$  ;  $CH_3COOH$  ;  $H_3O^+$  ...

Une **base** est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs proton(s)  $H^+$ .

**Exemples :**  $HO^-$  ;  $NH_3$  ;  $Cl^-$  ...

Un **ampholyte** est une espèce chimique pouvant être soit un acide, soit une base.

**Exemples :**  $H_2O$  ;  $H_2PO_4^-$  ;  $HS^-$ .

- **Couple acido-basique**

À tout acide correspond une base (et inversement), par échange d'un proton  $H^+$  : on forme des couples acido-basiques.

**Exemples :**  $HCl / Cl^-$      $NH_4^+ / NH_3$      $H_2O / HO^-$ .

L'acide et la base d'un couple sont dits conjugués.

- **Réaction acido-basique**

C'est une réaction pour laquelle il y a échange de proton  $H^+$  entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

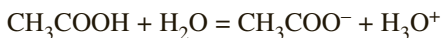
**Exemples :**  $HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$      $NH_4^+ + HO^- = NH_3 + H_2O$

La constante d'équilibre  $K^0$  associée à chaque réaction permet de savoir si la réaction est quantitative ou limitée (*cf.* fiche 9).

- **Acides et bases fortes** : cf. fiche 12.
- **Acides et bases faibles**

Définition analogue sauf que la réaction avec l'eau est limitée.

**Exemple** :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est un acide faible



## II Constante d'acidité

### • Définition

Soit HA un acide faible en solution aqueuse et  $\text{A}^-$  sa base conjuguée.

Il se produit :  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

En exprimant les concentrations en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on a :

$$K^0(T) = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$K^0(T)$  est appelée **constante d'acidité  $K_a$**  du couple acide/base avec :

$$K_a = \frac{[\text{base}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]}$$

On définit également le  $pK_a$  du couple :  $pK_a = -\log K_a$ , donc :

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \quad (1)$$

**Exemple** : À 298 K, pour le couple ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ),

$$K_a = 10^{-4,8} \quad \text{et} \quad pK_a = 4,8.$$

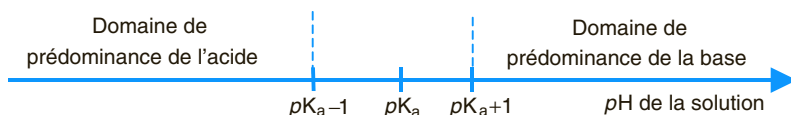
**Remarque** :

$$pK_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0 \quad \text{et} \quad pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = pK_e$$

### • Domaines de prédominance

En utilisant (1), on déduit que : si  $[\text{base}] > 10 \times [\text{acide}]$ , alors  $pH > pK_a + 1$ .

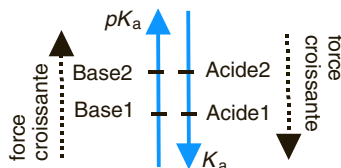
Et : si  $[\text{acide}] > 10 \times [\text{base}]$ , alors  $pH < pK_a - 1$ .



Application à un indicateur coloré acido-basique : voir exercice

### • Classement des couples

La valeur du  $K_a$  (donc du  $pK_a$ ) caractérise l'aptitude de l'acide et de sa base conjuguée à réagir avec l'eau : on peut donc classer les couples.



### • Réaction prépondérante

La réaction qui se produit le mieux en solution, appelée réaction prépondérante, est celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.

(On peut alors représenter la lettre  $\gamma$ , fléchée, analogue à l'oxydoréduction).

## III Solution tampon

### • Définition

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu :

- lors de l'addition modérée d'un acide ou d'une base ;
- lors d'une dilution modérée.

### • Préparation

Une solution tampon contient en proportions voisines l'acide et sa base conjuguée :  
[acide]  $\approx$  [base].

**Conséquence :  $pH \approx pK_a$**

### Réaction prépondérante

1. On considère une solution S d'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  (acide faible) à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calculez le pH de la solution. Justifiez les approximations effectuées au cours de ce calcul. Pour cette question, reportez-vous à votre cours.

2. On mélange un volume  $V = 10,00 \text{ mL}$  de la solution S avec un volume  $V'$  d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+ + HO^-$ ) de concentration  $C' = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

2.1. La réaction prépondérante est :  $CH_3CO_2H + HO^- \longrightarrow CH_3CO_2^- + H_2O$ . Justifiez cette affirmation.

2.2. Exprimez sa constante d'équilibre en fonction de  $K_a$  et  $K_e$ , puis calculez sa valeur.

2.3. Si  $V' = 5,00$  mL, précisez :

- les concentrations molaires des composés de la réaction prépondérante ;
- les propriétés de la solution obtenue ;
- le  $pH$  de cette solution.

Données à 25 °C :  $pK_e = 14,00$  ;  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,76$ .

## Solution

1. On utilise la relation  $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C) = 2,88$ . En effet, la double condition  $pH < pK_a - 1$  et  $pH < 6,5$  est vérifiée.

### 2.1. Méthode

- a) On note sur l'axe des  $pK_a$  (ou des  $K_a$ ) les couples acido-basiques intervenant dans l'exercice.
- b) On souligne les acides et bases présents initialement en quantité non négligeable.
- c) On met en évidence l'acide le plus fort et la base la plus forte.
- d) La réaction prépondérante est celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.

La réaction prépondérante est donc la réaction entre  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{HO}^-$ .

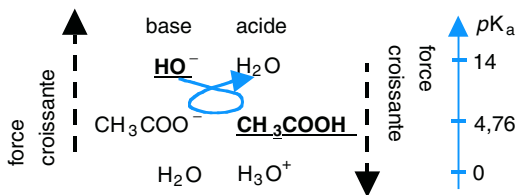
2.2.  $\text{H}_2\text{O}$  étant le solvant et la solution étant diluée (cf. fiche 9), on a :

$$K^0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{HO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times K_e} = \frac{K_a}{K_e}$$

$$K^0 = \frac{10^{-4,76}}{10^{-14}} \approx 1,74 \times 10^9.$$

2.3.

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	+	$\text{HO}^-$	$\longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$
quantités initiales (mol)	$10^{-3}$		$0,5 \times 10^{-3}$		0		excès
quantités à $t$ en fonction de $\xi$	$10^{-3} - \xi$		$0,5 \times 10^{-3} - \xi$		$\xi$		excès
quantités finales (mol)	$10^{-3} - \xi_{\max}$		$0,5 \times 10^{-3} - \xi_{\max}$		$\xi_{\max}$		excès



Le  $\xi_{\max}$  à retenir est  $\xi_{\max} = 0,5 \times 10^{-3}$  mol ; la dernière ligne du tableau se réécrit :

quantités finales (mol)	$0,5 \times 10^{-3}$	0	$0,5 \times 10^{-3}$	excès
----------------------------	----------------------	---	----------------------	-------

$$\text{donc : } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{0,5 \times 10^{-3}}{15 \times 10^{-3}} = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{HO}^-] = 0.$$

La solution est une solution tampon car elle contient en proportions voisines l'acide et sa base conjuguée :  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ . On conclut que  $pH = pK_a = 4,76$ .

## Indicateur coloré acido-basique

Une eau exempte de sels minéraux peut être obtenue par distillation. Quand on recueille l'eau distillée goutte-à-goutte, l'eau dissout une petite quantité de dioxyde de carbone (ou gaz carbonique) de formule  $\text{CO}_2$  présent dans l'air. Les valeurs des constantes d'acidité des couples acide / base que l'on peut obtenir à partir du dioxyde de carbone sont les suivantes :

- Couple  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ ,  $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-7}$ .
- Couple  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ,  $K_{a2} = 4,8 \times 10^{-11}$ .

1. Représentez sur une échelle de  $pH$  les zones de prédominance de chacune des espèces mises en jeu dans les couples précédents.

2. Sur une eau distillée fraîchement préparée, une mesure de  $pH$  donne la valeur  $pH = 5,5$ . Donnez l'expression du  $K_a$  pour le couple  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ .

3. Pour  $pH = 5,5$ , quelle est la valeur du rapport des concentrations :  $[\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2] / [\text{HCO}_3^-]$  ?

On désire préparer en vue d'un dosage, une solution de bleu de bromothymol (BBT). Pour cela, on dissout une petite quantité de BBT dans l'eau distillée préparée à la question 2 ( $pH = 5,5$ ).

Le  $pK_a$  du BBT a pour valeur 6,8.

La forme acide du BBT, que l'on notera  $\text{HInd}$ , a une couleur jaune. La forme basique de l'indicateur, que l'on notera  $\text{Ind}^-$ , a une couleur bleue.

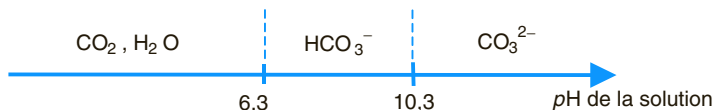
Représentez le diagramme des zones de prédominance de chacune des espèces mises en jeu et bien préciser les couleurs observées dans chacune des trois zones dont on admettra que la zone centrale a pour limites  $pK_a - 1$  et  $pK_a + 1$ . Quelle sera la couleur de la solution de BBT ainsi préparée ?

## Solution

1.  $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-7}$ , donc  $pK_{a1} = -\log 4,5 \times 10^{-7} = 6,3$ .

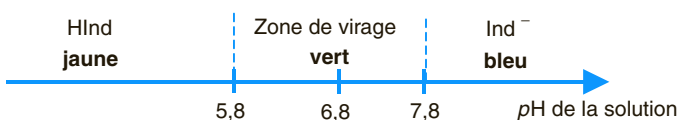
$K_{a2} = 4,8 \times 10^{-11}$ , donc  $pK_{a2} = -\log 4,8 \times 10^{-11} = 10,3$ .

Le diagramme de prédominance des 3 espèces est :



$$2. K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}$$

$$3. \text{pH} = 5,5 \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,5} ; \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = 7,0.$$



Le pH étant de 5,5, la couleur de la solution de BBT est jaune.

## Solution tampon

Pour récupérer l'argent des bains de blanchiment-fixage, on procède à l'électrolyse de ces solutions contenant l'ion argent  $\text{Ag}^+$ . Cette électrolyse est faite en milieu tamponné de  $\text{pH} = 7,2$ .

Les solutions des bains correspondent, en première approximation, au mélange tampon hydrogénosulfite / sulfite. Le  $\text{p}K_a$  du couple  $(\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-})$  est égal à 7,2.

1. Que peut-on dire des concentrations  $[\text{HSO}_3^-]$  et  $[\text{SO}_3^{2-}]$  dans le mélange tampon utilisé ?

2. Un volume de 1 L d'une telle solution a été préparé en dissolvant 12,6 g de sulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Quelle masse d'hydrogénosulfite de sodium  $\text{NaHSO}_3$  a-t-il fallu ajouter pour obtenir le mélange tampon ?

**Données :** Masses molaires en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

$$M(\text{H}) = 1 ; M(\text{O}) = 16 ; M(\text{S}) = 32 ; M(\text{Na}) = 23.$$

## Solution

1. La propriété du mélange tampon implique :  $[\text{HSO}_3^-] \approx [\text{SO}_3^{2-}]$ .

2. La réaction de dissolution de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  dans l'eau est :  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \longrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ .

$M_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , donc  $n_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$  dissoutes =  $\frac{12,6}{126} = 0,100 \text{ mol} = n_{\text{SO}_3^{2-}}$ . De

plus, la réaction de dissolution de  $\text{NaHSO}_3$  dans l'eau est :  $\text{NaHSO}_3 \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{HSO}_3^-$ .

Pour que le mélange soit une solution tampon, il faut :

$$n_{\text{SO}_3^{2-}} = n_{\text{HSO}_3^-} = 0,100 \text{ mol, donc } n_{\text{NaHSO}_3} \text{ dissoutes} = 0,100 \text{ mol.}$$

Or  $M_{\text{NaHSO}_3} = 104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , donc la masse  $m$  de  $\text{NaHSO}_3$  dissoute est :

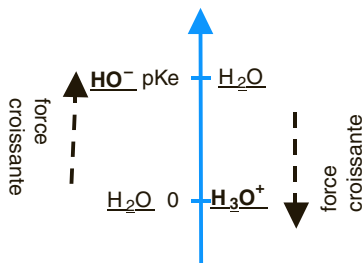
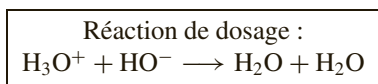
$$m = n_{\text{HSO}_3^-} \times M_{\text{NaHSO}_3}, \text{ soit } \mathbf{10,4 \text{ g.}}$$



## I Dosage d'un acide fort

- Réaction de dosage

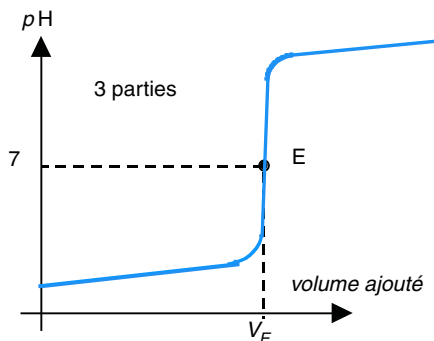
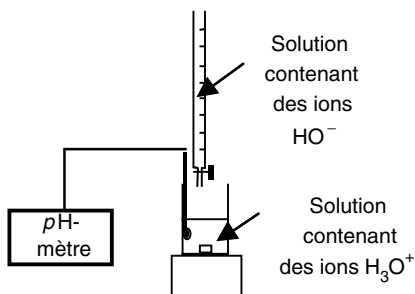
Soit HA l'acide fort ;  $HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$  ; doser HA, c'est donc doser  $H_3O^+$ .



$$\text{À } 298 \text{ K, } K^0 = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$$

(réaction quantitative)

- Suivi pH-métrique :



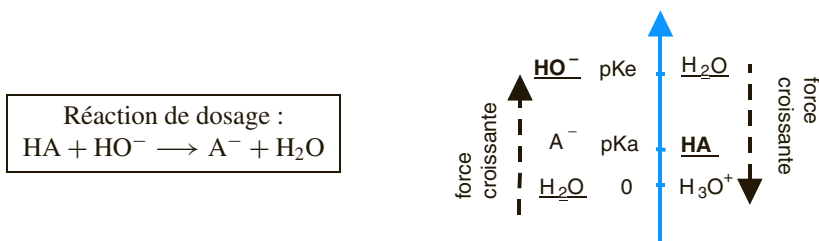
## II Dosage d'une base forte

Ce dosage s'effectue de manière analogue à celui d'un acide fort, avec inversion des rôles des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$

## III Dosage d'un acide faible

### • Réaction de dosage

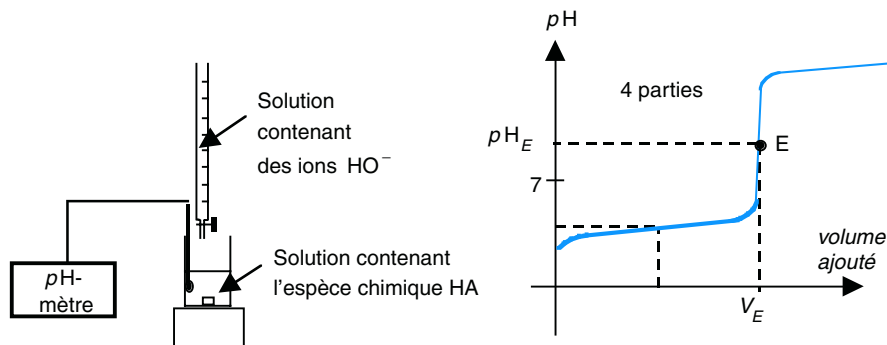
Soit HA l'acide faible ; on sait qu'il réagit peu avec l'eau.



$$K^0 = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] \times [\text{HO}^-]}$$

On montre que la réaction est quantitative ( $K^0 \geq 10^4$ ) si  $(pK_e - pK_a) \geq 4$

### • Suivi pH-métrique :



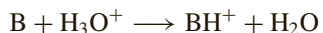
**Remarque :** À la demi-équivalence, la moitié de l'acide faible HA a réagi et s'est transformé en sa base conjuguée  $\text{A}^-$  donc  $n_{\text{HA}} = n_{\text{A}^-}$

Or  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$ , donc à la demi-équivalence :  $\text{pH} = \text{p}K_a$

**Remarque :** ceci n'est plus vrai si la force de l'acide est trop importante ou si la concentration de l'acide est trop faible.

## IV Dosage d'une base faible

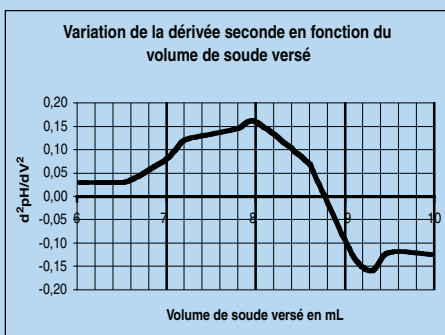
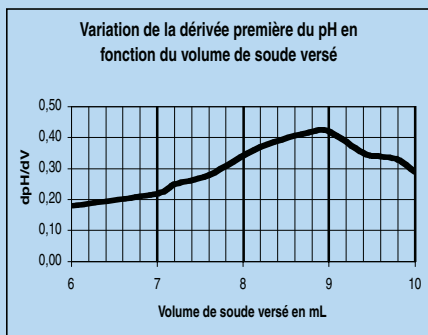
Ce dosage s'effectue de manière analogue à celui d'un acide faible, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  permettant le dosage de la base faible B



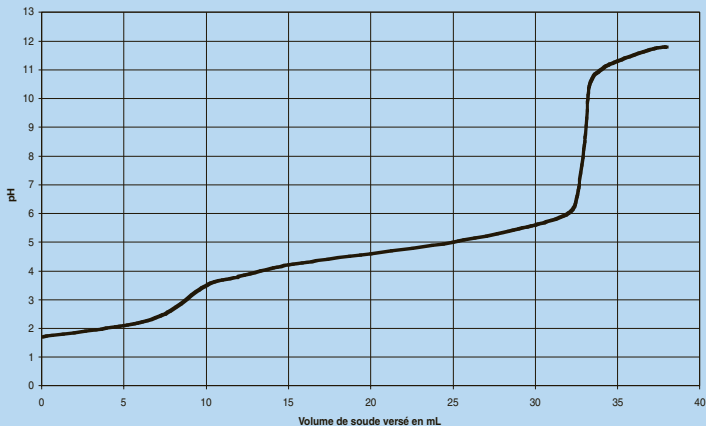
### Dosage d'un mélange de deux acides

À la sortie d'un réacteur industriel, on dose l'acide résiduaire de la solution, après dilution au centième, par de la soude de concentration  $C_B = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La solution renferme 2 acides : l'un est un acide fort, l'acide chlorhydrique, l'autre est un acide faible, l'acide éthanoïque de  $pK > 4$ . On a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

1. Quelle est la conséquence de la différence de force des acides sur le dosage du mélange ?
2. Le dosage d'un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  de solution est réalisé à l'aide d'un équipement informatisé entièrement automatisé ayant fourni les documents ci-dessous.
  - 2.1. Déterminez soigneusement les deux points d'équivalence  $E_1$  et  $E_2$  et les placer sur la courbe  $p_H$ -métrique. On pourra s'aider des deux courbes dérivées jointes au document.
  - 2.2. Calculez la concentration  $C_{A1}$  en acide chlorhydrique de la solution diluée.
  - 2.3. Calculez la concentration  $C_{A2}$  en acide éthanoïque de la solution diluée.
  - 2.4. Vérifiez que le  $pK_a$  de l'acide éthanoïque est 4,7.

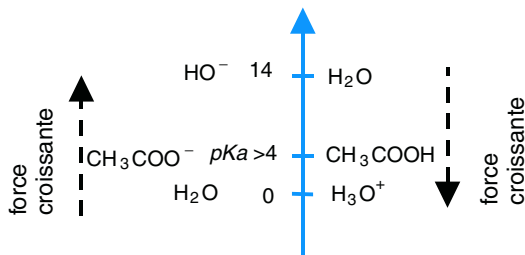


Variation du pH en fonction du volume de soude versé



## Solution

1. Initialement, la réaction prépondérante est celle de  $\text{HO}^-$  sur  $\text{H}_3\text{O}^+$  : 1<sup>re</sup> réaction de dosage. Le dosage de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ne se fait que dans un 2<sup>e</sup> temps. On aura donc 2 sauts de pH.



### 2.1.

1<sup>re</sup> équivalence : la dérivée seconde s'annule.

$$V_{E1} = 8,8 \text{ mL}$$

2<sup>e</sup> équivalence : méthode des tangentes.

$$V_{E2} = 33,3 \text{ mL}$$

### 2.2. $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

À l'équivalence,  $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}} = n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté}} = 0,05 \times 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$\text{donc } C_{A1} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{initial}} = \frac{0,05 \times 8,8 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0,022 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

### 2.3. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

À l'équivalence,

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{initial}} = n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté}} = 0,05 \times (33,3 - 8,8) \times 10^{-3} = 1,23 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{donc } C_{A2} = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{initial}} = \frac{1,23 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0,061 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2.4. La demi-équivalence du 2<sup>e</sup> dosage a lieu pour  $v_{\text{ajouté}} = 20 \text{ mL}$ .

On sait que  $\text{pH} = \text{p}K_a$  ; d'après le graphe,  $\text{p}K_a \approx 4,7$ .

## Dosage d'une solution de base forte

Pour nettoyer un métal, on utilise un bain de soude (solution d'hydroxyde de sodium) de 200 litres de concentration  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Écrivez l'équation-bilan de la dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau.

Calculez la masse d'hydroxyde de sodium solide nécessaire pour obtenir 200 litres de solution de concentration de  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Après plusieurs bains, la concentration en ions  $\text{HO}^-$  diminue. On prélève 10 mL du bain que l'on introduit dans une fiole jaugée de volume 1 L, et on complète avec de l'eau distillée. La solution obtenue est appelée solution S.

On effectue un dosage de 10 mL de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À l'équivalence, le volume d'acide versé est 9,5 mL.

1. Écrivez l'équation-bilan de la réaction du dosage.
2. Calculez la concentration en ions  $\text{HO}^-$  de la solution S. Déduisez la concentration en ions  $\text{HO}^-$  du bain.
3. Le bain de soude est utilisable pour nettoyer le métal jusqu'à une concentration du bain de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions hydroxyde. Le bain est-il encore utilisable ?

**Données :** Masses molaires atomiques :  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  
 $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
Formule de l'hydroxyde de sodium (solide) : NaOH

## Solution



2. À l'équivalence,  $n(\text{HO}^-)_{\text{initial}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajouté}} = 10^{-2} \times 9,5 \times 10^{-3} = 9,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ .

$$\text{Donc } [\text{HO}^-] = \frac{9,5 \times 10^{-5}}{10 \times 10^{-3}} = 9,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3.

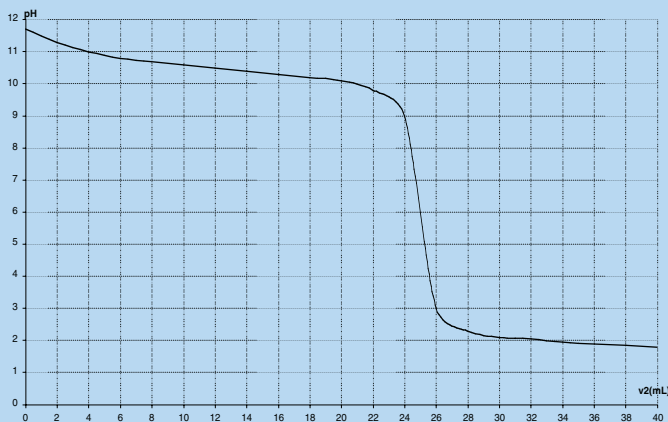
solution mère	solution fille
$C = ?$	$C' = 9,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$V = 10 \text{ mL}$	$V' = 1 \text{ L}$
$n_{\text{HO}^-} = C \times V$	$n_{\text{HO}^-} = C' \times V'$

$C \times V = C' \times V'$ , donc  $C = 0,95 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  : le bain n'est plus utilisable.

## Dosage d'une solution de base faible

On dissout une masse  $m$  de méthylamine  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  dans de l'eau distillée à  $25^\circ\text{C}$  pour obtenir un volume  $v_0 = 500 \text{ mL}$  d'une solution S ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$  est une base faible en solution aqueuse).

À un volume  $v_1 = 50 \text{ mL}$  de solution S contenue dans un bécher, on ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La courbe  $\text{pH} = f(\text{volume ajouté})$  est telle que :

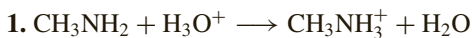


1. Calculez la concentration molaire de la solution S en méthylamine.

2. Déduisez la masse  $m$  de méthylamine dissoute dans la solution S.

**Données :**  $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{N}) = 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## Solution



D'après le graphe, on déduit que :  $E(V_E = 25 \text{ mL} ; \text{pH}_E = 6)$ .

À l'équivalence,  $n(\text{CH}_3\text{NH}_2)_{\text{initial}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajouté}} = 0,1 \times 26 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$\text{donc } [\text{CH}_3\text{NH}_2] = \frac{26 \times 10^{-4}}{50 \times 10^{-3}} = 0,052 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

2.  $M(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , donc  $C(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 0,052 \times 31 = 1,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
donc  $m = 1,6 \times 0,500 = 800 \text{ mg}$ .

# Introduction à l'oxydo-réduction

## I Définitions

### • Oxydant, réducteur

- Un oxydant (noté Ox) est une espèce chimique capable de *capter* un ou plusieurs électrons (symbole :  $e^-$ ).
- Un réducteur (noté Red) est une espèce chimique capable de *céder* un ou plusieurs électrons.

### • Oxydation, réduction

Une oxydation est une perte d'électrons, une réduction est un gain d'électrons.

### • Couple rédox

Un couple rédox (Ox/Red) est tel qu'il est possible de passer de la forme Ox à la forme Red par transfert de  $n$  électrons :



Dans cette demi-équation électronique, le symbole « = » traduit la possibilité d'une réduction (de gauche à droite) ou d'une oxydation (de droite à gauche).

Le transfert d'électrons se fait soit directement en solution aqueuse soit à l'aide d'un circuit électrique.

### • Potentiel standard $E^0$

Si les constituants Ox et Red d'un couple Ox/Red sont dans les conditions standard à  $T$ , on associe à la demi-équation :  $\text{Ox} + ne^- = \text{Red}$  l'enthalpie libre standard

$$\Delta_{1/2}G^0 = -nFE^0$$

- $F$  : nombre de Faraday (valeur absolue de la charge électrique d'une mole d'électrons :  $1 F = N_A \times | - e | \approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).
- $E^0$  : potentiel standard (en V) du couple Ox/Red à  $T$ .

L'étude des piles rédox (*cf.* fiche 16) permet de préciser cet aspect.

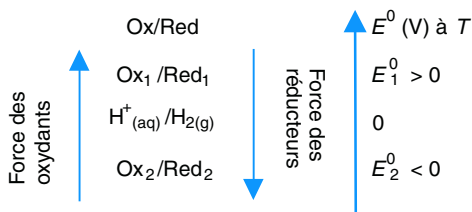
## II Réaction redox

### • Classement des couples redox

Le potentiel standard  $E^0$ , à  $T$ , d'un couple redox caractérise le couple.

Par convention, le couple  $H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$  a un potentiel standard  $E^0 = 0 \text{ V}, \forall T$ .

Les couples redox sont classés par potentiel standard croissant, indiquant les forces respectives des oxydants et des réducteurs.



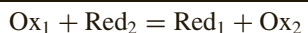
### • Réaction redox

Elle met en jeu 2 couples redox ; dans les conditions standard, à  $T$ , l'oxydant le plus fort d'un couple réagit avec le réducteur le plus fort de l'autre couple.

La réaction (équilibrée ou totale) est écrite en suivant la règle du « gamma » :



En traçant la lettre  $\gamma$  entre les deux couples étudiés, la réaction spontanée dans les conditions standard a pour équation *formelle* :



Dans toute réaction redox, l'oxydant est réduit et le réducteur est oxydé.

**Remarque :** l'équation-bilan ne doit pas contenir d'électrons.

### • Équilibrer une réaction redox

La méthode est proposée dans le premier exercice de la fiche.

## III Nombre d'oxydation

On peut généraliser l'oxydoréduction en utilisant un outil : le nombre d'oxydation n.o. d'un élément. Sa valeur est soit négative, soit nulle, soit positive et on l'exprime en chiffres romains. Dans une liaison covalente entre 2 atomes, on attribue fictivement le doublet de liaison au plus électronégatif (cf. fiche 3) : cette charge fictive correspond au n.o.



## • Principe

Dans une réaction rédox, le n.o. d'un oxydant (ou d'un de ses éléments) diminue alors que le n.o. d'un réducteur (ou d'un de ses éléments) augmente.

**Conséquence :** un élément subit une oxydation si son n.o. augmente alors qu'il subit une réduction si son n.o. diminue.

## • Règles de détermination du n.o. d'un élément

- Le n.o. d'un élément dans un corps simple est nul.

**Exemple :** pour le corps simple  $\text{Cl}_2$ ,  $n.o.(\text{Cl}) = 0$

- Le n.o. d'un élément dans un ion monoatomique est égal à sa charge électrique.

**Exemple :** pour l'ion  $\text{Al}^{3+}$ ,  $n.o.(\text{Al}) = +\text{III}$  ; pour l'ion  $\text{Cl}^-$ ,  $n.o.(\text{Cl}) = -\text{I}$ .

- La somme algébrique des n.o. des atomes d'une molécule est nulle (en général, pour l'hydrogène,  $n.o.(\text{H}) = +\text{I}$  et pour l'oxygène,  $n.o.(\text{O}) = -\text{II}$ ).

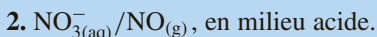
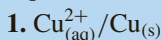
**Exemple :** pour la molécule  $\text{HBr}$ ,  $n.o.(\text{H}) + n.o.(\text{Br}) = 0$  donc  $n.o.(\text{Br}) = -n.o.(\text{H})$ , soit  $n.o.(\text{Br}) = -\text{I}$ .

- La somme algébrique des n.o. des atomes d'un ion polyatomique est égale à sa charge électrique.

**Exemple :** pour l'ion  $\text{NO}_3^-$ ,  $n.o.(\text{N}) + 3n.o.(\text{O}) = -\text{I}$ , donc  $n.o.(\text{N}) = -(3 \times (-\text{II})) - \text{I}$ , soit  $n.o.(\text{N}) = +\text{V}$ .

## Oxydation du cuivre

Équilibrez les demi-équations électroniques des couples rédox suivants :



3. Écrivez l'équation de la réaction rédox entre les deux couples dans les conditions standard. Justifiez le caractère quasi-total de la réaction à 298 K.

**Données à 298 K :**  $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0 = 0,96 \text{ V}$  (à pH nul) ;  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$ .

## Solution

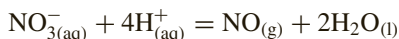
1.  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$  : la conservation de l'élément cuivre Cu est assurée ; il en est de même de la conservation de la charge électrique.

2. Pour le couple  $\text{NO}_{3(\text{aq})}^- / \text{NO}_{(\text{g})}$ , la présence de l'élément oxygène oblige à appliquer la **méthode** suivante avec, à chaque étape, une écriture non définitive :

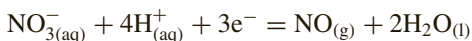
- Conservation de l'élément N :  $\text{NO}_{3(\text{aq})}^- = \text{NO}_{(\text{g})}$
- Conservation de l'élément O : on ajoute autant de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  qu'il y a d'éléments oxygène manquants.



- Conservation de l'élément H : on ajoute autant d'ions  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  que d'éléments hydrogène manquant, *si le milieu est acide*.

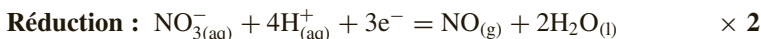


- Conservation de la charge électrique : on ajoute le nombre d'électrons nécessaires du côté de l'oxydant  $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ .

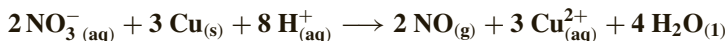


C'est l'écriture définitive de la demi-équation électronique.

3. D'après les valeurs des potentiels standards des deux couples, l'oxydant le plus fort est l'ion  $\text{NO}_3^-$  et le réducteur le plus fort est le cuivre métallique Cu. Donc,  $\text{NO}_3^-$  est réduit et Cu est oxydé.



Pour ne pas faire figurer d'électrons dans l'équation-bilan de la réaction, on applique les coefficients multiplicateurs indiqués ci-dessus pour chaque demi-équation, ce qui permet d'écrire :



Pour la réduction :

$$\text{NO}_{3(\text{aq})}^- + 4\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \quad \Delta_{1/2}G_1^0 = -3F \times E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0$$

Pour l'oxydation :



Pour la réaction étudiée,  $\Delta_r G^0 = (3 \times \Delta_{1/2}G_2^0) + (2 \times \Delta_{1/2}G_1^0)$  c'est-à-dire :

$$\Delta_r G^0 = 6F \times (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0) = -359 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \ll 0 : \text{la réaction envisagée}$$

est bien spontanée dans le sens direct.

La constante d'équilibre, à 298 K, est  $K^0 = e^{\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)} = 9,0 \times 10^{62} (>> 10^4)$  ce qui confirme le caractère quasi-total de la réaction.

## Le chlore et ses composés

1. Classez les composés suivants par nombre croissant d'oxydation du chlore.

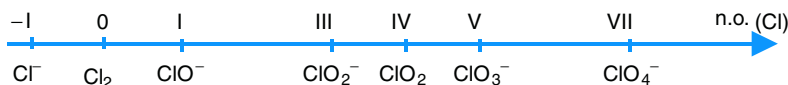
Ion chlorate	Ion chlorite	Ion chlorure	Dichlore	Ion hypochlorite	Dioxyde de chlore	Ion perchlorate
$\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_2^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2$	$\text{ClO}^-$	$\text{ClO}_2$	$\text{ClO}_4^-$

2. Parmi les ions, quel est celui qui ne peut être que réducteur ? Celui qui ne peut être qu'oxydant ? Toutes les autres espèces sont des ampholytes rédox (elles peuvent se comporter soit comme oxydant, soit comme réducteur, selon les conditions expérimentales).
3. Écrivez l'équation de la réaction de dismutation du dioxyde de chlore en chlorite et en chlorate.

## Solution

1. Le n.o. de l'élément oxygène des espèces (ions et molécules) qui le contiennent est égal à -II.

- Ion chlorate :  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} + 3 \times \text{n.o.}_{(\text{O})} = -\text{I}$ , donc :  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} = +\text{V}$ .
- Ion chlorite :  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} + 2 \times \text{n.o.}_{(\text{O})} = -\text{I}$ , donc :  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} = +\text{III}$ .
- Ion chlorure :  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} = -\text{I}$ .
- Molécule de dichlore :  $2 \times \text{n.o.}_{(\text{Cl})} = 0$  donc :  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} = 0$ .
- Ion hypochlorite :  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} + \text{n.o.}_{(\text{O})} = -\text{I}$  donc :  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} = +\text{I}$ .
- Dioxyde de chlore :  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} + 2 \times \text{n.o.}_{(\text{O})} = 0$  donc :  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} = +\text{IV}$ .
- Ion perchlorate :  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} + 4 \times \text{n.o.}_{(\text{O})} = -\text{I}$  donc :  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})} = +\text{VII}$ .

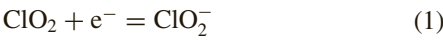


2. La plus petite valeur possible du  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})}$  est -I (correspondant à l'ion chlorure) donc le n.o. de l'ion chlorure ne peut qu'augmenter :  **$\text{Cl}^-$  est un réducteur**. La plus forte valeur possible du  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})}$  est +VII (correspondant à l'ion perchlorate) donc le n.o. de l'ion perchlorate ne peut que diminuer :  **$\text{ClO}_4^-$  est un oxydant**.

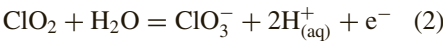
3. Dans chacun des deux couples rédox qui interviennent, le  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})}$  de l'oxydant est supérieur au  $\text{n.o.}_{(\text{Cl})}$  du réducteur donc les deux couples à envisager sont :  $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$  et  $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_2$ .  $\text{ClO}_2$  est oxydant dans le premier couple et réducteur dans le deuxième couple (on dit que le dioxyde de chlore  $\text{ClO}_2$  se dismute).

Les couples sont classés et la règle du « gamma » est appliquée.

**Réduction :**

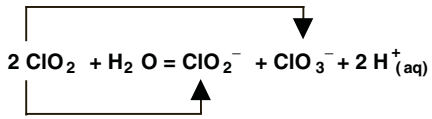


**Oxydation :**

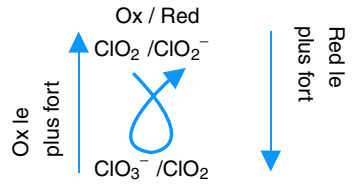


L'équation-bilan de la réaction est obtenue en sommant (1) et (2) :

$$\Delta n.o.(\text{Cl}) = \text{V} - \text{IV} = +\text{I} : \text{oxydation}$$



$$\Delta n.o.(\text{Cl}) = \text{III} - \text{IV} = -\text{I} : \text{réduction}$$

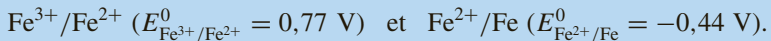


On remarque que la réaction est telle que :

$$\sum(\Delta n.o.(\text{Cl})) = 0.$$

**Calcul d'un potentiel standard**

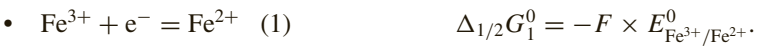
En solution aqueuse, à 25 °C, les ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> participent aux couples :



Calculez le potentiel standard E<sup>0</sup><sub>Fe<sup>3+</sup>/Fe, à 25 °C, du couple Fe<sup>3+</sup>/Fe.</sub>

**Solution**

Les deux demi-équations électroniques et les enthalpies libres standard associées sont :



De même, pour le couple Fe<sup>3+</sup>/Fe :



Il apparaît que cette demi-équation électronique s'obtient en sommant (1) et (2) ; par conséquent,  $\Delta_{1/2}G_3^0 = \Delta_{1/2}G_1^0 + \Delta_{1/2}G_2^0$  soit :

$$-3F \times E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -F \times E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 2F \times E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$$

Donc :

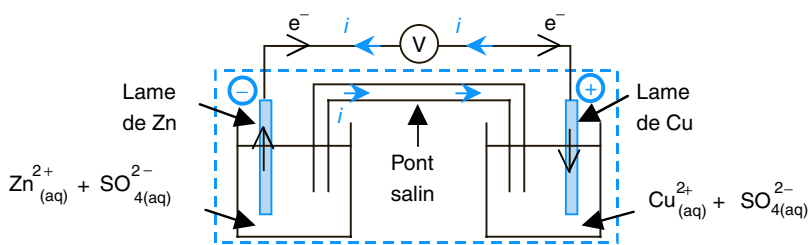
$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = \frac{E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 2E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}}{3} = \frac{0,77 + (2 \times (-0,44))}{3} = -0,037 \text{ V}.$$

## I Constitution d'une pile rédox

### • Pile avec jonction

La pile (ou cellule) possède 2 compartiments (ou demi-pile) reliés par un pont (ou jonction) salin (ou ionique ou électrolytique).

**Exemple :** la pile *Daniell* ou pile cuivre-zinc.



Les deux lames métalliques constituent les électrodes nommées :

- *anode* où s'effectue l'*oxydation* du zinc :  $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ .
- *cathode* où s'effectue la *réduction* du cuivre :  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$ .

La réaction globale de fonctionnement de la pile est :



Le transfert des électrons a lieu du réducteur  $\text{Zn}_{(s)}$  vers l'oxydant  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$  de manière indirecte. Le pont salin permet :

- d'assurer la conduction électrique entre les compartiments grâce aux migrations des ions (les cations dans le sens de  $i$  dans le pont, les anions dans le sens contraire).
- d'assurer l'électroneutralité des solutions dans les deux compartiments.

### • Écriture conventionnelle

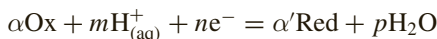
À gauche : l'anode ; à droite : la cathode. La double barre symbolise le pont de jonction (séparation des 2 demi-piles).



## II Potentiel d'électrode

### • Formule de NERNST

Pour le couple rédox associé à une électrode de la pile et dont la demi-équation électronique s'écrit, en milieu aqueux acide :



Le potentiel d'électrode, à  $T$ , s'écrit, en fonction des activités :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha \times a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{Red}}^{\alpha'}}$$

**Rappel sur les activités :** consultez la fiche 9. L'activité du solvant  $\text{H}_2\text{O}$  est  $a_{\text{solvant}} \approx 1$  et n'apparaît pas dans le terme logarithmique.

Puisque  $\ln Y = \log Y \times \ln 10$ , la formule de Nernst se réécrit, à 298 K :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha \times a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{Red}}^{\alpha'}}$$

**Remarque :** pour une espèce dissoute en solution, son activité est égale à la valeur numérique de sa concentration exprimée en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ; pour un gaz, son activité est égale à la valeur numérique de sa pression exprimée en bar.

**Exemple :**  $\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2e^- = 2\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}_{(\text{aq})}^-]^2}$$

### • Potentiel et enthalpie libre

Pour un couple rédox intervenant dans une demi-pile :

$$\Delta_{1/2}G = -nFE_{\text{Ox/Red}} \quad \text{et} \quad \Delta_{1/2}G^0 = -nFE^0$$

### • Potentiel standard

Lorsque les concentrations des espèces dissoutes valent  $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et les pressions des gaz valent  $p^0 = 1 \text{ bar}$  alors  $E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0$ .

- **Électrode standard à hydrogène E.S.H.**

Elle sert de référence des potentiels standard. Le couple rédox associé à cette demi-pile est  $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ . Par convention :  $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$  quelque soit  $T$ .

L'écriture conventionnelle de la demi-pile est :  $\text{Pt}|\text{H}_{2(\text{g})}|\text{H}^+_{(\text{aq})}||$  (avec  $p\text{H} = 0$  et  $p_{\text{H}_2} = 1$  bar). Son schéma est donné dans l'exercice 2.

Un classement des couples rédox est possible par réalisations de piles et mesures des f.e.m. correspondantes.

### III Grandeurs électriques

- **Force électromotrice (f.é.m.)**

On l'appelle aussi tension à vide de la pile (tension à courant débité nul) ; on la note  $E$  et elle est égale, à tout instant, à la différence positive des potentiels d'électrodes (calculés par la formule de NERNST) de la pile.

$$E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

- **Quantité d'électricité**

La quantité d'électricité  $Q$  (en coulomb C) délivrée par une pile rédox lorsqu'elle débite un courant constant  $i$  pendant une durée  $\Delta t$  est :

$$Q = i \times \Delta t$$

Cette quantité d'électricité est aussi :  $Q = n(e^-) \times F$ , où  $n(e^-)$  représente la quantité (en mol) d'électrons échangés pendant la durée  $\Delta t$ .

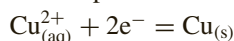
### Électrode standard à hydrogène

On construit la pile :  $\ominus\text{Pt}|\text{H}_{2(\text{g})}|\text{H}^+_{(\text{aq})}||\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}|\text{Cu}_{(\text{s})}^{\oplus}$  à l'aide d'une électrode à hydrogène.

1. Exprimez les potentiels d'électrode des deux couples rédox.
2. Quelles sont les expressions de ces potentiels dans les conditions standard avec  $p\text{H} = 0$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1$  bar et  $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Représentez un schéma de la pile.
3. La mesure de la tension à vide aux bornes de la pile permet d'obtenir par extrapolation une f.e.m.  $E = 0,34 \text{ V}$ . Quelle grandeur détermine-t-on ?

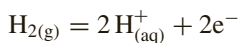
### Solution

1. La demi-équation électronique correspondant à la réduction cathodique s'écrit :



Le potentiel d'électrode est :  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]$ .

La demi-équation électronique correspondant à l'oxydation anodique s'écrit :

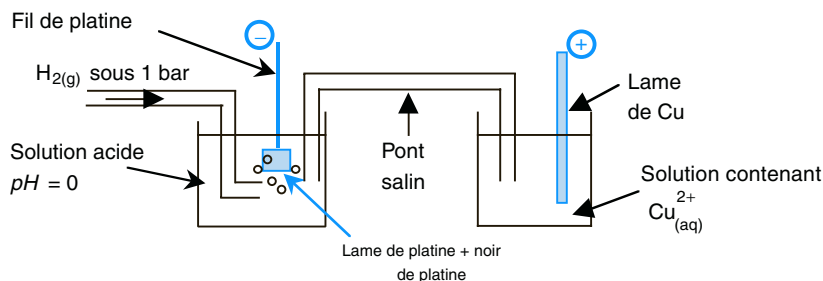


Le potentiel d'électrode est :  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}_{(\text{aq})}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$ .

Or  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ , donc  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{\cancel{Z} \times 0,059}{\cancel{Z}} \log [\text{H}_{(\text{aq})}^+] + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{p_{\text{H}_2}}$ , c'est-à-dire :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} - \frac{0,059}{2} \log p_{\text{H}_2}.$$

2. Dans les conditions standard, avec  $\text{pH} = 0$  et  $p_{\text{H}_2} = 1$  bar, le potentiel de l'anode est :  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ . L'électrode standard à hydrogène (E.S.H.) sert d'électrode de référence (électrode de potentiel constant). Avec  $[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , le potentiel de la cathode est :  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ . Le schéma de la pile est représenté ci-après.



3. La f.e.m. de la pile est  $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,34 \text{ V}$ .

Donc,  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$ . On accède à la valeur du potentiel standard du couple rédox  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ , à la température  $T$ .

On obtient par cette technique une méthode pour déterminer le potentiel standard à  $\text{pH} = 0$  des couples rédox. Les réactions aux électrodes permettent de préciser si l'oxydant le plus fort est  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  ou l'oxydant du couple étudié. Un classement des couples par potentiel standard croissant est ainsi construit indiquant la force relative des oxydants (et réducteurs) des couples rédox.



## Pile rédox

On considère la pile dont les deux compartiments sont formés :

- d’une solution contenant les ions fer II dans laquelle plonge une lame de fer ;
- d’une électrode de platine plongeant dans une solution acide contenant les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ .

Les concentrations molaires, au début du fonctionnement, sont les suivantes :

- premier compartiment :  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- deuxième compartiment :  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $p\text{H} = 1$ .

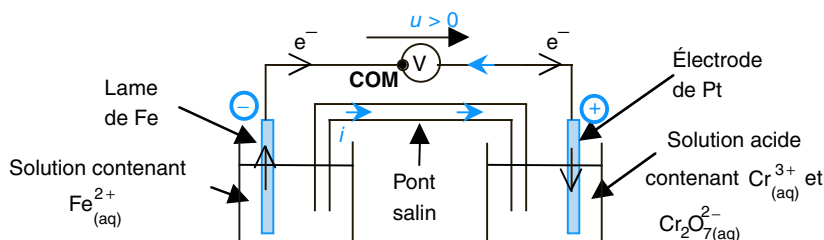
Un voltmètre mis aux bornes de cette pile indique une différence de potentiels positive de 1,70 V entre l’électrode de platine et l’électrode de fer (reliée à la borne COM du voltmètre).

1. Faites un schéma de cette pile et indiquez ses polarités.
2. Lorsque la pile débite, indiquez le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
3. Écrivez alors les réactions se produisant sur chaque électrode, et le bilan de ces réactions.
4. Calculez le potentiel pris par l’électrode de platine.
5. Quel est le potentiel de l’électrode de fer ? Calculez le potentiel standard d’oxydoréduction du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ .

**Donnée à 298 K :**  $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ .

## Solution

1. La différence de potentiels  $u$  positive indique que le potentiel de l’électrode de platine est supérieur à celui de l’électrode de fer. C’est donc l’électrode de platine qui est le pôle + de la pile.

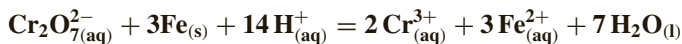


2. À l’extérieur de la pile, le courant  $i$  circule du pôle + vers le pôle - ; les électrons circulent, à l’extérieur de la pile, dans le sens opposé au sens de circulation du courant.
3. Le couple rédox présent dans le compartiment cathodique est  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ . Il y a réduction, en milieu acide, à la cathode donc :



Le couple rédox présent dans le compartiment anodique est  $\text{Fe}_{(\text{s})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$ . Il y a oxydation à l'anode donc :  $\text{Fe}_{(\text{s})} = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^-$  (2)

La réaction de fonctionnement s'obtient en faisant (1) + 3 × (2) donc :



4. Le potentiel d'électrode de la demi-pile de droite est noté  $E_1$ .

$$E_1 = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - 0,14 \times \text{pH} + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (\text{cf. exercice suivant}).$$

Le calcul donne :  $E_1 = 1,33 - 0,14 + \frac{0,059}{6} \log \frac{0,10}{0,10^2} = 1,20 \text{ V}$ .

5. Pour une pile (dipôle générateur), la tension à ses bornes est  $u = E - r \times i$  (la f.e.m. de la pile est  $E$ ). En branchant un voltmètre de très grande résistance interne ( $i \approx 0$ ), on a :  $E \approx u = 1,70 \text{ V}$  (mesuré au début du fonctionnement).

Or, la f.e.m. de la pile est  $E = E_1 - E_2$  en notant  $E_2$  le potentiel d'électrode de la demi-pile de gauche (anode). On en déduit :  $E_2 = E_1 - E = -0,50 \text{ V}$ .

La formule de Nernst appliquée au couple  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$  donne :

$$E_2 = E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}]. \text{ Donc } E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_2 - \frac{0,059}{2} \log [\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}] \quad (\text{l'activité du Fer solide est égale à } 1).$$

$$\text{Par calcul : } E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,50 - \frac{0,059}{2} \times \log 0,010 = -0,44 \text{ V}.$$

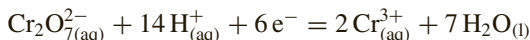
## Potentiel standard apparent

Soit la demi-pile :  $||\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}|\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}|\text{Pt}$  associée au couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  de potentiel standard  $E^0$ .

1. Exprimez le potentiel d'électrode  $E$  de ce couple en fonction du pH.
2. On appelle potentiel standard apparent  $E^0_{\text{app}}$  le terme ( $E^0_{\text{Ox/Red}} - b \times \text{pH}$ ) dans la formule de Nernst si  $b \neq 0$ . Quel est le potentiel standard apparent  $E^0_{\text{app}}$  du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  ?

## Solution

La demi-équation électronique du couple rédox étudié est (cf. fiche 15) :



La formule de Nernst appliquée à cette demi-équation s'écrit, à 298 K, :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+_{(\text{aq})}]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}, \text{ soit encore :}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059 \times 14}{6} \log [\text{H}_{(\text{aq})}^+] + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

Puisque  $\text{pH} = -\log [\text{H}_{(\text{aq})}^+]$ , alors  $E = E^0 - 0,14 \times \text{pH} + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$ .

Le potentiel standard apparent  $E_{\text{app}}^0$  du couple est donc :  $E^0 - 0,14 \times \text{pH}$ .

**Remarque :** l'électrode en platine (supposé inattaquable) assure uniquement la conduction électronique et n'intervient pas dans l'expression de  $E$ .

## Oxydoréduction et thermochimie

On envisage la réaction, en milieu acide, entre l'oxydant  $\text{MnO}_4^-$  et les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Données à 298 K :**

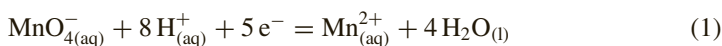
couple 1 :  $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^- / \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$   $E_1^0 = 1,51 \text{ V}$

couple 2 :  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$   $E_2^0 = 0,77 \text{ V}$ .

1. Écrivez les deux demi-équations électroniques puis l'équation-bilan de la réaction.
2. Exprimez  $\Delta_{1/2}G$  pour les couples 1 et 2. En déduire l'expression de l'enthalpie libre  $\Delta_r G$  de la réaction observée.
3. Calculez la constante d'équilibre  $K^0$  de la réaction à 298 K.

## Solution

1. La demi-équation électronique correspondant à la réduction des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  s'écrit :



Celle correspondant à l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  s'écrit :



L'équation-bilan de la réaction entre  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{Fe}^{2+}$  est obtenue en sommant (1) et  $5 \times (2)$  :



2. L'enthalpie libre associée à la demi-équation électronique du couple 1 est :  $\Delta_{1/2}G_1 = -5F \times E_1$  alors que celle associée au couple 2 est :  $\Delta_{1/2}G_2 = +F \times E_2$  (on prend le signe + car (2) correspond à l'oxydation).

L'enthalpie libre de la réaction observée est :  $\Delta_r G = \Delta_{1/2}G_1 + 5 \times \Delta_{1/2}G_2$ , c'est-à-dire :  $\Delta_r G = -5F \times (E_1 - E_2)$ , les valeurs des potentiels  $E_1$  et  $E_2$  étant calculables par la formule de Nernst.

3. À l'équilibre,  $\Delta_r G = 0$  ; on en déduit :  $E_1 = E_2$ . Les valeurs des potentiels rédox sont identiques donc la f.e.m.  $E$  de la pile est nulle. En utilisant la formule de Nernst, on obtient :

$$E_1^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}_{(\text{aq})}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_2^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\implies E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \times [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 \times [\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}_{(\text{aq})}^+]^8}$$

Or, la constante d'équilibre de la réaction est :

$$K^0 = \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^5 \times a_{\text{Mn}^{2+}} \times (a_{\text{H}_2\text{O}})^4}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^5 \times a_{\text{MnO}_4^-} \times (a_{\text{H}_{(\text{aq})}^+})^8}$$

On admet :  $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$  ; l'activité d'une espèce dissoute  $X_i$  en solution est  $\frac{[X_i]}{C^0}$  ; si on

se dispense d'écrire  $C^0$ , alors :  $K^0 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \times [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 \times [\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}_{(\text{aq})}^+]^8}$  (étant bien entendu qu'il s'agit des valeurs numériques des concentrations).

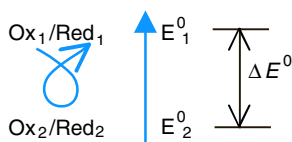
Finalement :  $E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{5} \log K^0$ . On en déduit l'expression de la constante

d'équilibre à 298 K :  $K^0 = 10^{\frac{5 \times (E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \approx 10^{63}$ . La réaction est donc quasi-totale dans le sens direct.

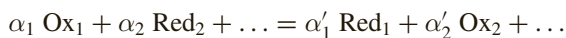
## Réaction de dosage

- **Dosage direct**

Soit à doser le volume  $V$  d'une solution contenant le réducteur  $\text{Red}_2$  par une solution d'oxydant  $\text{Ox}_1$  de concentration molaire connue (on peut bien sûr doser  $\text{Ox}_1$  par  $\text{Red}_2$ ). Les couples rédox sont :



L'équation-bilan de la réaction de dosage est :



La réaction de dosage doit être rapide, unique et quantitative.

On considèrera que la réaction de dosage est quantitative si  $\Delta E^0$  entre les deux couples rédox, à 25 °C, est :  $\Delta E^0 > \frac{0,30}{n}$  (en volt avec  $n$  : nombre d'électrons échangés) : dans ce cas, la constante d'équilibre de la réaction est  $K^0 > 10^4$ .

- **Équivalence rédox**

À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage.

### Relation à l'équivalence :

- entre quantités de matière :  $\frac{(n_{\text{Red}_2})_{\text{introduit}}}{\alpha_2} = \frac{(n_{\text{Ox}_1})_{\text{ajouté à l'équivalence}}}{\alpha_1}$ .
- entre concentrations :  $\frac{[\text{Red}_2] \times V}{\alpha_2} = \frac{[\text{Ox}_1] \times V_{\text{éq}}}{\alpha_1}$ .

Le dosage peut être :

- colorimétrique : l'équivalence est repérée par un changement de couleur.
- potentiométrique : l'équivalence est déterminée par voie graphique (méthode de la courbe dérivée : se reporter au deuxième exercice).

Le cas d'un dosage indirect est vu dans le dernier exercice.

• **Indicateurs colorés rédox**

Ils sont choisis de telle sorte qu'ils virent de couleur au voisinage très proche de l'équivalence (empois d'amidon, orthophénanthroline...).

## Dosage direct colorimétrique

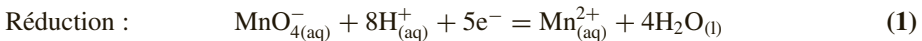
On souhaite déterminer la concentration molaire  $C$  d'une solution d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ . À cette fin, on en prélève 25 mL que l'on acidifie par une solution d'acide sulfurique et on verse progressivement à la burette une solution titrée (de couleur violette) de permanganate de potassium de concentration  $C' = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Données à 298 K et pH = 0 :**  $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ V}$  ;  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 0,68 \text{ V}$ .

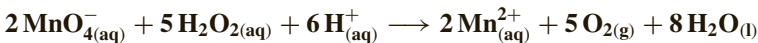
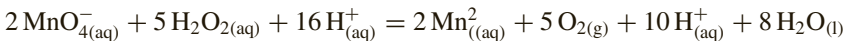
1. Écrivez l'équation-bilan de la réaction de dosage. Comment repère-t-on l'équivalence ? (L'ion  $\text{Mn}^{2+}$  est incolore en solution aqueuse).
2. Il faut verser 20 mL de solution de permanganate de potassium pour obtenir l'équivalence. Calculez la concentration  $C$ .

## Solution

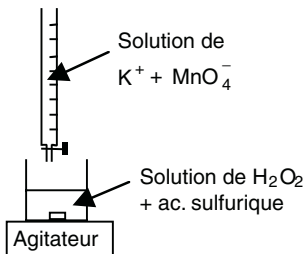
1. La règle du « gamma » indique que l'oxydant le plus fort est  $\text{MnO}_4^-$  : il est réduit. L'eau oxygénée est le réducteur le plus fort et est oxydée.



En faisant (1)  $\times 2$  + (2)  $\times 5$ , on obtient le bilan de la réaction de dosage :



**Remarque :** le calcul de  $K^0$  montrerait que cette réaction est quantitative.



Tant que l'équivalence rédox n'est pas atteinte, la solution contenue dans le bécher reste incolore. Une fois l'équivalence atteinte, la goutte de solution de permanganate de potassium versée en excès donne une coloration violette persistante.

Le dosage est dit auto-indicateur puisqu'il ne nécessite pas l'emploi d'un indicateur coloré rédox.

2. Au point d'équivalence : 
$$\frac{(n_{\text{H}_2\text{O}_2})_{\text{introduit}}}{5} = \frac{(n_{\text{MnO}_4^-})_{\text{ajouté à l'équivalence}}}{2}$$

La quantité  $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$  introduite est contenue dans  $V = 25 \text{ mL}$  de solution de concentration  $[\text{H}_2\text{O}_2] = C$ . De plus,  $[\text{MnO}_4^-] = C'$  et  $V_{\text{éq}} = 20 \text{ mL}$ , donc :

$$\frac{C \times V}{5} = \frac{C' \times V_{\text{éq}}}{2} \text{ soit : } C = \frac{5 \times C' \times V_{\text{éq}}}{2 \times V} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

## Dosage potentiométrique

On réalise le dosage de  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  (en milieu acide sulfurique concentré) par une solution titrante d'ions cerium  $\text{Ce}^{4+}$ .

Le dosage est suivi par potentiométrie : une électrode de mesure (platine) et une électrode de référence (E.C.S.) sont reliées à un millivoltmètre.

Le potentiel de l'E.C.S. par rapport à l'E.S.H. est  $E_{\text{E.C.S.}} = 246 \text{ mV}$ . Le graphe  $E_{\text{Pt}} = (\Delta E + E_{\text{E.C.S.}})$  en fonction du volume  $V$  d'ions  $\text{Ce}^{4+}$  versé à la burette est représenté. La courbe dérivée  $\frac{dE_{\text{Pt}}}{dV} = f(V)$  est également représentée.

1. Dessinez le montage de l'expérience puis écrivez l'équation-bilan de la réaction de dosage.

2. Déterminez graphiquement le volume équivalent ; en déduire la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  si  $[\text{Ce}^{4+}] = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

3.1. Déterminez graphiquement les coordonnées du point de demi-équivalence  $E_{1/2}$ .

3.2. Retrouvez la valeur du potentiel de ce point par la formule de Nernst.

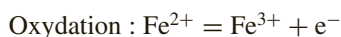
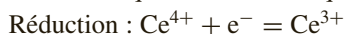
**Données :** en milieu acide sulfurique concentré :

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,44 \text{ V} ; \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,68 \text{ V}.$$

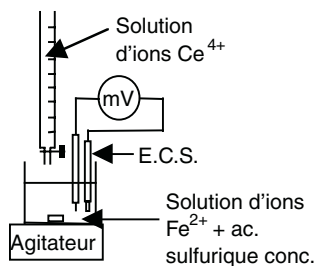
## Solution

1. Le (très classique) dispositif expérimental est dessiné ci-contre.

Les demi-équations électroniques sont :



L'équation-bilan de la réaction de dosage est :



**Remarque :** dans les conditions expérimentales, les ions cérium et fer forment des complexes ; ceci est sans conséquence sur l'équation-bilan, les nombres d'oxydation de ces ions n'étant pas modifiés.

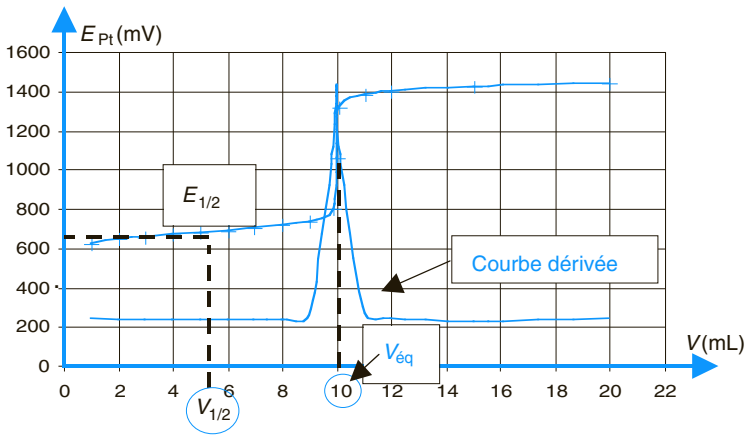
2. La courbe  $E_{Pt}(V)$  présente, entre ses deux coudes, un saut de potentiel d'environ 700 mV dans lequel se situe le point équivalent. La courbe dérivée passe par un maximum dont l'abscisse est celle du volume équivalent : on lit  $V_{\text{éq}} = 10,0 \text{ mL}$  (se reporter au graphe ci-après).

La réaction se fait mole à mole ; à l'équivalence :

$$(n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{introduit}} = (n_{\text{Ce}^{4+}})_{\text{ajouté à l'équivalence}}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] \times V_1 = [\text{Ce}^{4+}] \times V_{\text{éq}}$$

Donc : 
$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Ce}^{4+}] \times V_{\text{éq}}}{V_1} = \frac{0,100 \times 10,0}{10,0} = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



3.1. À la demi-équivalence,  $V_{1/2} = \frac{V_{\text{éq}}}{2} = 5,0 \text{ mL}$ . Le potentiel du point de demi-équivalence est  $E_{1/2} \approx 700 \text{ mV}$ .

3.2. Avant l'équivalence, les ions présents dans le bécher de dosage sont les ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$ . Le potentiel pris par l'électrode de platine est celui du seul couple rédox présent : le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

La formule de Nernst donne le potentiel rédox au point  $E_{1/2}$  :

$$E_{1/2} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{1/2}}{[\text{Fe}^{2+}]_{1/2}}$$

où  $[\text{Fe}^{3+}]_{1/2}$  et  $[\text{Fe}^{2+}]_{1/2}$  sont les concentrations de ces ions au point  $E_{1/2}$ .



On sait que :

$$(n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{introduit}} = (n_{\text{Ce}^{4+}})_{\text{ajouté à l'équivalence}} = [\text{Ce}^{4+}] \times V_{\text{éq}} = 0,100 \times 10 \times 10^{-3} \\ = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

C'est l'avancement  $\xi_{\text{éq}}$  de la réaction à l'équivalence.

À la demi-équivalence, l'avancement de la réaction est :  $\frac{\xi_{\text{éq}}}{2} = 0,50 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

Résumons la situation par la construction d'un tableau d'avancement.

	Fe <sup>2+</sup>	+ Ce <sup>4+</sup>	→	Fe <sup>3+</sup>	+ Ce <sup>3+</sup>
quantités à la demi-équivalence (mol)	$1,0 \times 10^{-3} - \frac{\xi_{\text{éq}}}{2}$	0		$\frac{\xi_{\text{éq}}}{2}$	$\frac{\xi_{\text{éq}}}{2}$
quantités à l'équivalence (mol)	0	0		$\xi_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-3}$	$\xi_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-3}$

D'après le tableau, à la demi-équivalence :

$$(n_{\text{Fe}^{2+}}) = 1,0 \times 10^{-3} - \frac{\xi_{\text{éq}}}{2} = 0,50 \times 10^{-3} \text{ mol et } (n_{\text{Fe}^{3+}}) = \frac{\xi_{\text{éq}}}{2} = 0,50 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

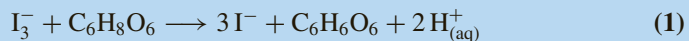
Donc :  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{1/2}}{[\text{Fe}^{2+}]_{1/2}} = 1$  ; la formule de Nernst se réécrit :  $E_{1/2} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ .

Le potentiel de l'électrode de mesure, à la demi-équivalence, est le potentiel standard du couple Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> (680 mV) : la valeur expérimentale est en accord avec cette valeur.

**Remarque :** à la double équivalence,  $V = 2 \times V_{\text{éq}}$  et  $E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0$ .

## Un peu de vitamine...

L'acide ascorbique ou vitamine C (formule C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) est, outre son caractère acide, un réducteur. On fait réagir V<sub>1</sub> = 10,0 mL d'une solution d'acide ascorbique, de concentration C<sub>1</sub>, et on y ajoute, *en excès*, V<sub>0</sub> = 20,0 mL d'une solution aqueuse de diiode (en réalité une solution d'ions triiodure I<sub>3</sub><sup>-</sup>), de concentration C<sub>0</sub> = 2,0 × 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>. La solution d'ions I<sub>3</sub><sup>-</sup> est de couleur brune. L'équation de la réaction est :



On dose ensuite l'excès d'ions I<sub>3</sub><sup>-</sup> par une solution d'ions thiosulfate S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> de concentration C = 1,0 × 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> en présence d'empois d'amidon (ou thio-dène). On indique qu'en présence d'empois d'amidon, une solution contenant des traces d'ions I<sub>3</sub><sup>-</sup> a une teinte bleue foncée ; les ions iodure I<sup>-</sup> et tétrathionate S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> sont incolores.

- Déterminez la quantité d'ions  $I_3^-$  introduite.
  - Écrivez l'équation-bilan de la réaction de dosage entre les ions  $I_3^-$  restants et les ions  $S_2O_3^{2-}$ .
  - Calculez  $C_1$  sachant que  $V_{\text{éq}} = 12,0$  ml sont nécessaires pour obtenir la décoloration complète de la solution.
- Données à 298 K :**  $E_{C_6H_6O_6/C_6H_8O_6}^0 = 0,13$  V (à pH nul) ;  $E_{I_3^-/I^-}^0 = 0,54$  V ;  $E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}^0 = 0,080$  V.

## Solution

- La quantité d'ions  $I_3^-$  introduite est :  $n_{I_3^-} = C_0 \times V_0 = 4,0 \times 10^{-4}$  mol.
- Les ions  $I_3^-$  n'ayant pas réagi sont dosés par la solution d'ions thiosulfate. Les deux demi-équations électroniques sont :  
 Réduction :  $I_3^- + 2e^- = 3I^-$   
 Oxydation :  $2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$   
 L'équation-bilan traduisant la réaction de dosage est :



- D'après (1),  $(n_{I_3^-})_{\text{consommé}} = (n_{C_6H_8O_6})_{\text{présent}} = C_1 \times V_1$ .

$$\text{D'après (2), } (n_{I_3^-})_{\text{restant}} = \frac{(n_{S_2O_3^{2-}})_{\text{ajoutés à l'équivalence}}}{2} = \frac{C \times V_{\text{éq}}}{2}.$$

Puisque  $(n_{I_3^-})_{\text{total}} = C_0 \times V_0$ , alors  $(n_{I_3^-})_{\text{restant}} = (n_{I_3^-})_{\text{total}} - (n_{I_3^-})_{\text{consommé}}$  soit :

$$\frac{C \times V_{\text{éq}}}{2} = C_0 \times V_0 - C_1 \times V_1. \text{ On obtient : } C_1 = \frac{(2 \times C_0 \times V_0) - (C \times V_{\text{éq}})}{2 \times V_1}.$$

Le calcul donne :  $C_1 = 3,4 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>.

L'équivalence est repérée de façon très nette par la décoloration complète de la solution de couleur bleue foncée ( $I_3^-$  avec l'empois d'amidon).

**Remarque :** il s'agit d'un dosage indirect (ou dosage en retour ou encore dosage par différence) puisqu'on ne dose pas directement la vitamine C, mais l'excès d'ions  $I_3^-$  qui n'a pas réagi avec la vitamine C.

## I Présentation

Le diagramme potentiel-pH (ou diagramme de Pourbaix), tracé pour un élément, fait apparaître un domaine de *prédominance* pour chaque espèce dissoute et un domaine d'existence pour chaque espèce solide. Les différents domaines sont séparés par des segments de droite frontières horizontaux, verticaux ou présentant une pente.

La concentration molaire de tracé, notée  $C_T$ , en espèces *dissoutes* est fixée et sur le segment de droite frontière, on écrit l'égalité des concentrations atomiques de l'élément.

## II Construction

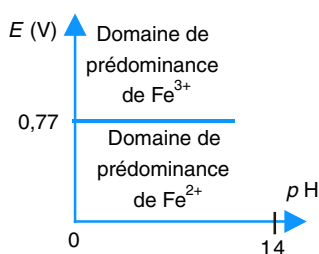
### • Domaines de prédominance

**Exemple :** couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^0 = 0,77 \text{ V}$  à 298 K) :  $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ . La

relation de Nernst s'écrit :  $E = 0,77 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ .

$E > 0,77 \text{ V} \iff [\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$  : l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  *prédomine* devant l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ .

$E < 0,77 \text{ V} \iff [\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$  : l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  *prédomine* devant l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ .



On a :  $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = C_T$

Sur le segment de droite frontière qui sépare les 2 domaines, l'égalité des concentrations atomiques de l'élément Fe s'écrit :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

donc,  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_T}{2} \implies E = 0,77 \text{ V}$ .

### • Domaines de prédominance et d'existence

Se reporter au premier exercice de la fiche.

La construction d'un diagramme potentiel- $pH$  se fait progressivement à partir des couples d'un élément.

### III Diagramme potentiel- $pH$ de l'eau

En milieu aqueux, il est nécessaire de connaître l'action de l'eau sur les espèces présentes.

- cas du couple  $O_{2(g)}/H_2O(E^0 = 1,23 \text{ V})$  :



La relation de Nernst s'écrit :  $E = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$  (en prenant  $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$ ).

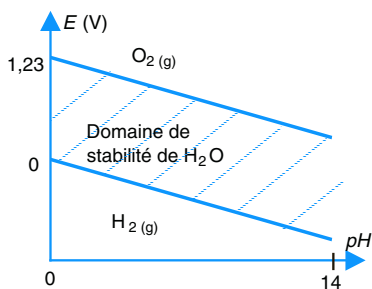
**Si  $E < 1,23 - 0,059 \text{ pH}$ , alors l'oxydation de l'eau ne se produit pas.**

- cas du couple  $H^+/H_{2(g)}(E^0 = 0 \text{ V})$  :



La relation de Nernst s'écrit :  $E = -0,059 \text{ pH}$  (en prenant  $p_{H_2} = p^0 = 1 \text{ bar}$ ).

**Si  $E > -0,059 \text{ pH}$ , alors la réduction de l'eau ne se produit pas.**



Les 2 droites  $E = f(pH)$  sont parallèles (même pente).

**Le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau se situe entre ces 2 droites.**

**Remarque :** ce domaine de stabilité *thermodynamique* est en réalité élargi pour des raisons *cinétiques*.

### IV Utilisation d'un diagramme potentiel- $pH$

- Si une espèce d'un couple rédox Ox/Red possède un domaine commun avec celui de stabilité thermodynamique de l'eau, il n'y a pas de réaction observée entre cette espèce et  $H_2O$ . Il y a réaction dans le cas contraire (avec oxydation ou réduction de l'eau).
- En superposant les diagrammes potentiels- $pH$  de deux éléments, on peut prévoir *thermodynamiquement* si deux espèces réagissent ensemble suivant qu'elles ont un domaine commun ou non.

## Diagramme potentiel-pH du nickel

On limite le diagramme aux espèces suivantes

Solides : Ni ; NiO<sub>2</sub> ; Ni(HO)<sub>2</sub> ; Ions : Ni<sup>2+</sup>.

La concentration C<sub>T</sub> de l'espèce Ni<sup>2+</sup> en solution est prise, par convention, égale à 1,0 · 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup>.

1. Calculez le pH de précipitation de Ni(HO)<sub>2</sub> à partir d'une solution de Ni<sup>2+</sup>.

2. Écrivez les demi-équations de réaction des différents couples rédox mis en jeu dans l'établissement du diagramme et exprimer le potentiel en fonction du pH dans le domaine de pH pour lequel un couple prédomine.

3. Tracez le diagramme potentiel-pH, en indiquant dans chaque domaine l'espèce prépondérante.

**Données à 298 K et pH = 0 :** E<sup>0</sup><sub>Ni<sup>2+</sup>/Ni</sub> = -0,25 V ; E<sup>0</sup><sub>NiO<sub>2</sub>/Ni<sup>2+</sup></sub> = 1,59 V.

Produit de solubilité de Ni(HO)<sub>2</sub> : pK<sub>S</sub> = 16,0. pK<sub>e</sub> = 14,0.

### Solution

1. Le précipité d'hydroxyde de nickel se forme si P<sub>i</sub> ≥ K<sub>S</sub> (cf. fiche 22), soit :

[Ni<sup>2+</sup>][HO<sup>-</sup>]<sup>2</sup> ≥ K<sub>S</sub> ou encore [Ni<sup>2+</sup>] ×  $\left(\frac{K_e}{[H_3O^+]}\right)^2 \geq K_S$ . On a donc :

[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] ≤ K<sub>e</sub> ×  $\left(\frac{C_T}{K_S}\right)^{\frac{1}{2}}$  donc : -log[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] ≥ -log K<sub>e</sub> -  $\frac{1}{2}(\log C_T - \log K_S)$ .

Finalement, pH ≥ pK<sub>e</sub> -  $\frac{1}{2}(\log C_T + pK_S)$ . Le pH de début de précipitation de

Ni(HO)<sub>2</sub> est donc pH = 14,0 -  $\frac{1}{2}(16,0 + \log 1,0 \cdot 10^{-3}) = 7,5$ .

2. Demi-équations de réaction :

• cas du couple 1 : Ni<sup>2+</sup>/Ni<sub>(s)</sub> : Ni<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> = Ni<sub>(s)</sub>. La relation de Nernst s'écrit :

E<sub>1</sub> = -0,25 +  $\frac{0,059}{2} \log [Ni^{2+}]$  (valable si pH < 7,5). Sur la frontière,

E<sub>1</sub> = -0,25 +  $\frac{0,059}{2} \log 1,0 \cdot 10^{-3} = -0,34$  V.

**Ni<sup>2+</sup> prédomine si E > E<sub>1</sub>.**

• cas du couple 2 : NiO<sub>2(s)</sub>/Ni<sup>2+</sup> : NiO<sub>2(s)</sub> + 4H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> = Ni<sup>2+</sup> + 2H<sub>2</sub>O

E<sub>2</sub> = 1,59 +  $\frac{0,059}{2} \log [H^+]^4 - \frac{0,059}{2} \log [Ni^{2+}]$  (valable si pH < 7,5).

Sur la frontière, E<sub>2</sub> = 1,59 - 4 ×  $\frac{0,059}{2} \text{pH} - \frac{0,059}{2} \log 1,0 \cdot 10^{-3} = 1,68 - 0,12 \text{pH}$ .

$\text{Ni}^{2+}$  prédomine si  $E < E_2$ .

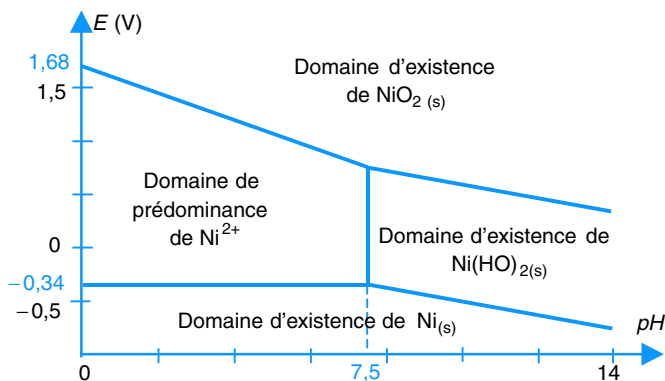
- cas du couple 3 :  $\text{NiO}_{2(s)}/\text{Ni}(\text{HO})_{2(s)} : \text{NiO}_{2(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni}(\text{HO})_{2(s)}$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \log [H^+]^2 = E_3^0 - 0,059 \text{ pH}.$$

- cas du couple 4 :  $\text{Ni}(\text{HO})_{2(s)}/\text{Ni}_{(s)} : \text{Ni}(\text{HO})_{2(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Ni}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Ni}(\text{HO})_{2(s)} + 2\text{e}^- = \text{Ni}_{(s)} + 2\text{HO}^-$

$$E_4 = E_4^0 + \frac{0,059}{2} \log [H^+]^2 = E_4^0 - 0,059 \text{ pH}.$$

3. Le diagramme potentiel-pH du nickel est donc le suivant :



**Remarque :** La valeur du potentiel standard  $E_3^0$  du couple  $\text{NiO}_{2(s)}/\text{Ni}(\text{HO})_{2(s)}$  se déduit des relations précédentes.

Lorsque  $\text{pH} = 7,5$  alors  $E_2 = E_3$ , soit

$$1,68 - (0,12 \times 7,5) = E_3^0 - (0,059 \times 7,5)$$

On obtient :

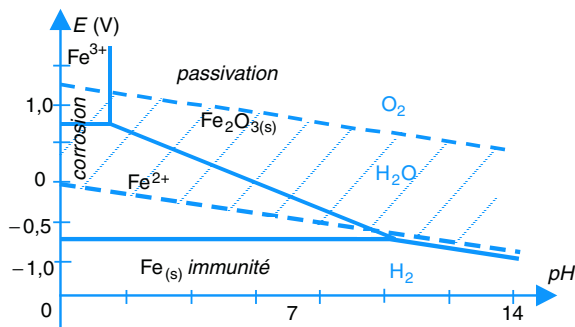
$$E_3^0 = 1,22 \text{ V}$$

## I Corrosion électrochimique

- La corrosion électrochimique d'un métal M provoque son oxydation : si l'agent oxydant est en solution, il s'agit de corrosion *humide* (*sèche* dans le cas contraire). La corrosion humide peut être interprétée par l'existence de micropiles de corrosion.
- On distingue divers types de micropiles de corrosion : les piles galvaniques dues au contact de 2 métaux de nature différente ; les piles différentielles, par exemple dues à une différence de concentration de dioxygène dissous (effet EVANS) en présence d'un métal, etc.
- La corrosion peut être uniforme (toute la surface du métal est oxydée : rouille...) ou localisée (présence d'impuretés dans le métal...).

## II Diagramme potentiel-pH de corrosion

Diagramme simplifié de corrosion du fer



Le diagramme est tracé avec  $C_T = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le domaine de stabilité *thermodynamique* de l'eau est superposé.

Le diagramme fait apparaître trois zones :

- La zone d'immunité : le métal fer est protégé.
- La zone de corrosion : le métal fer réagit pour donner  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  (suivant l'oxydant). La corrosion est effective si  $[Fe^{n+}] \geq 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- La zone de passivation : le métal fer est oxydé et l'oxyde formé ( $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ ) en se déposant sur le fer forme une couche de protection (peu efficace pour Fe).

### III Protection des métaux

- La protection par courant imposé fixe un potentiel au métal tel qu'il se situe dans sa zone d'immunité.
- La protection par revêtement métallique : la surface du métal à protéger est recouverte par une couche de métal plus réducteur (efficace tant qu'elle subsiste : cas de l'acier galvanisé) ou par une couche de métal moins réducteur (efficace si intacte et non poreuse : acier chromé).
- La protection par passivation du métal.

#### Courant de corrosion

Une cuve enterrée de fer est relié par un conducteur à un plot de zinc pur de masse  $m = 100$  g. L'ensemble est placé dans un milieu supposé humide et neutre.

1. Indiquez les polarités de la pile électrochimique formée.

2. Le courant de corrosion de cette pile est  $i = 2$  mA. Combien de temps faudrait-il théoriquement pour que le plot disparaisse complètement ?

**Données :**  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; Faraday :  $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Solution

1. Le plot de zinc constitue l'anode (pôle  $-$ ) et sera de ce fait oxydé :  $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$   
La réduction de l'eau s'écrit :  $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$ .  
La cuve joue le rôle de la cathode (pôle  $+$ ).

2. L'oxydation de  $n$  mole de zinc libère une quantité de matière d'électrons  $n(e^-) = 2 \times n$ . La quantité d'électricité  $q$  correspondant est :  $q = n(e^-) \times F$ , or  $q = i \times t$  et  $n = \frac{m}{M(\text{Zn})}$ . On en déduit :  $i \times t = 2 \times \frac{m}{M(\text{Zn})} \times F$ .

Donc :

$$t = \frac{2m \times F}{i \times M(\text{Zn})} = \frac{2 \times 100 \times 96\,500}{2 \cdot 10^{-3} \times 65,4} = 1,48 \cdot 10^8 \text{ s (4 ans et 8 mois).}$$



## I Définitions préalables

On appelle équivalent (Eq) une mole de charges élémentaires.

1 Eq · L<sup>-1</sup> est donc égal à une mole de charges élémentaires par litre.

**Exemple** : Si  $[\text{SO}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , alors  $[\text{SO}_4^{2-}] = 8 \text{ mEq} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## II Alcalinité d'une eau

### • Définitions

$$\text{Alcalinité} = T.A. \quad \text{ou} \quad T.A.C.$$

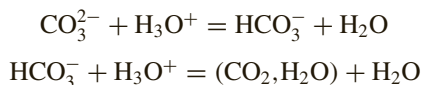
Titre alcalimétrique (*T.A.*) : il est lié à la quantité d'ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$

Titre alcalimétrique complet (*T.A.C.*) : il est lié à la quantité d'ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  et d'ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  (ions bicarbonate).

Il existe un certain nombre de définitions ; il convient toujours d'utiliser celle donnée dans l'exercice.

### • Dosage de l'alcalinité

Les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  ayant le comportement d'une base faible, sont **dosés par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$**  selon les réactions sont quantitatives :



## III Dureté d'une eau

### • Définitions

$$\text{Dureté totale} = T.H.\text{total}$$

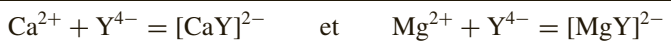
Titre Hydrotimétrique total (*T.H. total*) : il est lié à la quantité d'ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et d'ions magnésium  $\text{Mg}^{2+}$

Il existe un certain nombre de définitions ; il convient toujours d'utiliser celle donnée dans l'exercice.

- Dureté permanente :  $T.H.$  permanent ; c'est la dureté après que l'eau à doser ait subie une ébullition prolongée.
- Dureté temporaire :  $T.H.$  total –  $T.H.$  permanent.

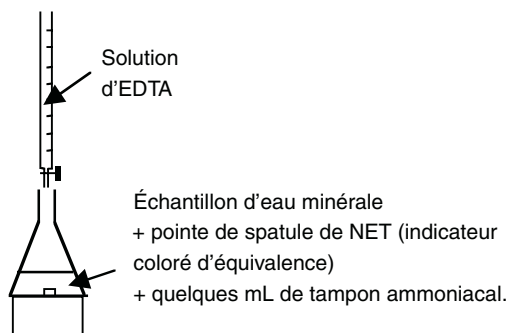
- **Dosage de la dureté**

Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont dosés par l'ion actif  $\text{Y}^{4-}$  de l'EDTA selon :



Les réactions sont quantitatives.

### Montage



## Dosage de la dureté d'une eau

Pour ce dosage on dispose d'une solution mère d'EDTA de concentration  $C = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Pour obtenir la solution titrante, il faut diluer la solution mère d'EDTA.

1. On souhaite préparer 100 mL de solution fille de concentration molaire  $C' = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1.1. Quel volume de solution mère faut-il prélever ?

1.2. Précisez le matériel utilisé pour réaliser cette dilution.

2. Le pH de la solution obtenue est tel que la formule simplifiée de l'EDTA peut s'écrire  $\text{Y}^{4-}$ .

Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  forment avec les ions  $\text{Y}^{4-}$  un complexe constitué d'un atome central et d'un ligand. Écrivez l'équation de la réaction de dosage.

3. La prise d'essai est constituée de 100 mL d'une eau contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Le volume équivalent du dosage est  $V_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}$ .

3.1. Calculez la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans l'eau en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et en  $\text{mEq} \cdot \text{L}^{-1}$ .

3.2. Déduisez son titre massique.

**Donnée :** Masse molaire atomique :  $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Solution

1.1

solution mère	solution fille
$C = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C' = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$V = ?$	$V' = 100 \text{ mL}$
$n(\text{Y}^{4-}) = C \times V$	$n(\text{Y}^{4-}) = C' \times V'$

On a :  $n(\text{Y}^{4-}) = C \times V = C' \times V'$  donc  $V = \frac{C' \times V'}{C} = 5 \text{ mL}$ .

1.2. Le matériel nécessaire est une fiole jaugée de 100 mL et une pipette jaugée de 5 mL.

2.  $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} = [\text{CaY}]^{2-}$

3.1. À l'équivalence,  $n(\text{Ca}^{2+})_{\text{initial}} = n(\text{Y}^{4-})_{\text{ajouté}} = 10^{-3} \times 20 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

Donc  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} = \frac{20 \times 10^{-6}}{100 \times 10^{-3}} = 0,20 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,4 \text{ mEq} \cdot \text{L}^{-1}$ .

3.2.  $C_m = 0,2 \times 10^{-3} \times 40,1 = 8,02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## TAC d'une eau

Le titre alcalimétrique complet (*T.A.C.*) d'une eau minérale est le nombre représentant le volume de monoacide fort (en mL) de concentration égale à  $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  nécessaire pour doser 100 mL de cette eau en présence de (B.C.R.).

1. Représentez, sur un axe gradué en *pH*, les domaines de prédominance des trois espèces chimiques  $\text{CO}_3^{2-}$  ;  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{HCO}_3^-$  présentes dans un échantillon d'eau minérale. Quelle propriété chimique possède une espèce chimique telle que  $\text{HCO}_3^-$  ?

2. La mesure du *pH* d'un échantillon de l'eau minérale étudiée donne :  $\text{pH} = 7,2$ . Calculer le rapport des concentrations  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  dans cette eau. Concluez.

3. On prélève 50 mL d'eau minérale que l'on dose par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en présence de B.C.R. Pour atteindre l'équivalence, il faut verser 14,8 mL de la solution acide.

3.1. Faites un schéma détaillé du montage.

3.2. Écrivez l'équation-bilan de la réaction de dosage.

3.3. Calculez la concentration molaire, puis la concentration massique (en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) des ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale.

3.4. Quelle est la valeur du *T.A.C.* de l'eau minérale ?

**Données :**  $pK_a$  des couples acido-basiques :

$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$   $pK_{a1} = 6,4$  ;  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$   $pK_{a2} = 10,3$ .

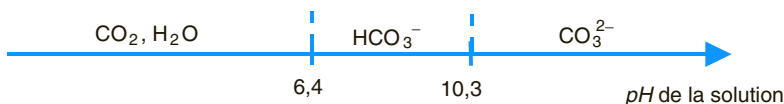
Zone de virage du vert de bromocrésol-rhodamine (B.C.R.) : 3,8 – 5,4.

Le B.C.R. a une teinte jaune pour  $\text{pH} \leq 3,8$  et une teinte bleue pour  $\text{pH} \geq 5,4$ .

Masses molaires atomiques (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{O}) = 16$ .

## Solution

1.



$\text{HCO}_3^-$  peut jouer le rôle d'acide ou de base : c'est un ampholyte.

2. Au couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  correspond la relation :

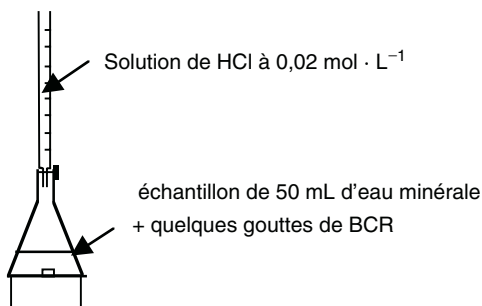
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \text{ donc } 7,2 = 10,3 + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

$$\text{Soit } \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 7,9 \times 10^{-4} :$$

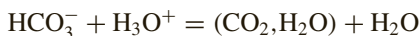
les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  sont donc minoritaires devant les ions  $\text{HCO}_3^-$

3.1.

Montage :



3.2. L'équation-bilan de la réaction de dosage est :



3.3. À l'équivalence,  $\left(n_{\text{HCO}_3^-}\right)_{\text{initial}} = \left(n_{\text{H}_3\text{O}^+}\right)_{\text{ajoutés}} = 0,02 \times 14,8 \times 10^{-3} \text{ mol}.$

$$\text{Donc } [\text{HCO}_3^-] = \frac{0,296 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} = 5,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Or  $M(\text{HCO}_3^-) = 1 + 12 + 48 = 61 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},$

donc  $C_m(\text{HCO}_3^-) = 5,9 \times 10^{-3} \times 61 = 361 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$

3.4. TAC =  $2 \times 14,8 \text{ mL} = 29,6 \text{ mL}.$

## Dosage de l'alcalinité d'une eau

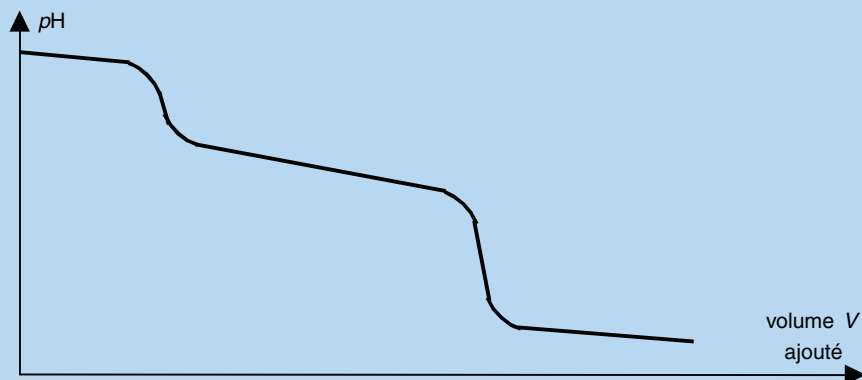
On souhaite connaître l'alcalinité d'une eau ; pour cela, on prélève 10,0 mL d'eau que l'on dose par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le dosage est suivi par  $\text{pH}$ -métrie ; on obtient le graphe ci-après. Les volumes équivalents correspondant aux deux sauts sont  $V_{E1} = 3,5 \text{ mL}$  et  $V_{E2} = 14 \text{ mL}$ .

**Données :**  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^- \text{ p}K_{a1} = 6,4$  ;  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-} \text{ p}K_{a2} = 10,3$ .

Masses molaires atomiques (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{O}) = 16$ .

1. Écrivez l'équation-bilan de la réaction qui se produit pour  $V < V_{E1}$  ; en déduire la concentration molaire, puis la concentration massique des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  pour l'eau analysée.

2. Écrivez l'équation-bilan de la réaction qui se produit pour  $V_{E1} < V < V_{E2}$  (justifiez) ; en déduire la concentration molaire, puis la concentration massique des ions  $\text{HCO}_3^-$  pour l'eau analysée.

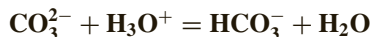


### Solution

1.

base	acide	↑ $\text{p}K_a$
$\text{HO}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	↑ 14
$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	↑ 10,3
$\text{HCO}_3^-$	$(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$	↑ 6,4
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	↑ 0

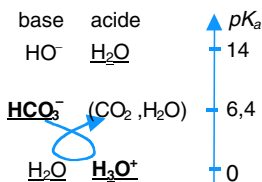
Avant la première équivalence, la réaction prépondérante est :



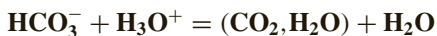
À l'équivalence  $E_1$ ,  $n(\text{CO}_3^{2-})_{\text{initial}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajouté}} = 0,01 \times 3,5 \times 10^{-3}$  en mol.  
Donc :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{3,5 \times 10^{-5}}{10 \times 10^{-3}} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } C_{\text{m}}(\text{CO}_3^{2-}) = 210 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2.



Entre la première et la deuxième équivalence (il n'y a plus d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$ ), la réaction prépondérante est :



À l'équivalence  $E_2$ ,  $n(\text{HCO}_3^-)_{\text{initial}} + n(\text{HCO}_3^-)_{\text{apparus}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajouté}}$ . Or :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajouté}} = 0,01 \times (14 - 3,5) \times 10^{-3} \text{ (en mol)}.$$

Comme :

$$n(\text{HCO}_3^-)_{\text{apparus}} = 0,01 \times 3,5 \times 10^{-3} \text{ (en mol)},$$

$$\text{on a : } n(\text{HCO}_3^-)_{\text{initial}} = 7 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

On déduit :

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{initial}} = \frac{7 \times 10^{-5}}{7 \times 10^{-3}} = 7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } C_{\text{m}}(\text{HCO}_3^-) = 427 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

**Les ions  $\text{HCO}_3^-$  ayant réagi à la 2<sup>e</sup> équivalence sont à la fois les ions présents initialement mais aussi ceux apparus lors de la 1<sup>re</sup> équivalence.**

## I Résines échangeuses d'ions

### • Présentation

Les résines échangeuses d'ions sont constituées par des billes formées de macromolécules de formule chimique : **R-site actif, ion**.

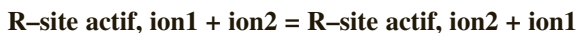
Le site actif retient un ion par attraction électrostatique, cet ion pouvant être remplacé par un autre ion différent de même signe.

- Les résines anioniques permettent l'échange d'anions.
- Les résines cationiques permettent l'échange de cations.

**Exemples :** résine anionique :  $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3, \text{Cl}^-$   
résine cationique :  $\text{R-SO}_3^-, \text{H}^+$ .

### • L'échange d'ions

Il se traduit par l'équilibre suivant :



L'ion 2 « prenant la place » de l'ion 1, le taux de fixation dépendant de la constante d'équilibre de la réaction.

**Exemple :**  $2(\text{R-SO}_3^-, \text{Na}^+) + \text{Ca}^{2+} = (\text{R-SO}_3^-)_2, \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Na}^+$

**Remarque :** les résines doivent périodiquement être régénérées ; il suffit alors de faire passer sur la résine une solution concentrée contenant l'ion 1 pour déplacer l'équilibre dans le sens inverse.

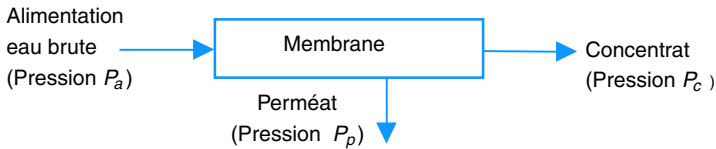
## II Membranes

### • Présentation

Elles sont constituées par des parois filtrantes qui ne laissent passer que les ions dont la taille est inférieure à une limite appelée seuil de coupure.

On distingue, selon une qualité croissante de filtration : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse.

### • L'osmose inverse



L'osmose inverse laisse en théorie passer le solvant mais pas les ions : on obtient ainsi une eau très pure. L'osmose inverse se produit lorsque la pression transmembranaire  $P_{imb}$  est supérieure à la pression osmotique  $\Pi$  de l'eau. On a :

$$P_{imb} = \left( \frac{P_a + P_c}{2} - P_p \right).$$

$$\Pi = i \times c \times R \times T$$

Avec  $i$  = nombre d'espèces d'ions constituant le soluté.

$c$  = concentration de la solution (en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

$T$  = température (en K).

$R$  = constante des gaz parfaits =  $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

### Fixation des ions par une résine anionique

Une eau industrielle possède les caractéristiques suivantes :

$$C_m(\text{Ca}^{2+}) = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} ; \quad C_m(\text{NO}_3^-) = 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} ; \quad T.A.C. = 9 \text{ }^\circ\text{F} ; \\ [\text{SO}_4^{2-}] = 12 \text{ }^\circ\text{F} ; \quad \text{pH} = 7,3.$$

100 % du débit d'eau passe sur une résine anionique de formule chimique  $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3, \text{Cl}^-$  ayant un taux de fixation :

- De 100 % pour les ions sulfate.
- De 85 % pour les ions nitrate.
- De 30 % pour les ions bicarbonate.

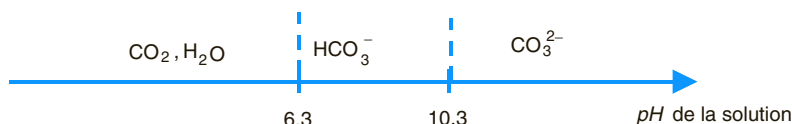


**Données :**  $M_{Ca} = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_N = 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_O = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^- \text{ } pK_{a1} = 6,3$  ;  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} \text{ } pK_{a2} = 10,3$ .  
 $5^\circ\text{F} = 1 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $T.A.C. = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$ .

- Déterminez les ions présents dans l'eau brute ainsi que leur concentration en  $\text{mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Donnez les équations des équilibres de fixation des ions.
- Déterminez les concentrations des ions dans l'eau traitée.

## Solution

1. Le diagramme de prédominance montre qu'à  $\text{pH} = 7,3$ , les ions bicarbonate sont majoritaires, les ions carbonate étant négligeables.



D'où  $T.A.C. = [\text{HCO}_3^-]$ , donc :

$[\text{HCO}_3^-] = 9^\circ\text{F} = 1,8 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{SO}_4^{2-}] = 12^\circ\text{F} = 2,4 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}$ .

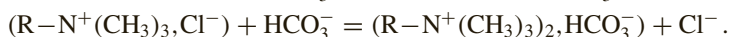
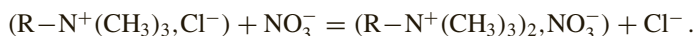
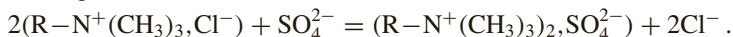
•  $C_m(\text{NO}_3^-) = 0,080 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ; or  $M(\text{NO}_3^-) = 62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  donc :

$$[\text{NO}_3^-] = 1,29 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1,29 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}.$$

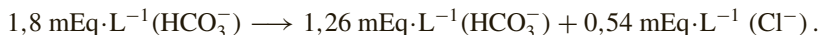
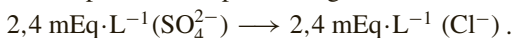
•  $C_m(\text{Ca}^{2+}) = 0,004 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ; or  $M(\text{Ca}^{2+}) = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  donc :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 2 \times 10^{-4} \text{ Eq}\cdot\text{L}^{-1} = 0,2 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}.$$

2. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ne sont pas fixés par une résine anionique. Les ions sulfate, nitrate et bicarbonate réagissent selon :



3. Compte tenu des pourcentages de fixation au niveau des résines, on a :



Conclusion : la composition de l'eau traitée est :

$$[\text{NO}_3^-] = 0,19 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{HCO}_3^-] = 1,26 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{Cl}^-] = 4,04 \text{ mEq}\cdot\text{L}^{-1}.$$

## Osmose inverse

Une eau industrielle caractérisée par une concentration de  $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en  $\text{NaCl}$  et  $12,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  en  $\text{NaNO}_3$ , est traitée par un module d'osmose inverse.

La température est de 25 °C ; la pression du concentrat est de 4,5 bars et celle du perméat de 1,5 bars. On donne :

$M_{\text{Na}} = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{N}} = 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{O}} = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- Déterminez la pression osmotique de l'eau industrielle.
- Déterminez la pression d'alimentation minimale permettant la filtration.

### Solution

1. L'eau est constituée d'une solution de NaCl et d'une solution de  $\text{NaNO}_3$ .

$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  donc  $C_{\text{NaCl}} = \frac{0,075}{58,5} = 1,28 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  soit

$C_{\text{NaCl}} = 1,28 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Par conséquent,  $\Pi_{\text{solution de NaCl}} = 2 \times 1,28 \times 8,31 \times 298 = 6340 \text{ Pa}$ .

$M(\text{NaNO}_3) = 85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  donc  $C_{\text{NaNO}_3} = \frac{12,8}{85} = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 150 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Par conséquent,  $\Pi_{\text{solution de NaNO}_3} = 2 \times 150 \times 8,31 \times 298 = 742\,900 \text{ Pa}$ .

On déduit que :

$$\Pi_{\text{eau}} \approx 750\,000 \text{ Pa} = \mathbf{7,5 \text{ bar}}.$$

2. Il faut que  $\left(\frac{P_a + P_c}{2} - P_p\right) > \Pi_{\text{eau}}$  donc  $\left(\frac{P_a + 4,5}{2} - 1,5\right) > 7,5$ . La pression d'alimentation minimale permettant la filtration doit donc satisfaire :

$$P_a > \mathbf{13,5 \text{ bar}}.$$

### Quantité de résine à utiliser

On fait passer 100 m<sup>3</sup> d'une eau contenant 192 mg·L<sup>-1</sup> d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sur une résine anionique, de capacité 0,80 mEq·g<sup>-1</sup>, de masse volumique 6,25 kg·m<sup>-3</sup>.

**Données :**  $M_S = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_O = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Déterminez le volume de résine nécessaire pour traiter totalement l'eau.

### Solution

$C_m(\text{SO}_4^{2-}) = 0,192 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ; or  $M(\text{SO}_4^{2-}) = 96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , donc :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 4 \times 10^{-3} \text{ Eq}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Dans 100 m<sup>3</sup>, on a donc  $10^5 \times 4 \times 10^{-3} \text{ Eq} = 400 \text{ Eq}$ .

Or, 1g de résine fixe  $0,80 \times 10^{-3} \text{ Eq}$  ; la masse de résine nécessaire est :

$$\frac{400}{0,80 \times 10^{-3}} = 500 \text{ kg, correspondant à } \frac{500}{6,25} = \mathbf{80 \text{ m}^3}.$$

## I Réaction de dissolution

- **Produit de solubilité**

Soit un solide ionique de formule  $A_\alpha B_\beta$  ; sa dissolution dans l'eau n'est pas forcément totale. L'équation-bilan s'écrit :



Elle est caractérisée par une constante d'équilibre notée  $K_S$  nommée produit de solubilité (ou constante de solubilité). À l'équilibre,  $K_S = \frac{(a_{A^{p+}})^\alpha \times (a_{B^{n-}})^\beta}{a_{A_\alpha B_\beta}}$ . Or

$a_{A_\alpha B_\beta} = 1$ ,  $a_{A^{p+}} = \frac{[A^{p+}]}{c^0}$  et  $a_{B^{n-}} = \frac{[B^{n-}]}{c^0}$  donc, en exprimant les concentrations en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

$$K_S = [A^{p+}]^\alpha \times [B^{n-}]^\beta$$

**Remarque :** on définit le  $pK_S$  tel que :  $pK_S = -\log K_S$ .

- **Solubilité**

La solubilité, notée  $s$  du solide ionique est quantité de matière (en mol ou en kg) que l'on peut dissoudre par litre d'eau pure.

- **Relation entre  $K_S$  et  $s$**

Ces deux grandeurs sont liées : on a :  $[A^{p+}] = \alpha s$  et  $[B^{n-}] = \beta s$  donc :

$$K_S = (\alpha s)^\alpha \times (\beta s)^\beta$$

**Exemple :** solide  $\text{PbI}_2$  ;  $\text{PbI}_{2(s)} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$

À l'équilibre,  $K_S = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2$  ;  $[\text{Pb}^{2+}] = s$  ;  $[\text{I}^-] = 2s$ .

1<sup>er</sup> cas : on connaît  $s$  ; on veut  $K_S$ .

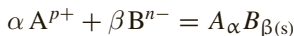
$s = 1,31 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; on déduit :  $K_S = 4s^3 = 9 \times 10^{-9}$ .

2<sup>e</sup> cas : on connaît  $K_S$  ; on veut  $s$  :

$$K_S = 9 \times 10^{-9} = 4s^3 \text{ donc } s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

## II Réaction de précipitation

L'équation-bilan s'écrit alors :



On définit le produit ionique  $P_i$  tel que  $P_i = [A^{p+}]^\alpha \times [B^{n-}]^\beta$  **en exprimant les concentrations en mol · L<sup>-1</sup>**. Il y a précipitation si :  $P_i \geq K_S$ .

## III Déplacement de l'équilibre

### • Influence de la température

$$\frac{d \ln K_S}{dT} = \frac{\Delta_r H_{\text{dissolution}}^0}{R \times T^2}$$

Une dissolution étant le plus souvent endothermique ( $\Delta_r H_{\text{dissolution}}^0 > 0$ ),  $K_S$  augmente donc avec la température : l'équilibre est déplacé dans le sens direct. *En général, la solubilité augmente avec la température.*

### • Influence de la présence d'un ion commun

Si on ajoute des ions  $A^{p+}$  ou  $B^{n-}$  (donc communs avec ceux déjà en solution), le système réagit (loi de Le Châtelier) en déplaçant l'équilibre dans le sens inverse : *la solubilité du solide ionique diminue donc par introduction d'un ion commun.*

### • Influence du pH

Si  $A^{p+}$  ou  $B^{n-}$  a des propriétés acido-basiques, un *changement de pH* modifie sa concentration : l'équilibre est déplacé et *la solubilité modifiée.*

## Conditions de précipitation

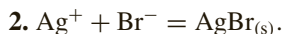
Pour préparer un précipité de bromure d'argent, on mélange dans un tube à essai un volume  $V_1 = 2 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ ) de concentration  $C_1 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 5 \text{ mL}$  d'une solution de bromure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{Br}^-$ ) de concentration  $C_2 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1. En faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de formation de précipité, calculez les concentrations des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Br}^-$  dans le mélange.
2. L'hypothèse du 1. est incorrecte puisque l'on observe un précipité de bromure d'argent  $\text{AgBr}$ . Écrivez l'équation correspondant à cette réaction de précipitation.
3. Justifiez la formation de ce précipité par un calcul sachant que  $pK_S(\text{AgBr}) = 12$ .

## Solution

1.  $n_{\text{Ag}^+} = 0,2 \times 2 \times 10^{-3}$  donc  $[\text{Ag}^+] = \frac{0,4 \times 10^{-3}}{7 \times 10^{-3}} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$n_{\text{Br}^-} = 0,5 \times 5 \times 10^{-3}$  donc  $[\text{Br}^-] = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{7 \times 10^{-3}} = 0,36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



3.  $pK_S(\text{AgBr}) = 12$  donc  $K_S(\text{AgBr}) = 10^{-12}$ .

$P_i = [\text{Ag}^+] \times [\text{Br}^-] = 5,7 \times 10^{-2} \times 0,36 = 2,1 \times 10^{-2}$  ;  $P_i > K_S$  donc précipitation.

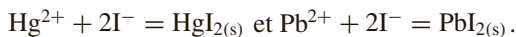
## Précipitation sélective

On introduit sans variation de volume notable, des ions  $\text{I}^-$  dans une solution à  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Hg}^{2+}$  et  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Données :**  $K_S(\text{HgI}_2) = 10^{-29}$  et  $K_S(\text{PbI}_2) = 9 \times 10^{-9}$ .

Montrez qu'il se produit deux précipitations successives.

## Solution



Les ions  $\text{Hg}^{2+}$  précipitent lorsque  $P_i = [\text{Hg}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 \geq 10^{-29}$ , soit  $[\text{I}^-] \geq 7,1 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Les ions  $\text{Pb}^{2+}$  précipitent lorsque  $P_i = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 \geq 9 \times 10^{-9}$ , soit  $[\text{I}^-] \geq 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Les ions  $\text{Hg}^{2+}$  vont donc précipiter avant les ions  $\text{Pb}^{2+}$ .**

Lorsque les ions  $\text{Pb}^{2+}$  précipitent à leur tour,  $[\text{I}^-] \geq 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{10^{-29}}{(1,3 \times 10^{-4})^2} = 5,9 \times 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  : les ions  $\text{Hg}^{2+}$  ont donc quasiment tous précipité. Conclusion : *il se produit bien deux précipitations successives.*

## pH de début de précipitation

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium (chaux)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à  $20^\circ \text{C}$  est  $K_S = 8 \times 10^{-6}$ .

1. Calculez la solubilité  $S$  (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et  $s$  (en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure.

2. Dans un litre ( $V_0 = 1 \text{ L}$ ) de solution bien agitée de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  de concentration molaire  $C = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on ajoute goutte à goutte de la soude de concentration  $C' = 6,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Soit  $V$  le volume de soude à ajouter pour que débute la précipitation de l'hydroxyde de calcium.

**2.1.** En supposant que  $V$  est beaucoup plus petit que  $V_0$ , calculez le  $pH$  de début de précipitation.

**2.2.** En déduire le volume  $V$  de soude versé.

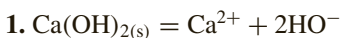
**3.** On dose un volume  $V_B = 20,0$  mL d'une solution de chaux (non saturée) par une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  de concentration molaire  $0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . L'équivalence se produit pour  $12,0$  mL d'acide versé.

**3.1.** Quelle est la valeur du  $pH$  à l'équivalence ? Pourquoi ?

**3.2.** Calculez la concentration molaire  $C_B$  de la solution de chaux ainsi dosée.

**Données :** masses molaires atomiques en  $g \cdot mol^{-1}$  :  $H = 1$  ;  $O = 16$  ;  $Ca = 40,1$ .

## Solution



À l'équilibre,  $K_S = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2$ .

$$K_S = 4 \times S^3, \text{ donc } S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = 1,27 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

$$M(\text{Ca(OH)}_2) = 40,1 + 2 \times (16 + 1) = 74,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$s = 1,27 \times 10^{-2} \times 74,1 = 941 \text{ mg} \cdot L^{-1}.$$

**2.1.** Le début de précipitation se produit lorsque  $P_i = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2 = 8 \times 10^{-6}$ .

Si  $V$  très petit devant  $V_0$ ,  $[\text{Ca}^{2+}] \approx 0,25 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  donc  $[\text{HO}^-]^2 = \frac{8 \times 10^{-6}}{0,25}$  c'est-à-dire

$$\text{dire } \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-6}}{0,25}} \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,76 \times 10^{-12} \text{ soit } pH = 11,7.$$

$$2.2. n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté}} = 6,0 \times V. \text{ Dans la solution, } [\text{HO}^-] = \frac{6,0 \times V}{V_0 + V} \approx \frac{6,0 \times V}{V_0}.$$

$$\text{Or, } [\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-6}}{0,25}} : \text{ on déduit } V = 0,942 \text{ mL}.$$

**3.1** À l'équivalence,  $pH = 7$  car tous les ions  $\text{HO}^-$  ont réagi avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  issus de la solution d'acide sulfurique.

**3.2** À l'équivalence :

$$n(\text{HO}^-)_{\text{initial}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajouté}} = 0,01 \times 2 \times 12 \times 10^{-3} = 0,24 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{initial}} = \frac{0,24 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Donc  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  (concentration de la solution).

## I Généralités

La réaction de dosage est une réaction de précipitation. Le dosage est suivi par les méthodes habituelles : méthodes colorimétrique, conductimétrique, potentiométrique, etc.

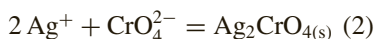
Il existe également l'analyse gravimétrique qui consiste à faire totalement précipiter les ions à doser, puis à peser le précipité formé afin de déduire la quantité d'ions présente initialement en solution.

## II Dosages des ions halogénures $X^-$ ( $Cl^-$ ; $Br^-$ ; $I^-$ )

### • Méthode colorimétrique de Mohr

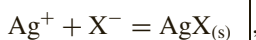
#### Principe :

Deux réactions peuvent a priori se produire :

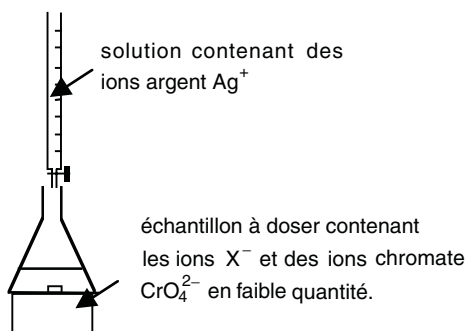


On peut montrer (voir exercice) que (1) se produit avant (2) : les deux réactions sont successives.

Dans la méthode de Mohr, les ions  $Ag^+$  dosent les ions  $X^-$  selon la réaction quantitative :



L'équivalence correspond au moment où un précipité rouge brique de  $Ag_2CrO_{4(s)}$  apparaît.



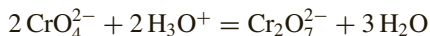
**Remarque :** cette méthode a ses limites :

- Si l'échantillon est basique (donc présence d'ions  $\text{HO}^-$ ), la réaction de dosage n'est plus unique, il se produit également :



De plus, le précipité brun d'oxyde d'argent peut masquer le précipité rouge brique.

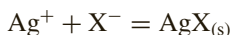
- Si l'échantillon est acide (donc présence d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), les ions chromate réagissent selon :



### • Méthode colorimétrique de Charpentier Volhard

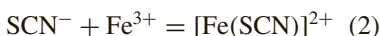
#### Principe :

1<sup>re</sup> étape : on fait réagir tous les ions  $\text{X}^-$  d'un échantillon avec un **excès d'ions  $\text{Ag}^+$** .



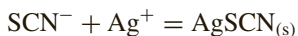
2<sup>e</sup> étape :

Deux réactions peuvent a priori se produire :



On peut montrer que (1) se produit avant (2) : les deux réactions sont successives.

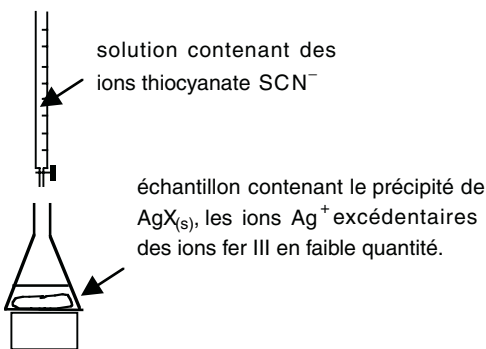
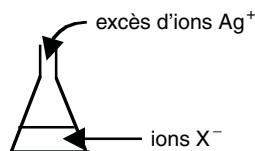
Dans la méthode de Charpentier Volhard, les ions  $\text{SCN}^-$  dosent les ions  $\text{Ag}^+$  excédentaires selon la réaction quantitative :



L'équivalence correspond au moment où la couleur rouge sang du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  apparaît. On peut ensuite déduire la concentration en ions halogénure  $\text{X}^-$  de l'échantillon.

#### Remarque :

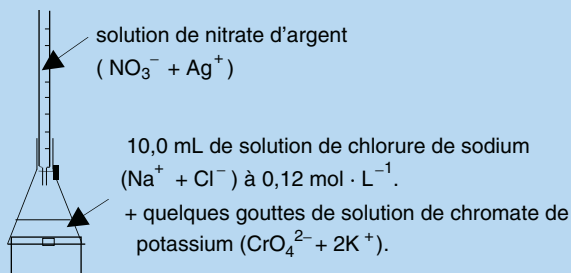
Cette méthode est applicable en milieu acide mais pas en milieu basique.





## Précipitation successive

On considère le dispositif suivant :



Dans l'échantillon, la concentration des ions chromate est estimée à  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Données :**  $K_S(\text{AgCl}) = 1,6 \times 10^{-10}$ ;  $K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,7 \times 10^{-12}$ .

1. On ouvre la burette quelques instants. Quel est le précipité formé ?
2. Lorsqu'on a ajouté 10,5 mL de solution de nitrate d'argent, un second précipité se forme ; déterminez alors la concentration molaire en ions  $\text{Cl}^-$  dans l'échantillon.
3. Montrez que l'on peut considérer que la quasi-totalité des ions  $\text{Cl}^-$  ont réagi lorsque apparaît le second précipité.

### Solution

1.  $\text{AgCl}$  précipite si  $P_i = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 1,6 \times 10^{-10}$  ; or  $[\text{Cl}^-] = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

donc  $\text{AgCl}$  précipite lorsque :  $[\text{Ag}^+] = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{0,12} = 1,3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  précipite si  $P_i = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,7 \times 10^{-12}$  ;

or  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , donc  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  précipite lorsque :

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1,7 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{-3}}} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Conclusion : le premier précipité est  $\text{AgCl}$ .

2.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  précipite donc  $[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,7 \times 10^{-12}$  ;

$$\text{or } [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{5 \times 10^{-3} \times 10 \times 10^{-3}}{20,5 \times 10^{-3}} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{Donc } [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1,7 \times 10^{-12}}{2,4 \times 10^{-3}}} = 2,7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \text{ On déduit :}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{2,7 \times 10^{-5}} = 5,9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3.  $n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}} = 0,12 \times 10 \times 10^{-3} \text{ mol}$ . Lors de l'apparition du second précipité,  $n(\text{Cl}^-)_{\text{restant}} = 5,9 \times 10^{-6} \times 20,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$  ; on déduit :
- $$\frac{n(\text{Cl}^-)_{\text{restant}}}{n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}}} = 10^{-4} = \mathbf{0,01 \%} : \text{ il ne reste quasiment plus d'ions Cl}^-$$

## Méthode de MOHR

Pour déterminer la concentration massique en ions chlorure d'une eau minérale, on utilise la méthode de Mohr :

- On introduit dans une burette graduée une solution aqueuse de nitrate d'argent,  $(\text{NO}_3^- + \text{Ag}^+)$ , à  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Dans un erlenmeyer, on verse 50 mL de l'eau minérale et quelques gouttes d'une solution aqueuse de chromate de potassium,  $(\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{K}^+)$ .
- On verse progressivement la solution de nitrate d'argent dans l'erlenmeyer, les ions argent précipitent avec les ions chlorure. Lorsque cette réaction est terminée, on observe l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent, qui marque la fin du dosage.

1. Écrivez l'équation bilan du dosage.

2. Le précipité de chromate d'argent apparaît après avoir versé un volume  $V_E = 6,4 \text{ mL}$  de la solution de nitrate d'argent. Calculez la concentration molaire en ions chlorure dans cette eau.

3. Déduisez la concentration massique en ions chlorure dans cette eau.

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

## Solution



2. À l'équivalence,  $n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{ajouté}} = 5 \times 10^{-2} \times 6,4 \times 10^{-3} \text{ mol}$ , donc :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{3,2 \times 10^{-4}}{50 \times 10^{-3}} = \mathbf{6,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

3.  $C_m(\text{Cl}^-) = 6,4 \times 10^{-3} \times 35,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} = 227 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## Méthode de CHARPENTIER VOLHARD

On désire connaître la masse d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  contenue dans 100 g de poudre de lait. En raison du  $\text{pH}$  du lait, la méthode de MOHR ne peut être utilisée. Le mode opératoire est le suivant :

*Étape a :* on pèse 1 g de poudre de lait ; on introduit cette poudre dans environ 20 mL d'eau distillée tiède. On agite jusqu'à dissolution complète.

Soit  $n(\text{Cl}^-)$  le nombre de moles d'ions chlorures dans l'échantillon.

Étape b : on mélange :

- La solution de lait préparée précédemment.
- 10,0 mL de solution de nitrate d'argent ( $\text{NO}_3^- + \text{Ag}^+$ ) à  $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Quelques mL de solution de permanganate de potassium afin d'oxyder les sucres contenus dans le lait.
- Quelques mL d'acide nitrique concentrée pour dénaturer les protéines du lait.

Étape c : on porte le mélange à ébullition douce jusqu'à obtention d'une solution limpide et d'un précipité blanc.

Étape d : on laisse refroidir et on ajoute 1 mL d'une solution concentrée de nitrate de fer (III) ( $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{NO}_3^-$ ).

Étape e : On dose les ions  $\text{Ag}^+$  restant par une solution de thiocyanate d'ammonium ( $\text{SCN}^- + \text{NH}_4^+$ ) à  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  jusqu'à l'apparition d'une couleur rouge persistante ; le volume équivalent est  $V_E = 5 \text{ mL}$ .

1. Au cours de l'étape a, pourquoi n'utilise-t-on pas l'eau du robinet ?
2. Au cours de l'étape b, pourquoi n'utilise-t-on pas l'acide chlorhydrique ?
3. Quelle est la formule chimique du précipité blanc formé au cours de l'étape c ? Commentez.
4. Déterminez  $n(\text{Cl}^-)$  puis déduisez la masse d'ions chlorure contenue dans 100 g de poudre de lait.

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

## Solution

1. On n'utilise pas l'eau du robinet car cette eau contient des ions  $\text{Cl}^-$  : le résultat du dosage serait faussé.

2. Même réponse qu'en 1., l'acide chlorhydrique contenant des ions  $\text{Cl}^-$ .

3. Il s'agit du précipité de  $\text{AgCl}$  :  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_{(s)}$ . Les ions  $\text{Ag}^+$  étant ajoutés en excès, **la quasi-totalité des ions  $\text{Cl}^-$  a réagi.**

4. L'équation de la réaction de dosage est  $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}$ . À l'équivalence,  $n(\text{Ag}^+)_{\text{excédentaires}} = n(\text{SCN}^-)_{\text{ajoutés}} = 0,05 \times 5 \times 10^{-3} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ .

Or,  $n(\text{Ag}^+)_{\text{initial}} = 5 \times 10^{-2} \times 10 \times 10^{-3} \text{ mol} = n(\text{Cl}^-) + n(\text{Ag}^+)_{\text{excédentaires}}$  donc :

$$n(\text{Cl}^-) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

La masse d'ions  $\text{Cl}^-$  dans 1 g de poudre de lait est  $(2,5 \times 10^{-4} \times 35,5) \text{ g}$ , donc la **masse d'ions  $\text{Cl}^-$  dans 100 g de poudre de lait vaut 0,89 g.**

## Dosage par précipitation suivi par conductimétrie

On désire connaître la concentration massique en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  d'une eau minérale. Le dosage s'effectuera par suivi conductimétrique.

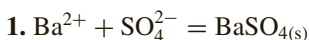
On prélève 50,0 mL d'eau minérale auxquels sont ajoutés environ 200 mL d'eau distillée (afin de négliger les effets de la dilution) ; la solution titrante est une solution de chlorure de baryum ( $\text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ) à  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

volume $V$ ajouté (mL)	0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0
conductivité $\sigma$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	525	522	542	560	579	589	649	715	790

**Données :**  $M(\text{S}) = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

1. Donnez l'équation bilan de la réaction de dosage.
2. Tracez  $\sigma = f(V)$  puis déduisez le volume équivalent  $V_E$ .
3. Déterminez la concentration massique  $C_m(\text{SO}_4^{2-})$ . L'étiquette indique  $1\,187 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; quel est l'écart relatif entre le résultat expérimental et l'indication du fabricant ? Concluez.

### Solution



2. Le graphe est tracé ci-après ; on lit  $V_E = 12 \text{ mL}$ .

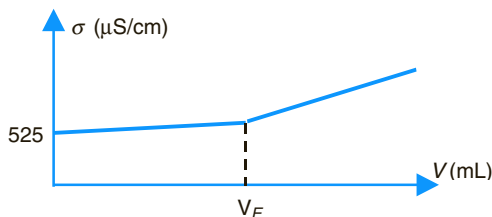
3. À l'équivalence :

$$n(\text{SO}_4^{2-})_{\text{initial}} = n(\text{Ba}^{2+})_{\text{ajouté}} = 5,0 \times 10^{-2} \times 12 \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$\text{Donc } [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{initial}} = \frac{6,0 \times 10^{-4}}{50,0 \times 10^{-3}} = 0,012 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et}$$

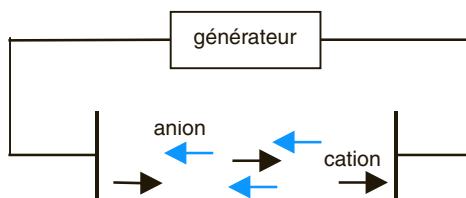
$$C_m(\text{SO}_4^{2-}) = 0,012 \times 96 = \mathbf{1\,152 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}}.$$

$$\text{L'écart relatif} = \frac{1\,187 - 1\,152}{1\,187} = 2,9 \text{ \% ; écart satisfaisant.}$$



## I Conduction dans les électrolytes

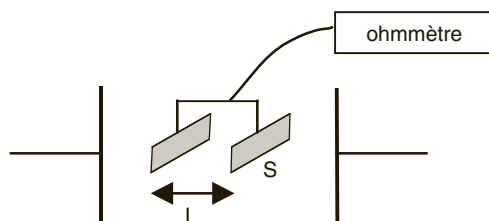
Lorsque l'on impose une tension aux bornes d'une solution ionique, les ions se mettent en mouvement



On obtient un déplacement de porteurs de charges : un courant électrique parcourt la solution ionique, qui est alors appelée électrolyte.

## II Conductivité des électrolytes

Un ohmmètre mesure la conductance  $G$  de la portion d'électrolyte comprise entre les deux plaques d'une cellule conductimétrique.



$G$  (Siemens(S)) dépend de  $S$  ( $\text{m}^2$ ),  $L$  (m) et de la conductivité  $\gamma$  ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ) de l'électrolyte :

$$G = \gamma \times \frac{S}{L} ; \frac{S}{L} = K \text{ constante de la cellule (m) donc } G = K \times \gamma.$$

### III Expression de la conductivité d'un électrolyte

- **Conductivité ionique  $\gamma_i$  :**

$\gamma_i$  = conductivité des ions  $X_i$  présents dans l'électrolyte.

$\gamma_i$  ( $S \cdot m^{-1}$ ) dépend du nombre  $z_i$  de charges portées par chaque ion  $X_i$ , de leur concentration  $c_i$  ( $mol \cdot m^{-3}$ ), de leur mobilité  $\mu_i$ .

- **Conductivité molaire ionique limite  $\lambda^0$**

La conductivité molaire ionique des ions  $X_i$  est  $\lambda(X_i)$  ( $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ) =  $\frac{\gamma_i}{c_i}$

La conductivité molaire ionique limite des ions  $X_i$  est  $\lambda^0(X_i)$  ( $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )

$$\lambda^0(X_i) = \lambda(X_i) \text{ à dilution infinie}$$

**Remarque :**  $\lambda^0(X_i)$  ne dépend pas des concentrations des autres ions.

Quelques valeurs : (à 25 °C)

ion	$H_3O^+$	$HO^-$	$Na^+$	$K^+$	$Pb^{2+}$	$Cl^-$	$CH_3COO^-$
$\lambda^0$ ( $10^{-4} \times S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )	350	190	50	73,5	140	76	41

- **$\lambda^0(X_i)$  ramenée à l'unité de charge**

Il s'agit de la grandeur  $\Lambda^0 = \frac{\lambda^0}{z_i}$  ( $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ), parfois appelée conductivité

équivalente limite, qui présente l'avantage de pouvoir comparer le pouvoir conducteur des ions.

**Exemple :**  $\Lambda^0(Pb^{2+}) = \lambda^0(\frac{1}{2}Pb^{2+}) = 70 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

**Remarque :** Les ions  $H_3O^+$  et  $HO^-$  ont un très fort pouvoir conducteur.

- **Relation fondamentale**

$$\gamma = \sum \gamma_i \text{ donc } \gamma = \sum_i \lambda^0(X_i) \times c_i = \sum_i z_i \times \Lambda^0(X_i) \times c_i$$

La relation est valable que pour un électrolyte dilué (concentrations  $< 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ ).

**Rappel :** les  $c_i$  doivent être exprimées en ( $mol \cdot m^{-3}$ ).

Les données sur les conductivités molaires ioniques sont indiquées ci-dessus.

## Conductivité d'un électrolyte fort

On plonge la cellule d'un conductimètre ( $S = 1 \text{ cm}^2$ ,  $L = 1 \text{ cm}$ ) dans une solution contenant 0,002 mol de chlorure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{Cl}^-$ ) et, 0,001 mol de dichlorure de plomb ( $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ) dissous par un litre d'eau. Déterminez la conductivité de la solution.

### Solution

$\text{KCl} = \text{K}^+ + \text{Cl}^-$  et  $\text{PbCl}_2 = \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$  (réactions totales)

Les ions en solutions ne réagissent pas entre eux, donc

$$c_{\text{K}^+} = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$c_{\text{Pb}^{2+}} = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$c_{\text{Cl}^-} = (0,002 + 2 \times 0,001) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\gamma = \sum_i \lambda^0(\text{X}_i) \times c_i = \lambda^0(\text{K}^+) \times c_{(\text{K}^+)} + \lambda^0(\text{Pb}^{2+}) \times c_{(\text{Pb}^{2+})} + \lambda^0(\text{Cl}^-) \times c_{(\text{Cl}^-)}$$

$$\gamma = (73,5 \times 10^{-4} \times 2) + (140 \times 10^{-4} \times 1) + (76 \times 10^{-4} \times 4)$$

$$\gamma = \mathbf{0,0592 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}$$

On aurait pu écrire :  $\gamma = \sum_i z_i \times \Lambda^0(\text{X}_i) \times c_i$

$$\gamma = (1 \times 73,5 \times 10^{-4} \times 2) + (2 \times 70 \times 10^{-4} \times 1) + (1 \times 76 \times 10^{-4} \times 4) = \mathbf{0,0592 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}$$

## Conductivité d'un électrolyte faible

La conductivité d'une solution aqueuse d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à  $c_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est égale à  $4,7 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ .

1. Calculez le coefficient  $\alpha$  d'ionisation de l'acide acétique ; déduisez le  $\text{pH}$  de la solution et le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

2. À 1 litre de cette solution, on ajoute  $0,04 \times 10^{-3}$  moles d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) ; déterminez le  $\text{pH}$  et la conductivité de la solution obtenue.

### Solution

1. Il se produit :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .

$$\alpha = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH} \text{ ayant réagi}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH} \text{ initial}}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH} \text{ initial}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{initial}}}$$

Approximation : les ions  $\text{HO}^-$  sont en quantité négligeable. (Solution acide).

On a alors :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha \times c_0$ .

D'où  $\gamma = \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) \times c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  soit :

$$\alpha = \frac{\gamma}{c_0 \times (\lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+))}$$

$$\alpha = \frac{4,7 \times 10^{-3}}{1 \times (41 \times 10^{-4} + 350 \times 10^{-4})} = \mathbf{0,12 = 12 \%}$$

Par définition,  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(\alpha \times c_0) = -\log(0,12 \times 10^{-3}) = \mathbf{3,9}$ .

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 3,9 - \log \frac{0,12 \times 10^{-3}}{0,88 \times 10^{-3}} = \mathbf{4,8}$$

2. La réaction prépondérante (cf. fiche 13) est :

	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$	→	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
quantités initiales (mol)	$0,12 \times 10^{-3}$		$0,04 \times 10^{-3}$		$0,88 \times 10^{-3}$		excès
quantités à $t$ en fonction de $\xi$	$0,12 \times 10^{-3} - \xi$		$0,04 \times 10^{-3} - \xi$		$0,88 \times 10^{-3} + \xi$		excès
quantités finales (mol)	$0,12 \times 10^{-3} - \xi_{\text{max}}$		$0,04 \times 10^{-3} - \xi_{\text{max}}$		$0,88 \times 10^{-3} + \xi_{\text{max}}$		excès

$\xi_{\text{max}} = 0,04 \times 10^{-3}$ . La dernière ligne du tableau se réécrit :

quantités finales (mol)	$0,08 \times 10^{-3}$		0		$0,92 \times 10^{-3}$		excès
-------------------------	-----------------------	--	---	--	-----------------------	--	-------

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \mathbf{3,7}$$
, donc

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Approximation : les ions  $\text{HO}^-$  sont en quantité négligeable ( $\text{pH} = 3,7$ ). De plus,  $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,08 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ . La conductivité de la solution est :

$$\gamma = \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) \times c_{\text{H}_3\text{O}^+}.$$

$$\gamma = (41 \times 10^{-4} \times 0,08) + (350 \times 10^{-4} \times 0,2) = 73,3 \times 10^{-4} = \mathbf{7,33 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}}$$



# Conductimétrie appliquée aux dosages

## I Intérêt de la méthode conductimétrique

La conductivité devant varier, la réaction de dosage doit faire intervenir des ions en totalité ou non. La méthode consiste à suivre la conductivité  $\gamma$  d'un échantillon ou sa conductance  $G$  en fonction du volume de burette ajouté (graphe  $\gamma$  ou  $G = f(\text{volume ajouté})$ ).

Ceci permet d'utiliser des échantillons dilués, ce qui présente un double avantage :

- Le graphe  $\gamma = f(\text{volume ajouté})$  est formé de portions rectilignes (voir exercices) ; le repérage de l'équivalence est alors simple.
- La cellule conductimétrique peut être facilement immergée

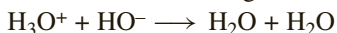
Ainsi, dans le cas d'un dosage acido-basique, la méthode conductimétrique se substitue à la méthode  $pH$ -métrique dans le cas d'échantillons dilués (le saut de  $pH$  étant alors trop petit).

Dans le cas d'un dosage par précipitation, la méthode conductimétrique se substitue à la méthode colorimétrique dans le cas où il n'est pas possible de trouver un indicateur coloré pour détecter l'équivalence.

## II Exemples : cas de dosages acido-basiques

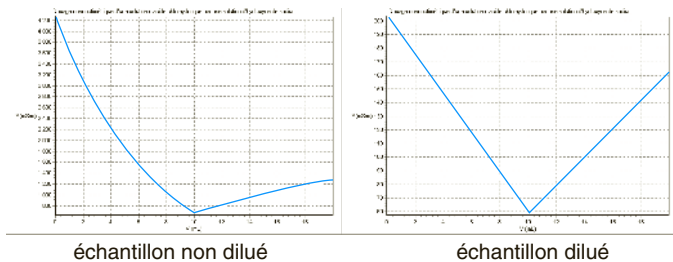
- **Dosage d'un acide fort ou d'une base forte :**

Réaction de dosage :



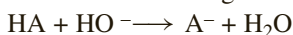
*Avant l'équivalence*,  $G$  diminue, essentiellement parce que la concentration des ions les plus conducteurs ( $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{HO}^-$ ) diminue.

*Après l'équivalence*,  $G$  augmente, essentiellement parce que la concentration des ions les plus conducteurs ( $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{HO}^-$ ) provenant de la burette augmente, ces ions ne réagissant plus dans l'échantillon.



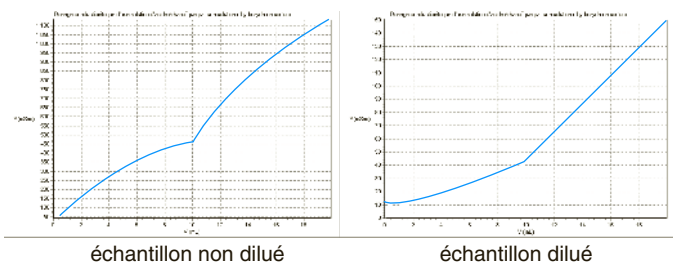
- **Dosage d'un acide faible :**

Réaction de dosage :



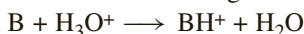
*Avant l'équivalence, G augmente car la concentration des ions augmente.*

*Après l'équivalence, G augmente encore plus car la concentration des ions  $\text{HO}^-$  (les plus conducteurs) augmente, ces ions ne réagissant plus dans l'échantillon.*



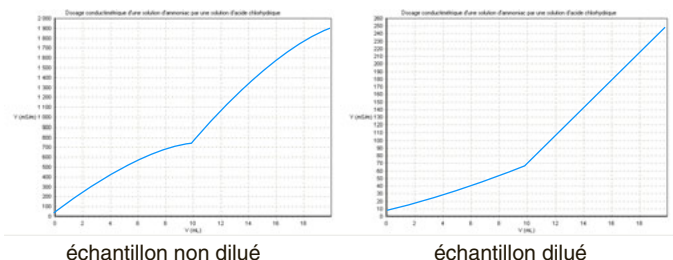
- **Dosage d'une base faible :**

Réaction de dosage :



*Avant l'équivalence, G augmente car la concentration des ions augmente.*

*Après l'équivalence, G augmente encore plus car la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (les plus conducteurs) augmente, ces ions ne réagissant plus dans l'échantillon.*



## Dosage par réaction acide fort-base faible

On réalise un titrage conductimétrique de l'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration inconnue  $c_A$  par une solution d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) de concentration connue  $c_B = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On prélève de façon précise 10,0 mL de la solution à titrer, que l'on introduit dans un grand bécher. On ajoute ensuite environ 490 mL d'eau distillée puis on immerge la cellule conductimétrique ( $K = 0,01 \text{ m}$ ).

Soit  $V_B =$  volume de solution de  $\text{NH}_3$  ajouté.

L'évolution de la conductance  $G$  est telle que :

$V_B$ (mL)	0	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$G$ (mS)	0,64	0,53	0,47	0,42	0,36	0,31	0,25	0,22	0,22	0,22

**Données :**

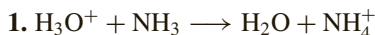
$$\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

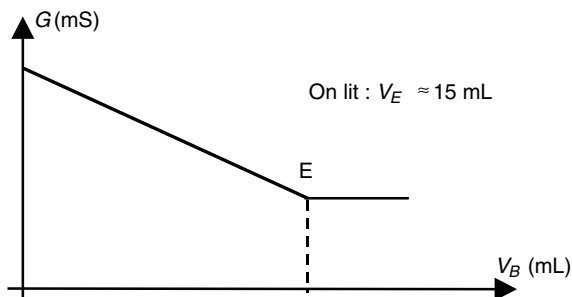
$$\lambda^0(\text{NH}_4^+) = 74 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

- Écrivez l'équation de la réaction de dosage
- Tracez le graphe  $G = f(V_B)$  et déduire le volume équivalent  $V_E$ .
- Déterminez  $c_A$ .
- Pourquoi ajoute-t-on de l'eau distillée en grande quantité ?
- Lorsque  $V_B = 8 \text{ mL}$ , déterminez la valeur expérimentale et la valeur théorique de la conductivité  $\gamma$  de la solution contenue dans le bécher.

## Solution



2.



3. À l'équivalence,  $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}} = n(\text{NH}_3)_{\text{ajouté}}$
- $$= 0,05 \times 15 \times 10^{-3} = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Donc } c_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{initial}} = \frac{7,5 \times 10^{-4}}{10 \times 10^{-3}} = 0,075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

4. Deux raisons :

- Le graphe sera formé de portions rectilignes
- La cellule sera facilement immergée.

$$5. \gamma_{\text{expérimental}} = \frac{0,42 \times 10^{-3}}{0,01} = 42 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$$

$\gamma_{\text{théorique}}$  ? On construit le tableau d'avancement :

	$\text{H}_3\text{O}^+$	+	$\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{H}_2\text{O}$
quantités initiales (mol)	$7,5 \times 10^{-4}$		$0,05 \times 8 \times 10^{-3}$ $= 4 \times 10^{-4}$		0		excès
quantités à $t$ en fonction de $\xi$	$7,5 \times 10^{-4} - \xi$		$4 \times 10^{-4} - \xi$		$\xi$		excès
quantités finales (mol)	$7,5 \times 10^{-4} - \xi_{\text{max}}$		$4 \times 10^{-4} - \xi_{\text{max}}$		$\xi_{\text{max}}$		excès

On déduit :  $\xi_{\text{max}} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$\text{donc } n(\text{H}_3\text{O}^+) = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{3,5 \times 10^{-4}}{0,508} \approx 6,9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$n(\text{NH}_4^+) = 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ donc } [\text{NH}_4^+] = \frac{4 \times 10^{-4}}{0,508} \approx 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ donc } [\text{Cl}^-] = \frac{7,5 \times 10^{-4}}{0,508} \approx 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On a donc :  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,69 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  ;  $c_{\text{NH}_4^+} = 0,79 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  ;  $c_{\text{Cl}^-} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{théorique}} &= \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) \times c_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda^0(\text{Cl}^-) \times c_{\text{Cl}^-} + \lambda^0(\text{NH}_4^+) \times c_{\text{NH}_4^+} \\ &= (350 \times 10^{-4} \times 0,69) + (76 \times 10^{-4} \times 1,5) + (74 \times 10^{-4} \times 0,79) \\ &= \mathbf{41,4 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}} \end{aligned}$$

## Dosage par réaction acide fort-base forte

On réalise selon une méthode conductimétrique le dosage d'un échantillon de 20 mL d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  par une solution de soude ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_B = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'échantillon a été dilué jusqu'à un volume  $V_0 = 200 \text{ mL}$ , la concentration de l'acide chlorhydrique étant alors notée  $C_0$ .

Soit  $V_B =$  volume de soude versé

1. Calculez  $C_0$  puis déterminez la conductivité  $\gamma$  de la solution contenue initialement dans le bécher.
2. Écrivez l'équation de la réaction de dosage puis déduire le volume équivalent  $V_e$ .
3. Exprimez les concentrations des différentes espèces ioniques présentes dans le bécher en fonction de  $C_0$ ,  $V_0$ ,  $C_B$ ,  $V_B$  dans les deux cas suivants :  $V_B < V_e$  et  $V_B > V_e$
4. L'échantillon étant dilué, quelle approximation peut-on faire ?  
Reprenez la question 3. en donnant des expressions simplifiées.
5. Déterminez la relation mathématique entre  $\gamma$  et  $V_B$  dans les deux cas suivants :  $V_B < V_e$  et  $V_B > V_e$
6. Donnez l'allure du graphe  $\gamma = f(V_B)$

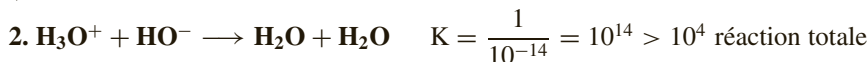
## Solution

$$1. [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,02 \times 20 \times 10^{-3}}{0,2} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = C_0$$

donc  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $c_{\text{Cl}^-} = 2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\gamma = \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) \times c_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda^0(\text{Cl}^-) \times c_{\text{Cl}^-}$$

$$\gamma = (350 \times 10^{-4} \times 2) + (76 \times 10^{-4} \times 2) \approx 85 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$$



À l'équivalence,  $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}} = n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté}}$

$$0,02 \times 20 \times 10^{-3} = 0,02 \times V_e, \text{ donc } V_e = 20 \text{ mL}$$

3. - Si  $V_B < V_e$ ,

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_0 \times V_0 - C_B \times V_B, \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_0 \times V_0 - C_B \times V_B}{V_0 + V_B}$$

$$n(\text{Cl}^-) = C_0 \times V_0, \text{ donc } [\text{Cl}^-] = \frac{C_0 \times V_0}{V_0 + V_B}$$

$$n(\text{Na}^+) = C_B \times V_B \text{ donc } [\text{Na}^+] = \frac{C_B \times V_B}{V_0 + V_B}$$

- Si  $V_B > V_e$ , les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ont tous été dosés ; les ions  $\text{HO}^-$  ne réagissent plus.

$$n(\text{HO}^-) = C_B \times V_B - C_0 \times V_0 \text{ donc } [\text{HO}^-] = \frac{C_B \times V_B - C_0 \times V_0}{V_0 + V_B}$$

mêmes expressions pour  $[\text{Cl}^-]$  et  $[\text{Na}^+]$  que dans le cas  $V_B < V_e$

4.  $V_B \ll V_0$  donc  $V_0 + V_B \approx V_0$  donc

- Si  $V_B > V_e$ ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \frac{C_0 \times V_0 - C_B \times V_B}{V_0}; \quad [\text{Cl}^-] \approx C_0; \quad [\text{Na}^+] = \frac{C_B \times V_B}{V_0}$$

– Si  $V_B > V_e$ ,

$$[\text{HO}^-] = \frac{C_B \times V_B - C_0 \times V_0}{V_0} \cdot [\text{Cl}^-] \approx C_0; \quad [\text{Na}^+] = \frac{C_B \times V_B}{V_0}$$

5. – Si  $V_B > V_e$ ,

$$\begin{aligned} \gamma &= \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) \times c_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda^0(\text{Cl}^-) + \lambda^0(\text{Na}^+) \times c_{\text{Na}^+} \\ &= \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) \times 10^3 \times \frac{C_0 \times V_0 - C_B \times V_B}{V_0} + \lambda^0(\text{Cl}^-) \times 10^3 \times C_0 \\ &\quad + \lambda^0(\text{Na}^+) \times 10^3 \times \frac{C_B \times V_B}{V_0} \end{aligned}$$

**Remarque :** Le  $10^3$  tenant compte du fait que les concentrations doivent s'exprimer en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  dans l'expression de  $\gamma$ .

$$\gamma = 10^3 \times \left[ (\lambda^0(\text{Na}^+) - \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+)) \times \frac{C_B}{V_0} \times V_B + (\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-)) \times C_0 \right]$$

avec  $C_B = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $V_0 = 0,2 \text{ L}$  ;  $C_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on déduit :

$$\gamma = -3 \times V_B + 0,0852 \quad (\gamma \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^{-1} ; V_B \text{ en L})$$

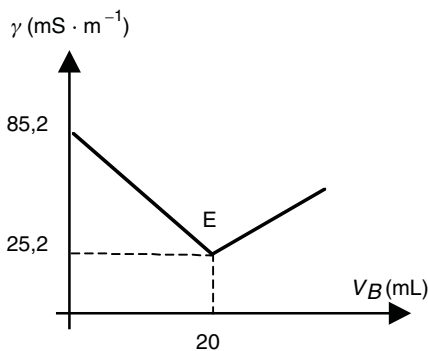
– Si  $V_B > V_e$ ,

$$\gamma = \lambda^0(\text{HO}^-) \times c_{\text{HO}^-} + \lambda^0(\text{Cl}^-) \times c_{\text{Cl}^-} + \lambda^0(\text{Na}^+) \times c_{\text{Na}^+}$$

Après calcul, on obtient :

$$\gamma = 2,5 \times V_B - 0,0248 \quad (\gamma \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^{-1} ; V_B \text{ en L})$$

6.



## I Définition

Un complexe est un atome ou ion métallique central auquel sont liés des espèces chimiques appelées ligands. Ce sont les ligands qui fournissent la paire d'électrons permettant la liaison.

## II Ligands

Les ligands doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants. Ils peuvent être identiques ou non.

### Exemples :

- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  (ion  $\text{Fe}^{3+}$  lié à 5 ligands  $\text{H}_2\text{O}$  et un ligand  $\text{HO}^-$ ).
- $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  (ion  $\text{Al}^{3+}$  lié à 2 ligands  $\text{H}_2\text{O}$  et 4 ligands  $\text{HO}^-$ ).
- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (atome de fer lié à 5 ligands  $\text{CO}$ ).

Le nombre de ligands est appelé indice de coordination.

## III Formule chimique

La formule d'un complexe est habituellement mise entre crochets :



avec M = formule chimique de l'ion central.

L = formule chimique du ligand.

p = indice de coordination.

q = charge totale du complexe (charge de l'espèce chimique centrale + somme des charges des ligands).

## IV Nomenclature

Le nom d'un complexe est tel que :

Nom des ligands avec des éventuels préfixes correspondant à leur nombre. Nom de l'espèce chimique centrale suivi de son éventuelle charge (en chiffres romains)

- Le nom des ligands négatifs se termine par « o ».

### Exemples :

SCN<sup>-</sup> : ligand thiocyanato.

CN<sup>-</sup> : ligand cyano.

HO<sup>-</sup> : ligand hydroxo.

- Le nom des ligands neutres ou positifs est inchangé.  
Exceptions : NH<sub>3</sub> (ammine) ; H<sub>2</sub>O (aqua)...
- Le nom d'un complexe négatif se termine par « ate ».

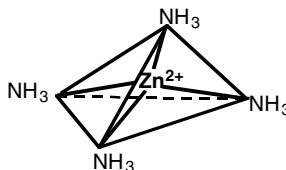
**Exemple :** [Al(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ion tetrahydroxodiaquaaluminat (III).

## V Structure géométrique

La géométrie dépend du nombre de ligands ; les règles de Gillespie s'appliquent.



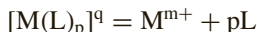
ion [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>  
structure AX<sub>2</sub>



ion [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>  
structure AX<sub>4</sub>

## VI Équilibres chimiques

On écrit l'équilibre de dissociation du complexe :



La constante d'équilibre est appelée constante de dissociation  $K_D$  :

$$K_D = \frac{[\text{M}^{m+}] \times [\text{L}]^p}{[[\text{M}(\text{L})_p]^q]}$$

La constante d'équilibre de l'équilibre inverse est appelée constante de formation  $K_F$

On définit :  $pK_D = -\log K_D$  et  $pK_F = -\log K_F$

### Formation d'un complexe

Dans 100 mL de solution contenant  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'ions Fe<sup>3+</sup> on ajoute une solution à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de thiocyanate de potassium (K<sup>+</sup> + SCN<sup>-</sup>) ; les ions thiocyanate SCN<sup>-</sup> donnent avec les ions Fe<sup>3+</sup> une coloration rouge due aux ions complexes [Fe(SCN)]<sup>2+</sup>. ([FeSCN]<sup>2+</sup>,  $pK_D = 2,1$ .)



Dans ce qui suit, on considérera que seul l'ion de formule  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  intervient.

1. Donnez le nom de cet ion complexe.
2. Écrivez l'équation de la réaction de dissociation du complexe et donnez l'expression de sa constante de dissociation.
3. La coloration rouge est visible dès que la concentration molaire de l'ion complexe est égale à  $3,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calculez les concentrations molaires des espèces chimiques  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  présentes dans le mélange lorsque la coloration rouge apparaît. (On admet que le volume de la solution de thiocyanate de potassium est suffisamment faible pour être négligeable devant le volume initial)

### Solution

1. Il s'agit de l'ion thiocyanatofer (III).
2.  $[\text{FeSCN}]^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^-$ . La constante de dissociation est :

$$K_D = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{SCN}^-]}{[[\text{FeSCN}]^{2+}]}$$

3. Il se produit :  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = [\text{FeSCN}]^{2+}$ .

Soit  $V$  le volume de solution d'ions  $\text{SCN}^-$  ajoutés.

$$n(\text{Fe}^{3+})_{\text{initial}} = 10^{-3} \times 0,1 = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{SCN}^-)_{\text{initial}} = 10^{-2} \times V.$$

$$n([\text{FeSCN}]^{2+})_{\text{final}} = 3,2 \times 10^{-6} \times 0,1 = 3,2 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

	$\text{Fe}^{3+}$	+	$\text{SCN}^-$	=	$[\text{FeSCN}]^{2+}$
quantités initiales (mol)	$10^{-4}$		$10^{-2} \times V$		0
quantités finales (mol)	$\approx 10^{-4}$		$n(\text{SCN}^-)$		$3,2 \times 10^{-7}$

Lorsque la coloration rouge apparaît (état final) alors :

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [[\text{FeSCN}]^{2+}] = 3,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On a :  $10^{-2,1} = \frac{10^{-3} \times [\text{SCN}^-]}{3,2 \times 10^{-6}}$ , ce qui donne :  $[\text{SCN}^-] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Puisque  $[\text{SCN}^-] = \frac{n(\text{SCN}^-)}{0,1}$  donc  $2,5 \times 10^{-5} = \frac{10^{-2} \times V - 3,2 \times 10^{-7}}{0,1}$ .

On obtient  $V = 0,28 \text{ mL}$ , bien négligeable devant  $100 \text{ mL}$ .

### Complexation et oxydo-réduction

Données :

Élément	C	N	O	K	Cr	Ag
Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	12	14	16	39	52	108

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} ; \frac{R \times T}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x) ; pK_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,95 ; \theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

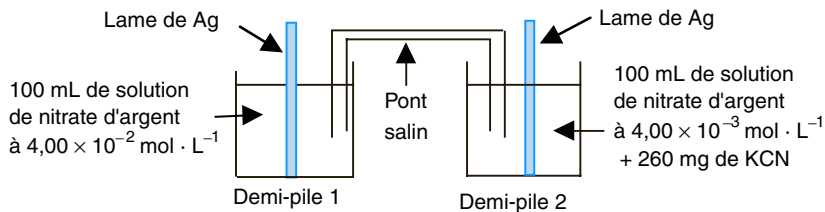
Soient les deux demi-piles suivantes :

- Demi-pile 1 : 100 mL d'une solution  $S_1$  de nitrate d'argent de concentration molaire volumique  $C_1 = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans laquelle trempe une électrode d'argent.
- Demi-pile 2 : 100 mL d'une solution  $S_2$  de nitrate d'argent de concentration molaire volumique  $C_2 = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans laquelle trempe une électrode d'argent et où l'on a ajouté 260 mg de cyanure de potassium KCN, sans variation du volume total.

1. Faites le schéma de la pile.
2. Exprimez le potentiel  $E_1$  de la demi-pile 1 et calculez sa valeur.
3. L'électrode de la demi-pile 1 constitue le pôle positif de la pile. Justifiez cette affirmation.
4. Déduisez le potentiel  $E_2$  de la demi-pile 2, sachant que la f.é.m. de la pile a une valeur  $E = 1,08 \text{ V}$ .
5. Déduisez la concentration molaire volumique  $[\text{Ag}^+]_2$  dans la demi-pile 2. Comparez la à la concentration molaire volumique  $C_2$  de la solution  $S_2$  de nitrate d'argent.
6. Écrivez l'équation de dissociation du complexe dicyanoargentate (de formule  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ) dans la demi-pile 2, déduisez sa constante de dissociation  $K_D$ .
7. Pour la demi-pile 2 :
  - Indiquez ou calculez les concentrations molaires volumiques en ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{CN}^-$  à l'état initial.
  - Calculez les concentrations molaires volumiques en ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CN}^-$  et  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  à l'équilibre.
8. Déduisez la valeur de la constante de dissociation  $K_D$  du complexe  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Quel commentaire vous inspire cette valeur ?

## Solution

1. Le schéma de la pile est le suivant :



2. La demi-équation électronique du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  s'écrit  $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ .

La loi de Nernst permet de calculer  $E_1$  :

$$E_1 = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \times \log [\text{Ag}^+] = 0,72 \text{ V.}$$

3. L'ajout d'ions  $\text{CN}^-$  provoque la réaction des ions  $\text{Ag}^+$  ; par conséquent  $[\text{Ag}^+]$  diminue, donc le potentiel de la demi-pile 2 diminue. On a alors  $E_2 < E_1$  et on déduit que la demi-pile 1 constitue le pôle positif de la pile.

4. Puisque la f.é.m. de la pile est  $E = E_1 - E_2$  alors :

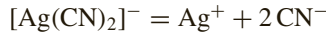
$$E_2 = E_1 - E = 0,72 - 1,08 = -0,36 \text{ V.}$$

5.  $E_2 = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \times \log [\text{Ag}^+]_2$  donc :

$$-0,36 = 0,80 + 0,06 \times \log [\text{Ag}^+]_2.$$

Ce qui donne  $[\text{Ag}^+]_2 = 4,6 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll C_2$ .

6. L'équation de dissociation du complexe dicyanoargentate  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  est :



$$\text{On déduit } K_D = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}.$$

7.

• Demi-pile 2 :

$[\text{Ag}^+]_{\text{initial}} = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  donc

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{initial}} = 4,00 \times 10^{-3} \times 0,1 = 0,4 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

L'équation de la dissolution de KCN dans l'eau est :



$M_{\text{KCN}} = 39 + 12 + 14 = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  donc  $n(\text{KCN})_{\text{dissous}} = \frac{0,26}{65} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$  et

$$n(\text{CN}^-)_{\text{dissous}} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol. D'où } [\text{CN}^-]_{\text{initial}} = \frac{4 \times 10^{-3}}{0,1} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

• À l'équilibre,

	$\text{Ag}^+$	+	$2 \text{CN}^-$	=	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
quantités initiales (mol)	$0,4 \times 10^{-3}$		$4 \times 10^{-3}$		0
quantités à l'équilibre (mol)	$\varepsilon$		$3,2 \times 10^{-3}$		$0,4 \times 10^{-3}$

D'après la question 5., on sait que le nombre de moles de  $\text{Ag}^+$  restant est négligeable ( $[\text{Ag}^+]_2 = 4,6 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \varepsilon$ ) ; d'après le tableau, on déduit :

$$[\text{CN}^-]_{\text{équilibre}} = \frac{3,2 \times 10^{-3}}{0,1} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]_{\text{équilibre}} = \frac{0,4 \times 10^{-3}}{0,1} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$8. K_D = \frac{(4,6 \times 10^{-20}) \times (3,6 \times 10^{-2})^2}{(4 \times 10^{-3})} = 1,5 \times 10^{-20}$$

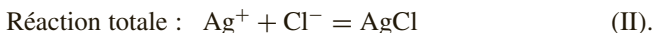
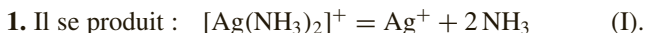
La valeur de  $K_D$  est très faible donc le complexe est très stable.

## Complexation et précipitation

On considère 200 mL d'une solution de nitrate de diammine-argent I ( $\text{NO}_3^- + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) à  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1. Expliquez ce qu'il se passe si on ajoute progressivement une solution de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ). **Données :**  $K_S(\text{AgCl}) = 10^{-10}$  ;  $pK_D([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 7,2$ .
2. On ajoute quelques gouttes de solution de chlorure de sodium à  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; montrez qu'il se produit aussitôt un précipité de  $\text{AgCl}$ .

### Solution



Lorsque que l'on ajoute une solution de chlorure de sodium, les ions  $\text{Cl}^-$  réagissent avec les ions  $\text{Ag}^+$  (voir équation (II)) ; l'équilibre (I) est alors déplacé vers la droite (principe de Le Châtelier) et **le complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  disparaît peu à peu.**

2. On a un précipité de  $\text{AgCl}$  lorsque :  $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$ . Juste avant la précipitation, on a encore, d'après (I) :

$$[\text{NH}_3] = 2 \times [\text{Ag}^+]$$

• Conservation de la matière :  $0,02 = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

Le complexe étant très stable ( $K_D$  très faible), on peut considérer que :  $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \approx 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

•  $K_D = 10^{-7,2} = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{[\text{Ag}^+] \times (2 \times [\text{Ag}^+])^2}{0,02}$ .

D'où  $[\text{Ag}^+] = 6,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; or  $[\text{Cl}^-] = \frac{10^{-10}}{[\text{Ag}^+]}$  donc :

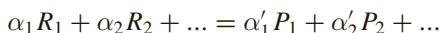
$$[\text{Cl}^-] \approx 1,5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Conclusion : le précipité de  $\text{AgCl}$  apparaît dès que la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  vaut  $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  : il est donc immédiat.

La cinétique chimique a pour objet d'étudier la vitesse des réactions possibles thermodynamiquement.

## I Vitesses moyennes

Soit la réaction d'équation-bilan :



qui s'effectue à pression imposée constante et à la température  $T$ .

### • Vitesse moyenne de disparition

Soient  $n_{R_i(t_1)}$  et  $n_{R_i(t_2)}$  les quantités de matière (en mol) du réactif  $R_i$  respectivement à l'instant  $t_1$  et à l'instant  $t_2 > t_1$ . On appelle vitesse moyenne de disparition du réactif  $R_i$  pendant la durée  $\Delta t = t_2 - t_1$  :

$$(v_{\text{moy}})_{R_i} = -\frac{(n_{R_i(t_2)} - n_{R_i(t_1)})}{t_2 - t_1} = \frac{-\Delta n_{R_i}}{\Delta t}$$

Le signe  $-$  est nécessaire pour obtenir une valeur positive de  $(v_{\text{moy}})_{R_i}$  : en effet,  $n_{R_i}$  diminue au cours du temps. L'unité S.I. de la vitesse moyenne est la **mol · s<sup>-1</sup>**.

Dans le cas où la réaction se fait **en phase homogène** (liquide ou gazeuse) avec un volume réactionnel **V constant**, on définit alors la vitesse moyenne volumique de disparition du réactif  $R_i$  :

$$(v_{\text{moy}})_{R_i} = -\frac{1}{V} \times \frac{(n_{R_i(t_2)} - n_{R_i(t_1)})}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[R_i]}{\Delta t} \quad \text{en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$[R_i]$  est la concentration molaire du réactif  $R_i$ .

### • Vitesse moyenne de formation

La vitesse moyenne de formation d'un produit  $P_i$  est, de façon analogue :

$$(v_{\text{moy}})_{\text{P}_i} = \frac{(n_{\text{P}_i(t_2)} - n_{\text{P}_i(t_1)})}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n_{\text{P}_i}}{\Delta t} \text{ en mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

La quantité  $n_{\text{P}_i}$  augmente au cours du temps.

En phase homogène avec un volume réactionnel  $V$  constant, la vitesse moyenne volumique de formation du produit  $\text{P}_i$  est :

$$(v_{\text{moy}})_{\text{P}_i} = \frac{\Delta[\text{P}_i]}{\Delta t} \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

## II Vitesses instantanées

### • Vitesse instantanée de disparition

La valeur instantanée de la vitesse s'identifie à la limite de la valeur moyenne de la vitesse lorsque  $\Delta t \rightarrow 0$ .

Si la quantité de matière du réactif  $\text{R}_i$  varie de  $dn_{\text{R}_i}$  pendant la durée élémentaire  $dt$ , alors la vitesse instantanée de disparition du réactif  $\text{R}_i$  à l'instant  $t$  est :

$$(v)_{\text{R}_i} = -\frac{dn_{\text{R}_i}}{dt}$$

La vitesse volumique instantanée de disparition en phase homogène avec  $V$  constant est :

$$(v)_{\text{R}_i} = -\frac{d[\text{R}_i]}{dt}$$

### • Vitesse instantanée de formation

Si la quantité de matière du produit  $\text{P}_i$  varie de  $dn_{\text{P}_i}$  pendant la durée élémentaire  $dt$ , alors la vitesse instantanée de formation du produit  $\text{P}_i$  à l'instant  $t$  est :

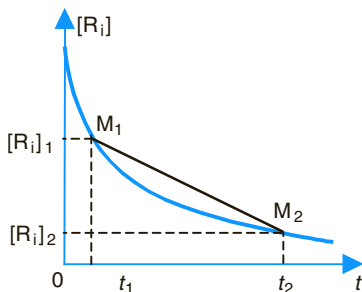
$$(v)_{\text{P}_i} = \frac{dn_{\text{P}_i}}{dt}$$

La vitesse volumique instantanée de formation, en phase homogène avec  $V$  constant, est :

$$(v)_{\text{P}_i} = \frac{d[\text{P}_i]}{dt}$$

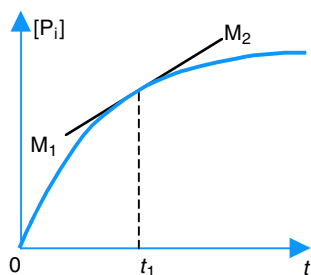
### III Détermination graphique des vitesses

Les courbes ci-dessous représentent une évolution classique dans le temps de la concentration d'un réactif (exemple 1), d'un produit (exemple 2).



#### Exemple 1 :

La vitesse moyenne volumique de disparition de  $R_i$  est égale à l'opposé du coefficient directeur du segment de droite  $M_1M_2$ .



#### Exemple 2 :

La vitesse instantanée volumique de formation de  $P_i$  est égale au coefficient directeur du segment de droite  $M_1M_2$  tangent à la courbe à l'instant  $t_1$ .

### IV Vitesse de réaction

D'après la stœchiométrie de la réaction, on peut écrire :

$$\frac{(v)_{R_i}}{\alpha_i} = \frac{(v)_{P_i}}{\alpha'_i}$$

Les définitions précédentes des vitesses de disparition et de formation ont l'inconvénient d'être rapportées à une espèce chimique. Pour s'affranchir de cela, on définit la vitesse de réaction de façon unique grâce à l'avancement  $\xi$  de la réaction :  $v = \frac{d\xi}{dt}$ . On

a alors :

$$v = \frac{-1}{\alpha_i} \times \frac{dn_{R_i}}{dt} = \frac{1}{\alpha'_i} \times \frac{dn_{P_i}}{dt} \quad \text{en mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

En phase gazeuse ou liquide homogène et à volume réactionnel  $V$  constant, la vitesse (volumique) de réaction est :

$$v = \frac{-1}{\alpha_i} \times \frac{d[R_i]}{dt} = \frac{1}{\alpha'_i} \times \frac{d[P_i]}{dt} \quad \text{en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

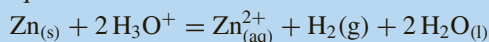
## V Facteurs cinétiques

Les facteurs cinétiques permettent de faire varier la vitesse de réaction. En général, la vitesse de réaction augmente :

- Lorsque la concentration des réactifs en phase liquide ou gazeuse augmente ou lorsque la surface d'un réactif à l'état solide est grande.
- Lorsque la température augmente.

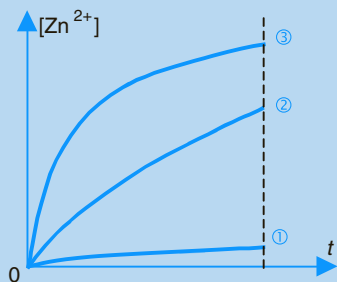
### Facteurs cinétiques

Un volume  $V$  d'une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $C$  est versé sur une masse  $m = 1,0$  g de zinc solide. La température reste constante. La réaction a pour équation-bilan :



On réalise une série de trois expériences dans ces conditions avec du zinc en poudre, de la grenaille de zinc neuve et de la grenaille de zinc ancienne. La concentration de l'acide est  $C = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'allure des courbes  $[\text{Zn}^{2+}]$  en fonction du temps est représentée ci-dessous :



**1.** Commentez leur allure

**2.1.** D'après l'allure de la courbe ③, indiquez comment varie la vitesse volumique instantanée de formation de  $\text{Zn}^{2+}$  ?

**2.2.** Calculez  $[\text{Zn}^{2+}]$  à la fin de la réaction. On prend  $V = 100 \text{ mL}$  et donne :

$$M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### Solution

**1.** Lorsque le zinc est à l'état divisé (en poudre), à masse égale, sa surface réactive est grande ; le contact entre les réactifs (ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solution et  $\text{Zn}_{(s)}$ ) est ainsi favorisé : la vitesse de réaction est élevée (courbe ③).

À l'état de grenaille (zinc en petits morceaux de formes irrégulières), la surface de la masse  $m$  de zinc est plus petite donc la vitesse de réaction est moindre que précédemment. La courbe ② correspond à la grenaille neuve.



En effet, lorsque la grenaille est ancienne, elle peut se recouvrir d'une couche de carbonate de zinc qui empêche fortement le contact entre les réactifs : la vitesse de la réaction est faible (courbe ①).

**2.1.** Le coefficient directeur de la tangente à la courbe ③ en chacun de ses points diminue lorsque  $t$  augmente : en d'autres termes, la vitesse volumique instantanée de formation de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  diminue au fur et à mesure que l'avancement  $\xi$  de la réaction augmente.

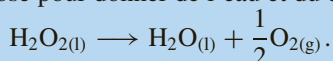
**2.2.** La quantité de matière initiale de zinc est :  $n_{\text{Zn}} = \frac{m}{M_{\text{Zn}}} = 1,53 \times 10^{-2}$  mol et la quantité initiale des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est :  $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = C \times V = 5,0 \times 10^{-2}$  mol. Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont en excès. L'avancement maximal est  $\xi_{\text{max}} = 1,53 \times 10^{-2}$  mol.

	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	+ $2 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\longrightarrow$	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$	+ $\text{H}_{2(\text{g})}$	+ $2 \text{H}_2\text{O}$
quantités initiales (mol)	$1,53 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-2}$		0	0	excès
quantités à $t$ en fonction de $\xi$	$1,53 \times 10^{-2} - \xi$	$5,0 \times 10^{-2} - 2\xi$		$\xi$	$\xi$	excès
quantités finales (mol)	0	$1,94 \times 10^{-2}$		$1,53 \times 10^{-2}$	$\xi_{\text{max}}$	excès

La concentration finale en ions  $\text{Zn}^{2+}$  est :  $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{(n_{\text{Zn}^{2+}})_f}{V} = 1,53 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## Décomposition de l'eau oxygénée

En solution aqueuse, en présence d'un catalyseur, le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ou eau oxygénée) se décompose pour donner de l'eau et du dioxygène selon la réaction



À l'instant  $t = 0$ , on introduit dans un récipient maintenu à température constante une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration  $C_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume réactionnel est constant.

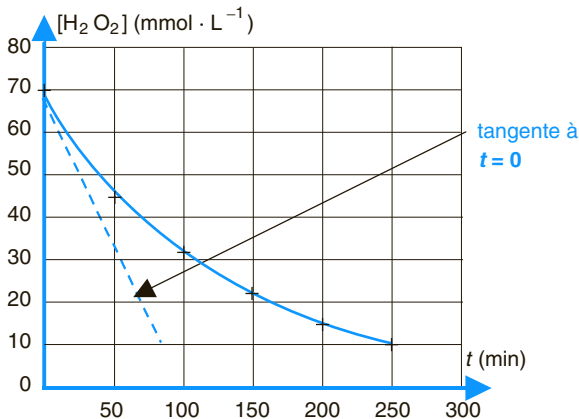
Les concentrations de l'eau oxygénée à différents temps sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

$t$ (min)	50	100	150	200	250	300
$[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	68	46	32	22	15	10

Représentez la courbe  $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$  et calculez la vitesse de disparition de l'eau oxygénée à  $t = 0$ . Que peut-on dire de la vitesse de disparition au cours de l'avancement de la réaction ?

## Solution

1. Le graphe  $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$  est représenté ci-dessous :



La vitesse volumique instantanée de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $t = 0$  est par définition :

$$(v_{\text{H}_2\text{O}_2})_0 = - \left( \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \right)_{t=0}.$$

C'est également l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe à  $t = 0$ .  
Le calcul donne :

$$(v_{\text{H}_2\text{O}_2})_0 = \mathbf{0,66 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$$

(soit encore  $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

La courbe  $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$  montre, qu'en valeur absolue, le coefficient directeur de la tangente en chaque point de la courbe diminue quand  $t$  augmente : la vitesse de disparition instantanée de l'eau oxygénée diminue lorsque la réaction se déroule.

## I Ordre d'une réaction

### • Définitions

Soit la réaction quasi-totale d'équation bilan :



qui s'effectue à pression imposée constante et à la température  $T$ .

Pour certaines réactions, la vitesse (volumique) de réaction peut s'écrire, en phase homogène :

$$v = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{d[\text{R}_i]}{dt} = k[\text{R}_1]^a \times [\text{R}_2]^b \times [\text{R}_3]^c \dots$$

la somme ( $a + b + c + \dots$ ) est appelée **ordre global** de la réaction.

$a$  : ordre partiel par rapport à  $\text{R}_1$  ;  $b$  : ordre partiel par rapport à  $\text{R}_2 \dots$

$a, b, c \dots$  sont des nombres positifs ou entiers ou fractionnaires.

**Attention :** Les valeurs de  $a, b, c \dots$  sont en général différents des nombres stœchiométriques  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$

$k$  est la constante de vitesse de la réaction étudiée (sa valeur ne dépend que de la température  $T$ ). La relation obtenue est la loi cinétique (ou loi de vitesse).

### • Temps de demi-réaction

On le note  $t_{1/2}$  ; c'est le temps pour lequel la concentration  $[\text{R}_i]$  du réactif  $\text{R}_i$  est divisée par 2 à partir du début de la réaction. À  $t = t_{1/2}$  :

$$[\text{R}_i] = \frac{[\text{R}_i]_0}{2}$$

## II Réactions d'ordre 1

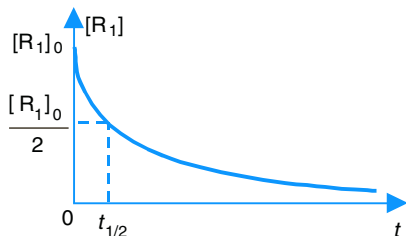
Dans ce cas, la loi cinétique par rapport au réactif  $\text{R}_1$  s'écrit :

$$v = -\frac{1}{\alpha_1} \frac{d[\text{R}_1]}{dt} = k[\text{R}_1]$$

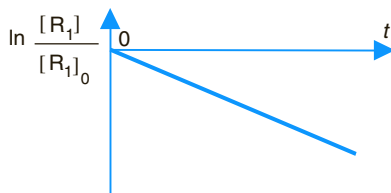
Pour le cas  $\alpha_1 = 1$ , la concentration du réactif  $R_1$  évolue dans le temps suivant la relation :

$$[R_1] = [R_1]_0 \times e^{-kt}$$

À  $t = 0$ ,  $[R_1] = [R_1]_0$ .



Fonction exponentielle décroissante  
du temps



Droite décroissante de coefficient  
directeur égal à  $-k$

**Remarque :** dans ce type de loi,  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$  et  $t_{1/2}$  est constant à température constante.

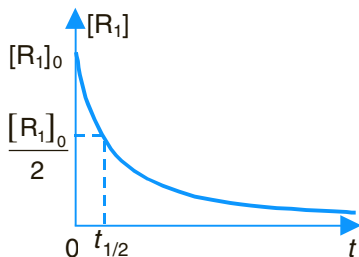
### III Réactions d'ordre 2

Dans le cas où la loi cinétique par rapport au réactif  $R_1$  s'écrit :

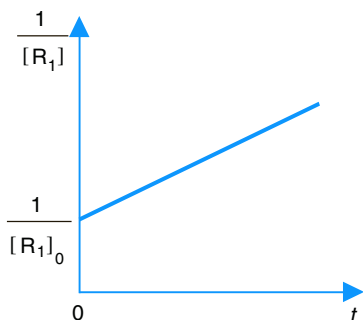
$$v = -\frac{1}{\alpha_1} \frac{d[R_1]}{dt} = k[R_1]^2$$

En prenant  $\alpha_1 = 1$ , la concentration du réactif  $R_1$  évolue dans le temps suivant la relation :

$$\frac{1}{[R_1]} - \frac{1}{[R_1]_0} = kt$$



Fonction hyperbolique décroissante  
du temps.



Droite croissante de coefficient directeur égal à :  $k$

Le temps de demi-réaction est :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[R_1]_0}$$

Les autres situations ne sont pas abordées ici, le calcul intégral se révélant parfois assez long.

## IV Détermination expérimentale de l'ordre

### • Méthode d'Ostwald

Pour déterminer l'ordre partiel  $a$  par rapport à  $R_1$ , et si  $v = k \times [R_1]^a \times [R_2]^b \times [R_3]^c \dots$ , on place  $R_2, R_3 \dots$  en excès pour qu'à chaque instant,  $[R_2] \approx [R_2]_0, [R_3] \approx [R_3]_0, \dots$ . La loi cinétique se réécrit :  $v = -\frac{1}{[R_1]} = k' \times [R_1]^a$  où  $k'$  est la constante de vitesse appa-

rente de la réaction :  $k' = [R_2]_0^b \times [R_3]_0^c \times \dots$

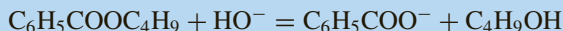
Le tracé du graphe  $\log(v) = f(\log[R_1])$  permet de trouver  $a$  : c'est le coefficient directeur de la droite obtenue.

### • Méthode des vitesses initiales

Cette méthode est proposée dans le deuxième exercice de la fiche.

## Réaction d'ordre global 2

Le benzoate de butyle peut subir une réaction de saponification selon l'équation suivante à température constante :



La réaction, quasi-totale, est du premier ordre par rapport à l'ester et du premier ordre par rapport à l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$ . Le volume réactionnel est constant et on part des conditions initiales suivantes (date  $t = 0$  s) :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_4\text{H}_9]_0 = [\text{HO}^-]_0 = C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

1. Soit  $C$  la concentration en ions hydroxyde à un instant  $t$  et  $k$  la constante de vitesse de la réaction. Écrire l'expression littérale de la loi de vitesse de la réaction de saponification en fonction de  $C$  et de  $k$ .

2. Intégrez l'équation différentielle obtenue.

3. À l'instant  $t' = 10$  min, on dose les ions hydroxyde restant dans la solution à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; il faut verser un volume  $V_1 = 7,2$  mL de la solution d'acide pour doser un échantillon de volume  $V' = 10$  mL.

Calculez la constante de vitesse  $k$  de la réaction de saponification.

## Solution

1. À chaque instant  $t$  de la réaction et d'après la stœchiométrie de la réaction,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_4\text{H}_9]_t = C_0 - [\text{alcool}]_t$ .

De même,  $[\text{HO}^-]_t = C_0 - [\text{alcool}]_t$ .

Donc  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_4\text{H}_9]_t = [\text{OH}^-]_t = C$ .

Or, la loi cinétique de la réaction est :  $v = k \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_4\text{H}_9] \times [\text{HO}^-]$  qui s'écrit aussi :  $v = k \times C^2$ .

2. Puisque  $v = -\frac{dC}{dt}$ , on a :  $-\frac{dC}{dt} = k \times C^2$  ; il s'agit d'une forme différentielle qui se réécrit :  $\frac{dC}{C^2} = -k \times dt$ . L'intégration entre les dates  $t = 0$  et  $t$  donne :

$$\int_{C_0}^C -\frac{dC}{C^2} = k \int_0^t dt \text{ soit : } \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \times t.$$

3. À l'équivalence de la réaction de dosage,  $(n_{\text{OH}^-})_{\text{dosé}} = (n_{\text{H}_3\text{O}^+})_{\text{versé}}$ , ce qui conduit

à :  $C = \frac{C_1 \times V_1}{V'} = 7,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à la date  $t' = 10$  min. On en déduit :

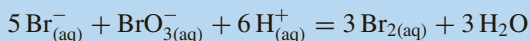
$$k = \frac{1}{t'} \times \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right).$$

Le calcul donne :

$$k = \frac{1}{10} \times \left( \frac{1}{7,2 \times 10^{-4}} - \frac{1}{1,0 \times 10^{-2}} \right) = \mathbf{1,3 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}}.$$

## Méthodes des vitesses initiales

L'étude cinétique de la réaction quasi-totale :



donne, pour la vitesse volumique de réaction, l'expression suivante :

$$v = k \times [\text{BrO}_3^-]^a \times [\text{Br}^-]^b \times [\text{H}^+]^c$$

On se propose de déterminer les ordres partiels  $a$ ,  $b$  et  $c$  à partir de différentes expériences (les ordres initiaux seront supposés identiques aux ordres courants).

Une première étude avec des expériences faites à  $0^\circ\text{C}$  montre que l'ordre de la réaction par rapport aux ions bromate est de 1.

Une deuxième étude avec d'autres expériences, faites à la même température,  $0^\circ\text{C}$ , avec  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,136 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , ont donné les résultats suivants :

	$[\text{Br}^-]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$[\text{H}^+]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	Vitesse initiale $v_0$ $\text{(mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
Exp 1	0,108	0,100	$4,08 \times 10^{-5}$
Exp 2	0,143	0,100	$5,41 \times 10^{-5}$
Exp 3	0,108	0,120	$5,88 \times 10^{-5}$

Déterminez :

1. L'ordre initial par rapport aux ions bromure et l'ordre initial par rapport aux ions  $\text{H}^+$ .
2. La constante de vitesse  $k$  à  $0^\circ\text{C}$ .

### Solution

1. La loi de vitesse de la réaction s'écrit :  $v = k[\text{BrO}_3^-] \times [\text{Br}^-]^b \times [\text{H}^+]^c$ .

À  $t = 0$ , on a  $v_0 = k'[\text{Br}^-]_0^b \cdot [\text{H}^+]_0^c$  avec  $k' = k[\text{BrO}_3^-]_0$ .

L'énoncé précise que les ordres à  $t = 0$  sont les ordres de la réaction. On peut également écrire :

$$\ln(v_0) = \ln k' + b \times \ln([\text{Br}^-]_0) + c \times \ln([\text{H}^+]_0) \quad \{\mathbf{E}\}$$

Dans les expériences 1 et 2,  $[\text{H}^+]_0$  a la même valeur. En écrivant la relation  $\{\mathbf{E}\}$  pour ces deux expériences et en soustrayant membre à membre, on a :

$\ln(v_0)_2 - \ln(v_0)_1 = b \times (\ln([\text{Br}^-]_0)_2 - \ln([\text{Br}^-]_0)_1)$ , c'est-à-dire :

$$b = \left( \frac{\ln(v_0)_2 - \ln(v_0)_1}{\ln([\text{Br}^-]_0)_2 - \ln([\text{Br}^-]_0)_1} \right)$$

Le calcul donne :  $b = 1,0$ .

En raisonnant de façon similaire avec les expériences 1 et 3 ( $[\text{Br}^-]_0$  a la même valeur), on peut écrire :

$\ln(v_0)_3 - \ln(v_0)_1 = c \times (\ln([\text{H}^+]_0)_3 - \ln([\text{H}^+]_0)_1)$ , c'est-à-dire :

$$c = \left( \frac{\ln(v_0)_3 - \ln(v_0)_1}{\ln([\text{H}^+]_0)_3 - \ln([\text{H}^+]_0)_1} \right)$$

Le calcul donne :  $c = 2,0$ .

La loi cinétique de la réaction s'écrit donc :

$$v = k \times [\text{BrO}_3^-] \times [\text{Br}^-] \times [\text{H}^+]^2.$$

**L'ordre global de la réaction est donc égal à 4.**

2. À  $t = 0$ , on exprime la constante de la réaction :

$$k = \frac{v_0}{[\text{BrO}_3^-]_0 \times [\text{Br}^-]_0 \times [\text{H}^+]_0^2}$$

À l'aide des concentrations données pour chaque expérience, on obtient successivement :  $k_1 = 0,277 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-3}$ ,  $k_2 \approx k_3 = 0,278 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-3}$ . La valeur moyenne donne  $k = 0,278 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-3}$ .



## I Molécularité

### • Définitions

Le plus souvent, une réaction résulte d'un ensemble de **réactions (ou actes) élémentaires** faisant intervenir des **intermédiaires réactionnels** n'apparaissant pas dans l'équation bilan de la réaction.

Le nombre d'espèces chimiques qui réagissent dans une réaction élémentaire est appelé **molécularité**.

**Exemple :** la réaction élémentaire :  $2 \text{HI}_{(g)} \longrightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$  possède une molécularité égale à 2 (2 molécules HI sont concernées).

### • Loi cinétique

Pour une réaction élémentaire, l'ordre global est égal à la molécularité et l'ordre partiel par rapport à un réactif est le nombre de réactif concerné (règle de Van't Hoff).

**Exemple :** la réaction élémentaire :  $\text{FeI}^{2+} + \text{I}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2^-$  possède une molécularité égale à 2 : son ordre global est 2 (et 1 par rapport à  $\text{FeI}^{2+}$  et  $\text{I}^-$ ).

La loi de vitesse s'écrit :  $v = k[\text{FeI}^{2+}][\text{I}^-]$  si  $k$  est la constante de vitesse de l'acte élémentaire.

La vitesse de la réaction étudiée est liée aux vitesses des réactions élémentaires : la réaction élémentaire la plus lente est dite cinétiquement déterminante.

## II État quasi stationnaire

Un intermédiaire réactionnel est une entité qui apparaît dans les étapes du mécanisme réactionnel : il est entièrement consommé à la fin de la réaction

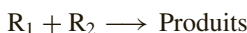
Pour un intermédiaire réactionnel  $X_r$  très instable et très réactif, on admet que sa concentration garde une valeur sensiblement constante (et faible) au cours du temps,

donc  $\frac{d[X_r]}{dt} = 0$  (sa vitesse de formation est égale à sa vitesse de disparition). Il s'agit de l'hypothèse de l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS). C'est généralement le cas pour les intermédiaires réactionnels radicalaires notés  $X_r^*$ .

### III Énergie d'activation

#### • Loi d'Arrhenius

Soit la réaction quasi-totale d'équation bilan :



Seule une partie des espèces  $R_1$  et  $R_2$  pouvant franchir un seuil d'énergie conduisent à la formation des produits : ce seuil (ou barrière) d'énergie est appelé **énergie d'activation** et se note  $E_a$  (en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : se rapporter à la figure 1.

La loi d'Arrhenius (de nature expérimentale) fournit une relation entre la constante de vitesse  $k$  et  $E_a$  à la température  $T$  :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$A$  est le facteur pré-exponentiel : il ne dépend pas de  $T$  dans cette loi et s'exprime avec la même unité que celle de  $k$ .

$R$  : constante des gaz parfaits.

On admettra que pour un certain domaine de température, l'énergie d'activation  $E_a$  est constante. Lorsque  $T$  augmente,  $k$  augmente (avec  $E_a > 0$ ) donc la vitesse de réaction augmente.

Le tracé du graphe  $\ln(k)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  est une droite décroissante de coefficient directeur :  $-\frac{E_a}{R}$ , ce qui permet de calculer  $E_a$  (figure 2).

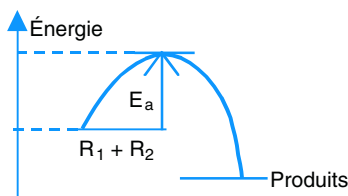


Figure 1

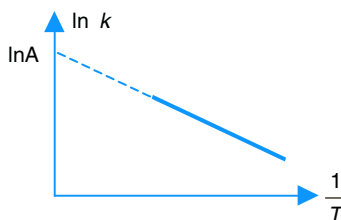
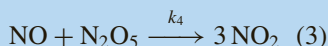
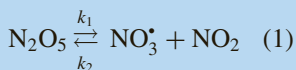


Figure 2

## Décomposition de $\text{N}_2\text{O}_5$

Le mécanisme de décomposition du pentoxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_5$  est le suivant



1. Précisez la molécularité pour chaque réaction élémentaire et donnez le bilan de la réaction.
2. Exprimez la vitesse de formation de  $\text{O}_2$  en fonction de  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  et de  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$ . Utilisez une hypothèse classique à préciser. Déduisez de ce qui précède la vitesse de décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

### Solution

1. La molécularité de la réaction élémentaire (1) est égale à 1 (la molécule  $\text{N}_2\text{O}_5$  est seule concernée). La molécularité de la réaction élémentaire (2) est égale à 2 (les deux espèces  $\text{NO}_3^\bullet$  et  $\text{NO}_2$  réagissent). La molécularité de la réaction élémentaire (3) est égale à 2 (les deux espèces  $\text{NO}$  et  $\text{N}_2\text{O}_5$  réagissent). L'équation bilan de la réaction de dissociation est obtenue en faisant (1) + (2) + (3) :



2. D'après la réaction élémentaire (2) la vitesse de formation de  $\text{O}_2$  s'écrit :

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_3[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2] \quad (\text{E}).$$

D'après (1),  $\text{NO}_3^\bullet$  est formé avec la constante de vitesse  $k_1$  par la réaction directe et est consommé par la réaction inverse avec la constante de vitesse  $k_2$ . D'après (2),  $\text{NO}_3^\bullet$  est consommé avec la constante de vitesse  $k_3$ .

$$\frac{d[\text{NO}_3^\bullet]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2] - k_3[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2].$$

On applique l'hypothèse de l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) à l'intermédiaire réactionnel  $\text{NO}_3^\bullet$  donc  $\frac{d[\text{NO}_3^\bullet]}{dt} = 0$  ce qui conduit à  $[\text{NO}_3^\bullet][\text{NO}_2]$

$$= \frac{k_1}{k_2 + k_3} [\text{N}_2\text{O}_5].$$

En remplaçant dans l'égalité (E),  $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_3 \times k_1}{k_2 + k_3} [\text{N}_2\text{O}_5]$ .

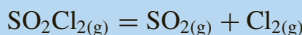
D'après l'équation bilan (A),  $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ , donc la vitesse de décomposition s'écrit  $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{2 \times k_3 \times k_1}{k_2 + k_3} [\text{N}_2\text{O}_5]$ .

En posant  $k = \frac{2 \times k_3 \times k_1}{k_2 + k_3}$ , on a finalement une loi cinétique d'ordre 1 :

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5].$$

## Loi d'Arrhenius

À 280 °C, le chlorure de sulfuryle  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  se dissocie totalement selon la réaction :



Des résultats expérimentaux montrent que la loi cinétique est d'ordre 1. Les temps de demi-réaction obtenus pour deux températures d'étude sont les suivants :  $(t_{1/2})_1 = 187,00$  min à  $\theta_1 = 280$  °C et  $(t_{1/2})_2 = 4,21$  min à  $\theta_2 = 330$  °C. Calculez l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction en admettant que  $E_a$  est constante dans le domaine de température étudié.

**Donnée :** constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Solution

À l'aide de la loi d'Arrhenius (exprimée aux températures  $T_1$  et  $T_2$  en K), on écrit :

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \text{ soit } -\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \text{ donc } E_a = \frac{-R \times \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Pour une loi cinétique d'ordre 1, le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de la réaction et la

constante de vitesse  $k$  sont reliés par :  $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ . Donc :  $\frac{k_2}{k_1} = \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}$ .

Le calcul de l'énergie d'activation donne :

$$E_a = \frac{-R \times \ln\left(\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = 210,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

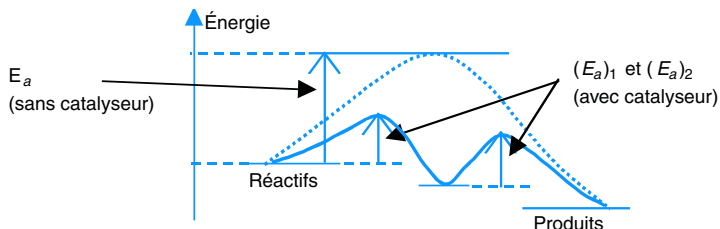
## I Définitions

La catalyse d'une réaction a pour objectif d'augmenter la vitesse d'une réaction possible thermodynamiquement. On emploie à cette fin des substances appelées catalyseurs.

La catalyse est homogène si le catalyseur et les constituants de la réaction sont dans la même phase (en solution, en phase gazeuse), hétérogène dans le cas contraire (catalyseur solide comme Pt, Ni, Fe...).

## II Propriétés des catalyseurs

L'emploi d'un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel en abaissant l'énergie globale d'activation  $E_a$  de la réaction ce qui augmente, à  $T$  donnée, la valeur de la constante de vitesse  $k$ .

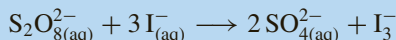


- Un catalyseur n'apparaît pas dans l'équation-bilan de la réaction et se retrouve intact en fin de réaction.
- En phase homogène, l'activité catalytique est d'autant plus grande que la concentration en catalyseur est élevée ; si le catalyseur est solide, son activité catalytique est d'autant plus grande que sa surface est grande (on l'utilise à l'état divisé ou sous forme de toiles...) car la réaction se déroule à sa surface.
- Employé dans un équilibre chimique, un catalyseur ne modifie pas la composition de l'équilibre : celui-ci est simplement atteint plus rapidement.
- Un catalyseur est sélectif : il permet d'orienter le milieu réactionnel vers certains produits et pas vers d'autres.
- Certains corps sont des poisons des catalyseurs (exemple : le monoxyde de carbone CO est un poison du fer qui est un catalyseur employé dans la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3(\text{g})$ ).

**Remarque :** Il existe un cas particulier, celui de certaines réactions auto-catalytiques (ou auto-accélérées) : un des produits de la réaction augmente la vitesse de réaction  $v$  qui passe alors par un maximum.

## Catalyse homogène

Les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  oxydent les ions iodure  $I^-$  selon une réaction totale et lente en milieu aqueux, de constante de vitesse  $k$ , et d'équation (E) :

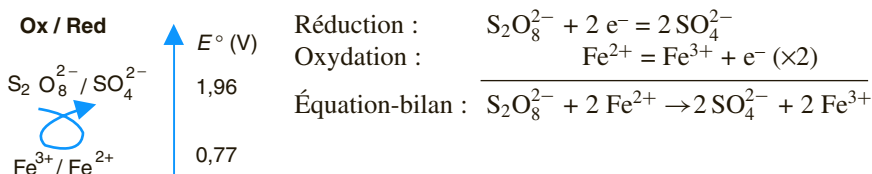


Cette réaction est catalysée par la présence d'ions  $Fe^{2+}$ . Donnez une explication en faisant intervenir deux réactions dont on écrira les équations.

**Données :**  $E^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = 1,96 \text{ V}$  ;  $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 \text{ V}$  ;  $E^0_{I_3^-/I^-} = 0,54 \text{ V}$ .

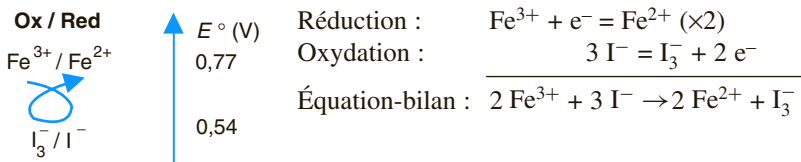
## Solution

La première réaction correspond à l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  par  $S_2O_8^{2-}$ . La règle du « gamma » est appliquée :



Cette réaction consomme le catalyseur (ions  $Fe^{2+}$ ).

La deuxième réaction correspond à l'oxydation des ions  $I^-$  par  $Fe^{3+}$ . En appliquant à nouveau la règle du « gamma » :



Cette réaction **régénère** le catalyseur (ions  $Fe^{2+}$ ).

En sommant les deux équations-bilan, on retrouve l'équation (E).

Le mécanisme réactionnel de la réaction catalysée est nécessairement différent de la réaction envisagée sans catalyseur : celle-ci, lente, est alors remplacée par deux réactions rapides sans modification du bilan.

Une des conditions de la catalyse rédox est que le catalyseur  $Fe^{2+}$  doit appartenir à un couple rédox dont le potentiel standard  $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$  est :

$$E^0_{I_3^-/I^-} < E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} < E^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}$$

# Symboles et noms des éléments

Classés en fonction de la valeur de leur numéro atomique  $Z$ .

Z	Symbole	Nom	Z	Symbole	Nom	Z	Symbole	Nom
1	H	Hydrogène	36	Kr	Krypton	71	Lu	Lutétium
2	He	Hélium	37	Rb	Rubidium	72	Hf	Hafnium
3	Li	Lithium	38	Sr	Strontium	73	Ta	Tantale
4	Be	Béryllium	39	Y	Yttrium	74	W	Tungstène
5	B	Bore	40	Zr	Zirconium	75	Re	Rhénium
6	C	Carbone	41	Nb	Niobium	76	Os	Osmium
7	N	Azote	42	Mo	Molybdène	77	Ir	Iridium
8	O	Oxygène	43	Tc	Technétium	78	Pt	Platine
9	F	Fluor	44	Ru	Ruthénium	79	Au	Or
10	Ne	Néon	45	Rh	Rhodium	80	Hg	Mercure
11	Na	Sodium	46	Pd	Palladium	81	Tl	Thallium
12	Mg	Magnésium	47	Ag	Argent	82	Pb	Plomb
13	Al	Aluminium	48	Cd	Cadmium	83	Bi	Bismuth
14	Si	Silicium	49	In	Indium	84	Po	Polonium
15	P	Phosphore	50	Sn	Étain	85	At	Astate
16	S	Soufre	51	Sb	Antimoine	86	Rn	Radon
17	Cl	Chlore	52	Te	Tellure	87	Fr	Francium
18	Ar	Argon	53	I	Iode	88	Ra	Radium
19	K	Potassium	54	Xe	Xénon	89	Ac	Actinium
20	Ca	Calcium	55	Cs	Césium	90	Th	Thorium
21	Sc	Scandium	56	Ba	Baryum	91	Pa	Protactinium
22	Ti	Titane	57	La	Lanthane	92	U	Uranium
23	V	Vanadium	58	Ce	Cérium	93	Np	Neptunium
24	Cr	Chrome	59	Pr	Praséodyme	94	Pu	Plutonium
25	Mn	Manganèse	60	Nd	Néodyme	95	Am	Américium
26	Fe	Fer	61	Pm	Prométhium	96	Cm	Curium
27	Co	Colbalt	62	Sm	Samarium	97	Bk	Berkélium
28	Ni	Nickel	63	Eu	Europium	98	Cf	Californium
29	Cu	Cuivre	64	Gd	Gadolinium	99	Es	Einsteinium
30	Zn	Zinc	65	Tb	Terbium	100	Fm	Fermium
31	Ga	Gallium	66	Dy	Dysprosium	101	Md	Mendelevium
32	Ge	Germanium	67	Ho	Holmium	102	No	Nobelium
33	As	Arsenic	68	Er	Erbium	103	Lr	Lawrencium
34	Se	Selenium	69	Tm	Thulium			
35	Br	Brome	70	Yb	Ytterbium			

# Index

Les chiffres indiqués renvoient aux numéros des fiches

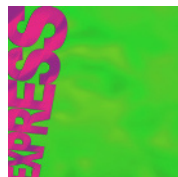
- absorbance 11
- acide 12, 13, 14
- activité 9, 1
- AEQS 29
- alcalin 3
- alcalinité 20
- alcalino-terreux 3
- ampholyte 13
- anion 1, 4
- anode 16
- Arrhenius 29
- atome 1
- autoprotolyse 12
- avancement 5
- Avogadro 4, 5
  
- base 12, 13, 14
- Brönsted 13
  
- capacité thermique 6
- carbonate 20, 21
- catalyse 30
- catalyseur 30
- cathode 16
- cation 1, 4
- Charpentier Volhard 23
- classification périodique 3
- combustion 6
- compacité 4
- complexe 23, 26
- concentration 5, 11
- conductance 24
- conductimétrie 23, 24
- conductivité 23, 24
- configuration électronique 1
- constante d'acidité 13
- constante d'équilibre 7, 9, 13, 16, 21, 22, 26
- coordination 4
- corrosion 19
- couche électronique 1, 2, 3
- couple acido-basique 13
- couple rédox 15, 16, 18, 30
- courbe dérivée 14, 17
  
- cristal 4
- cubique centré 4
- cubique faces centrée 4
  
- Deacon 7
- demi-équivalence 11, 14, 1, 7
- diagramme d'énergie 2
- diagramme potentiel-pH 18, 19
- dismutation 15
- dosage acido-basique 14
- dosage colorimétrique 17
- dosage potentiométrique 17
- dosage rédox 17
- dosage spectrophotométrique 11
- dureté 20
  
- EDTA 20
- effet (ion commun) 22
- électrode à hydrogène 16
- électrolytes 24
- électron 1, 2, 3, 15, 17, 26
- électronneutralité 12, 16
- électron-volt 2
- Ellingham 7
- endothermique 10
- énergie d'activation 29
- énergie d'ionisation 2
- énergie interne 8
- enthalpie de formation 6
- enthalpie de réaction 6
- enthalpie libre de formation 7
- enthalpie libre de réaction 7
- entropie 7
- équilibre chimique 7, 10, 30
- équivalence 11, 14, 17, 20, 22, 23, 24
- équivalent par litre 20
- état excité 2
- état fondamental 2
- état standard 6
- exothermique 6
  
- facteur cinétique 27
- Faraday 15



force électromotrice 16  
fraction molaire 9, 10  
gaz rare 3  
géométrie 3  
Gibbs (relation) 10  
Guldberg Waage 9  
Gillespie 3  
halogènes 3  
Hess 6  
hexagonal compact 4  
hydroxyde 6  
hydrogénocarbonate 20  
immunité 19  
indicateur coloré 13, 17  
inversion (température) 7  
isobare 8  
Kirchoff 6  
Le Chatelier 10  
Lewis 3  
liaison covalente 3  
ligand 26  
loi cinétique 28, 29  
maille 4  
masse molaire 5  
mécanisme réactionnel 29, 30  
Mohr (méthode) 23  
molécularité 29  
Nernst (formule) 16, 17  
neutron 1  
niveau d'énergie 2  
nombre d'oxydation 15  
numéro atomique 1  
octet (règle) 3  
onde (longueur) 2, 11  
ordre (réaction) 28, 29  
osmose inverse 21  
Ostwald 28  
oxonium 12  
oxydant 15, 17, 19  
oxydation 15, 16, 18, 19, 30  
oxydoréduction 15, 16  
passivation 19  
pH 11, 12  
photon 2

pictogramme 8  
pile Daniell 16  
pile rédox 16  
pKa 13, 14, 20, 23  
pKe 12  
Planck 2  
pont salin 16  
potentiel d'électrode 16  
potentiel standard 15  
potentiel standard appa 16  
pouvoir calorifique 8  
pouvoir comburivore 8  
pouvoir fumigène 8  
précipitation 18, 22, 23  
prédominance (zone) 13, 18, 20  
pression osmotique 21  
pression partielle 9  
produit de solubilité 18, 22  
produit ionique 22  
protection 19  
proton 1, 12, 13  
quantité (matière) 5  
quotient réactionnel 9, 10  
réaction prépondérante 13, 20  
réaction rédox 15  
réducteur 15  
réduction 15, 16, 17, 18, 26  
règle des phases 10  
résine anionique 21  
résine cationique 21  
constante RH (Rydbe) 2  
solubilité 22  
soluté 5, 9, 21  
solution tampon 13  
stœchiométrique (nombre) 5  
stœchiométrique (proportions) 5  
titrage 11, 24  
transition électronique 2  
valence 1, 2, 3  
Van't Hoff 10, 29  
variance 10  
vitesse de réaction 10, 29

Richard MAUDUIT  
Éric WENNER



## Chimie générale en 30 fiches

### Des principes aux applications

Comment aller à l'essentiel, comprendre les méthodes et les démarches avant de les mettre en application ?

Conçue pour faciliter aussi bien l'apprentissage que les révisions, la collection « **EXPRESS** » vous propose une présentation simple et concise de la Chimie générale en **30 fiches pédagogiques**.

Chaque fiche comporte :

- les **idées clés** à connaître,
- la **méthode** à mettre en œuvre,
- des **applications** sous forme d'exercices corrigés.

### Contenu :

Atomistique  
Grandeurs chimiques et réaction  
Thermodynamique chimique  
Équilibres chimiques  
Généralités sur le dosage d'une espèce chimique  
Acides et bases  
Oxydoréduction  
Composition et traitement des eaux  
Solubilité et précipitation  
Conductimétrie  
Complexation  
Cinétique chimique

**Richard Mauduit  
et Éric Wenner**

sont professeurs  
au lycée Robert  
Schuman (Le Havre).

**BTS des filières  
techniques  
et industrielles**