

SCIENCES SUP

Exercices & Problèmes

Licence • PCEM 1 • PH1

CHIMIE GÉNÉRALE

- ▶ **Rappels de cours**
- ▶ **Exercices
avec corrigés détaillés**

Élisabeth Bardez

DUNOD

CHIMIE GÉNÉRALE

- ▶ Rappels de cours
- ▶ Exercices avec corrigés détaillés

Élisabeth Bardez

Professeur des universités au Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris)

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

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2009
ISBN 978-2-10-054213-0

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° 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

AVANT-PROPOS

viii

Dans l'ouvrage, les références aux Mini-Manuels « Chimie générale, chimie des solutions » et « Chimie générale, structure de la matière », du même auteur, seront respectivement notées CG/CS et CG/SM.

CHAPITRE 1 • CORTÈGE ÉLECTRONIQUE D'UN ATOME ET CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Rappels de cours	1
1.1 Constitution de l'atome 1.2 Rappels sur les radiations électromagnétiques 1.3 Cortège électronique 1.4 Répartition des électrons 1.5 Classification périodique	
Énoncés des exercices.	9
Du mal à démarrer ?.	12
Corrigés des exercices.	13

CHAPITRE 2 • NOYAU ATOMIQUE, RADIOACTIVITÉ, MASSE ATOMIQUE ET ÉNERGIE NUCLÉAIRE

Rappels de cours	31
2.1 Noyau, nucléide, isotopes 2.2 Radioactivité 2.3 Masse atomique et masse molaire atomique 2.4 Énergie nucléaire	
Énoncés des exercices.	36
Du mal à démarrer ?.	41
Corrigés des exercices.	42

CHAPITRE 3 • LA LIAISON COVALENTE

Rappels de cours	54
3.1 La liaison covalente et ses modèles 3.2 Géométrie des molécules 3.3 Paramètres structuraux 3.4 Mésonérie (ou résonance)	

Table des matières

Énoncés des exercices	63
Du mal à démarrer ?	68
Corrigés des exercices	69
CHAPITRE 4 • INTERACTIONS NON COVALENTES (IONIQUE, VAN DER WAALS, LIAISON HYDROGÈNE)	
Rappels de cours	92
4.1 Interaction ion-ion 4.2 Interaction ion-dipôle 4.3 Interactions de Van der Waals 4.4 Liaison hydrogène 4.5 Les interactions non covalentes en biologie	
Énoncés des exercices	97
Du mal à démarrer ?	100
Corrigés des exercices	101
CHAPITRE 5 • SOLUTIONS AQUEUSES DE COMPOSÉS IONIQUES	
Rappels de cours	109
5.1 Rappels sur les solutions et sur les composés ioniques 5.2 L'eau et ses particularités 5.3 L'eau hydrate et dissout les ions 5.4 Expressions courantes de la composition d'une solution 5.5 Conductivité des solutions ioniques Complément : Noms et formules des ions les plus courants	
Énoncés des exercices	118
Du mal à démarrer ?	121
Corrigés des exercices	122
CHAPITRE 6 • ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE. pH, K_A ET pK_A	
Rappels de cours	136
6.1 Acides et bases : modèles et définitions 6.2 Autoprotolyse de l'eau 6.3 pH 6.4 Forces des acides et des bases dans l'eau 6.5 Prédominance et diagramme de distribution	
Énoncés des exercices	144
Du mal à démarrer ?	146
Corrigés des exercices	147

CHAPITRE 7 • pH DES SOLUTIONS D'ACIDES OU DE BASES. TAMPONS. DOSAGES pH-MÉTRIQUES

Rappels de cours	161
7.1 pH de solutions d'un monoacide fort ou d'une monobase forte	
7.2 pH de solutions d'un monoacide faible ou d'une monobase faible	
7.3 pH de solutions de polyacides ou de polybases	
7.4 Réactions acide-base, et pH à l'équivalence. Sels	
7.5 pH de solutions d'amphotères 7.6 Solutions tampons	
Énoncés des exercices.	168
Du mal à démarrer ?.	173
Corrigés des exercices.	174

CHAPITRE 8 • COMPLEXATION. SOLUBILITÉ DES COMPOSÉS IONIQUES

Rappels de cours	201
8.1 Complexes 8.2 Solubilité. Composés très peu solubles	
Énoncés des exercices.	205
Du mal à démarrer ?.	207
Corrigés des exercices.	207

CHAPITRE 9 • OXYDORÉDUCTION

Rappels de cours	219
9.1 Oxydants, réducteurs, réactions d'oxydoréduction 9.2 Piles	
9.3 Potentiels individuels d'électrode et formule de Nernst	
9.4 Prévision des réactions d'oxydo-réduction 9.5 Potentiométrie	
Énoncés des exercices.	224
Du mal à démarrer ?.	231
Corrigés des exercices.	231

ANNEXES 248

– pK_A des couples acide-base	248
– Potentiels standards d'électrode des couples redox	250
– Classification périodique des éléments.	252

INDEX 254

AVANT-PROPOS

La chimie générale est à la chimie ce que la grammaire est à la pratique d'une langue. Elle exige rigueur, méthode, mais ne s'assimile bien et avec plaisir qu'en ayant la vision de son usage et de ses applications, comme de son insertion dans la vie et des évolutions que cela implique.

Les exercices et problèmes sont l'opportunité, pour le pédagogue, d'apporter au-delà d'une formation aux méthodes, des ouvertures aux applications dans tous les domaines de la chimie, comme d'éveiller l'intérêt. Ils sont ainsi le moyen de montrer le caractère transverse de la physicochimie (dont relève la chimie générale), sans laquelle il ne peut y avoir d'approfondissement dans quelque domaine que ce soit de la chimie : chimie organique ou inorganique, chimie industrielle ou de l'environnement, matériaux, catalyse, biochimie, etc.

Poursuivant un tel objectif, le présent ouvrage est destiné aux étudiants de L1/L2, BTS et IUT, premières années de PCEM et de Pharmacie ; il peut aussi répondre à la demande d'élèves de classes préparatoires ou de professionnels soucieux de revenir aux notions fondamentales. Il propose un ensemble de cent exercices et problèmes corrigés illustrant tant les concepts, qu'un certain nombre d'applications, en structure de la matière et en chimie des solutions. Des rappels de cours précèdent les exercices de chaque chapitre. Le niveau de difficulté des exercices est signalé par des étoiles (de une à trois). Une rubrique « ce qu'il faut retenir » conclut chaque exercice en dégageant les points essentiels.

L'ouvrage fait suite aux deux Mini-Manuels de Chimie générale : Structure de la matière et Chimie des solutions déjà publiés chez Dunod en 2007 et 2008. L'ensemble constitue un projet pédagogique destiné à montrer qu'on peut allier rigueur et pragmatisme, pour faire comprendre le sens physique au-delà des calculs ingrats, et pour donner en parallèle un bagage culturel sur la chimie, science moderne et passionnante.

Remerciements

Je souhaite associer à ces ouvrages et remercier mes plus proches collègues du Conservatoire National des Arts et Métiers : Bernard Valeur, avec qui j'ai travaillé de longues années à la recherche d'une exigeante qualité et qui, me relisant, m'a apporté de précieux conseils, ainsi que Joël Doussot, également passionné d'enseignement, et que j'ai sollicité sur divers points de chimie organique. Il me faut aussi remercier tous mes élèves et auditeurs depuis le début de ma carrière au CNAM, auxquels je suis très attachée. Grâce à eux, j'ai perpétuellement évolué et affiné ma pédagogie pour répondre à leur demande.

Enfin, je tiens à remercier les éditions Dunod, et plus particulièrement Dominique Decobecq, très accueillant et constructif, ainsi que Benjamin Peylet et Nina Adane, si précieux pour la réalisation du livre.

Élisabeth Bardez

CORTÈGE ÉLECTRONIQUE D'UN ATOME ET CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1

RAPPELS DE COURS

1.1 CONSTITUTION DE L'ATOME

- *Protons-Neutrons-Électrons*

Les **atomes** sont les premiers corpuscules différenciés de la matière. Ils sont constitués d'un **noyau** formé de **nucléons** (**protons** et **neutrons**), et d'un cortège électronique formé d'**électrons**.

Les principales caractéristiques de ces particules sont données dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1
Principales caractéristiques de l'électron, du proton et du neutron.

Particule et symbole	Auteurs des premières mesures	Charge*	Masses (m_e , m_p , m_n)* arrondies à 4 chiffres après la virgule
Électron du grec e^- <i>êlektron</i> : ambre	J. J. Thomson (1897) R. A. Millikan (1911)	$-e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (arrondie à $-1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)	$9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ (arrondie à $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
Proton du grec p <i>prôtos</i> : premier	E. Rutherford (1910)	$+e = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (arrondie à $+1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)	$1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ (arrondie à $1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$)
Neutron n	J. Chadwick (1932)	0	$1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ (arrondie à $1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$)

* La charge élémentaire e , et les masses m_e , m_p , m_n sont des constantes fondamentales.

. Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

● Numéro atomique Z et élément

Le nombre de protons dans le noyau d'un atome est le **numéro atomique** Z de l'élément auquel cet atome appartient.

Exemple 1.1

Un atome dont le noyau possède 6 protons est un atome de carbone, élément de numéro atomique $Z = 6$ et de symbole C.

Un atome neutre possède autant d'électrons que de protons, soit Z électrons.

● Nombre de masse A

Le **nombre de masse** A représente le nombre de nucléons (protons + neutrons) (*cf.* Chapitre 2).

● Masse de l'atome

Les masses du proton et du neutron sont voisines l'une de l'autre, et égales à 1836 fois la masse de l'électron (tableau 1.1). La masse d'un atome est donc concentrée dans son noyau.

● Volume

La taille des atomes est de l'ordre de 10^{-10} m ; la taille des noyaux, de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-14} m. Le volume d'un atome est donc principalement le volume occupé par son cortège électronique.

1.2 RAPPELS SUR LES RADIATIONS ÉLECTROMAGNÉTIQUES

Une **onde électromagnétique** est constituée d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires entre eux et oscillant en phase.

Sa vitesse de propagation, ou **célérité** c , ne dépend que du milieu dans lequel a lieu la propagation.

Dans le vide, la célérité a sa valeur maximale qui est une constante universelle : $c_0 = 2,997\,924\,58 \cdot 10^8$ m s⁻¹, valeur fréquemment arrondie à $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹.



c_0 est souvent appelée : « vitesse de propagation (ou célérité) de la lumière », (i) sans que soit précisé « dans le vide », et (ii) alors que c_0 est la célérité de toutes les ondes électromagnétiques quelle que soit leur nature, et pas seulement de la lumière.

Une **radiation électromagnétique** se manifeste à la fois :

- comme une onde de fréquence ν et de longueur d'onde $\lambda = c/\nu$,
- comme un flux de grains d'énergie appelés **photons** (dualité onde-corpuscule). L'énergie d'un photon est :

$$E = h \nu = h \times c/\lambda \quad (1.1)$$

où $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck.



Les photons sont des grains d'énergie, et non des corpuscules de matière. Ils n'ont pas de masse.

Le mot « **lumière** » s'applique à l'ensemble des radiations électromagnétiques du domaine visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$), domaine pouvant s'étendre aux proches radiations infra-rouges (IR) et ultra-violettes (UV).

1.3 CORTÈGE ÉLECTRONIQUE

● *Interaction lumière-matière*

L'essentiel des connaissances expérimentales sur le cortège électronique résulte de l'étude de l'interaction entre la lumière et la matière. Les techniques spectroscopiques ont été, et demeurent, les principaux outils d'investigation.

Les spectres de raies obtenus en **spectroscopie atomique** d'absorption ou d'émission traduisent le caractère discontinu des échanges d'énergie entre rayonnement électromagnétique et matière. Ces derniers se font par **quanta** d'énergie $E = h \nu$.

L'analyse de la répartition des raies d'un spectre, repérées par leur nombre d'onde $\bar{\nu} = 1/\lambda$, a permis de regrouper les raies en **séries spectrales**.

Dans le cas du spectre d'émission de l'hydrogène, la formule empirique suivante a résulté des travaux de **Balmer** et de **Ritz** :

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (1.2)$$

où $R_H = 1,096\,775\,8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ est la **constante expérimentale de Rydberg**. n et n' sont deux entiers tels que $n \geq 1$ et $n' > n$. Chaque série spectrale est un ensemble de raies telles que, pour n donné, n' prend les valeurs successives $n' = n + 1 ; n + 2, n + 3$, etc. On distingue les séries de **Lyman** ($n = 1$, émission dans l'UV), **Balmer** ($n = 2$, principalement dans le visible), **Paschen** ($n = 3$, IR), **Brackett** ($n = 4$, IR), **Pfund** ($n = 5$, IR).

D'une façon générale, l'observation précise des raies montre qu'elles sont le plus souvent formées par un groupe de deux ou plusieurs raies très voisines constituant la **structure fine** du spectre. Dans le cas le plus simple des alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), les raies sont dédoublées.

● *Quantification de l'énergie de l'atome et modèle de Bohr*

L'énergie de l'atome est quantifiée. Elle ne peut prendre que certaines valeurs E_n fonctions du **nombre quantique principal** n , entier ≥ 1 . Les valeurs successives $n = 1 ; 2 ; 3 ;$ etc. définissent des **niveaux d'énergie** ou **couches**. L'**état fondamental** d'un atome est son état de plus basse énergie.

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène (1913), qui introduisait la quantification de l'énergie dans un modèle planétaire classique de l'atome, a montré que : $E_n \propto (-1/n^2)$ et a permis

. Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

d'interpréter le spectre de l'hydrogène. Les **raies d'émission** correspondent à des transitions de l'atome d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur : $n' \rightarrow n$. La perte d'énergie correspondante est une désexcitation. Les **raies d'absorption** correspondent à une excitation : $n \rightarrow n'$.

Le calcul théorique de Bohr a conduit à formuler le facteur R_H , alors appelé « **constante infinie de Rydberg** » :

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c_0} = 1,097\ 373\ 157.10^7 \text{ m}^{-1}$$

où m_e et e sont respectivement la masse de l'électron et la valeur absolue de sa charge ; $\epsilon_0 = 8,854.10^{12} \text{ F.m}^{-1}$ est la permittivité du vide, h la constante de Planck, c_0 la célérité de la lumière dans le vide.

Le modèle de Bohr est cependant inadapté aux atomes et ions polyélectroniques (atomes et ions possédant plus d'un seul électron). La description des particules élémentaires, en particulier des électrons, relève aujourd'hui de la mécanique quantique.

● *Description de l'électron par la mécanique quantique : l'essentiel à connaître*

La mécanique quantique et son application à l'électron reposent sur des notions fondamentales succinctement rappelées ci-dessous.

- À toute particule (et en particulier à l'électron) est associée une onde de longueur d'onde :

$$\lambda = h/p \quad (1.3)$$

où p est la quantité de mouvement de la particule et h est la constante de Planck (relation de Louis de Broglie ; 1924).

Comme les photons, les particules quantiques (qui, elles, ont une masse) se manifestent tantôt comme une onde, tantôt comme un corpuscule. Cette dualité est traduite par l'appellation de **quanton**.

- Il n'est pas possible de connaître simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'une particule (**relation d'indétermination d'Heisenberg**) :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar/2 \quad (1.4)$$

Δp et Δx sont les marges de précision avec lesquelles on peut espérer déterminer la quantité de mouvement et la position de la particule ; $\hbar = h/2\pi$.

- L'onde associée à une particule a été mise en équation par Schrödinger (1926). L'**équation de Schrödinger** indépendante du temps est une équation aux dérivées partielles qui relie la fonction d'onde Ψ (c'est-à-dire l'amplitude de l'onde associée en un point M de l'espace) à l'énergie totale E et à l'énergie potentielle V de l'électron de masse m_e :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (1.5)$$

1.3. Cortège électronique

Les fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger s'appellent **orbitales atomiques** (O.A.). Toute O.A. dépend de trois nombres quantiques notés n , l et m , explicités ci-dessous pour l'électron, d'où le symbolisme Ψ_{nlm} .

- Les notions de position de l'électron ou d'orbite ne sont plus adaptées. Seule peut être évaluée la probabilité de présence dP de l'électron dans un petit volume dV autour d'un point M donné, sachant que :

$$dP = \Psi^2 \cdot dV \quad (1.6)$$

Le rapport $dP/dV = \Psi^2$ s'appelle **densité volumique de probabilité de présence** de l'électron.

- L'expansion spatiale d'un électron est évaluée en précisant le volume où la probabilité de le trouver est, par exemple, de 95 %. Ce volume est délimité par une surface frontière appelée **surface orbitale**.
- La prise en compte, par Paul Dirac en 1928, de la relativité dans le traitement de l'atome par la mécanique quantique a permis, en introduisant la notion de **spin**, de rendre compte des résultats de diverses expériences, dont le dédoublement des raies spectrales des alcalins.

- *Principaux résultats concernant l'électron*

- L'état d'un électron est complètement défini par l'ensemble de ses quatre **nombres quantiques** :

n : **nombre quantique principal**, tel que $n \geq 1$;

l : **nombre quantique secondaire** (ou azimutal), tel que $0 \leq l \leq n - 1$;

m : **nombre quantique magnétique**, tel que $-l \leq m \leq +l$;

m_s : **nombre quantique** (magnétique) **de spin**, tel que $m_s = \pm 1/2$.

Les plus grandes valeurs de n et l caractérisant les électrons des atomes des éléments connus aujourd'hui, à l'état fondamental, sont respectivement : $n = 7$ et $l = 3$.

- Interprétation en terme d'énergie : alors que la valeur de n définit le niveau d'énergie de l'électron, la valeur de l détermine le sous-niveau (ou **sous-couche**) **d'énergie** (tableau 1.2).
- Interprétation en terme de géométrie de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est la plus grande :
 - n contrôle l'expansion spatiale, c'est-à-dire l'importance du volume délimité par la surface orbitale ;
 - l détermine la forme générale de l'orbitale ;
 - m contrôle l'orientation des orbitales dans l'espace. Pour une valeur de l donnée, il y a autant de possibilités d'orientation, et donc d'orbitales, que de valeurs de m , soit $2l + 1$ orbitales (tableau 1.2).

• Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

Tableau 1.2

Rôle des nombres quantiques ℓ et m . Pour chaque valeur de n possible :
 ℓ indique le sous-niveau d'énergie et contrôle la forme des orbitales ;
 m détermine le nombre et l'orientation des orbitales.

l	Sous-couche d'énergie	m	Expansion spatiale
0	s	0	1 orbitale s sphérique (figure 1.1.a)
1	p	-1 ; 0 ; +1	3 orbitales p orthogonales, au même niveau d'énergie, associées à chaque valeur de m et comportant chacune deux lobes (figure 1.1.b)
2	d	-2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2	5 orbitales d orthogonales, quatre d'entre elles comportant chacune quatre lobes (figure 1.1.c)
3	f	-3 ; -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2 ; +3	7 orbitales f, trop complexes pour être détaillées ici

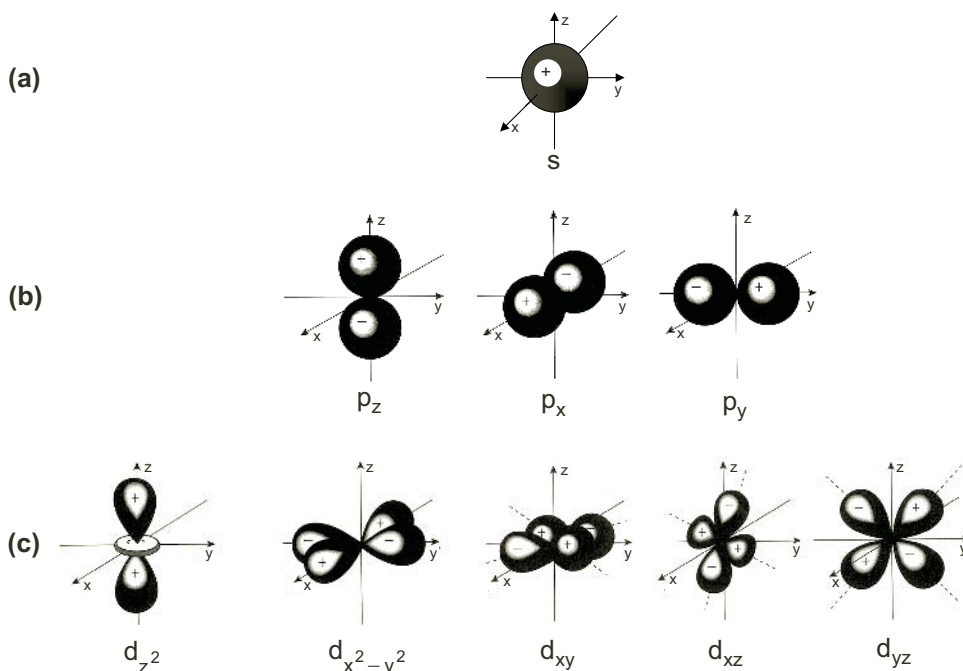


Figure 1.1

Représentation schématique :

(a) de l'orbitale s ($\ell = 0$), correspondant à $m = 0$;

(b) des 3 orbitales p ($\ell = 1$), correspondant à $m = -1 ; 0 ; +1$;

(c) des 5 orbitales d ($\ell = 2$), correspondant à $m = -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2$.

1.4 RÉPARTITION DES ÉLECTRONS

● Configuration électronique et cases quantiques

Donner la **configuration électronique** (ou **structure électronique**) d'un atome, c'est préciser la répartition des électrons dans les diverses couches et sous-couches de cet atome à l'état fondamental, énoncées par ordre d'énergie croissante. La configuration électronique est avantageusement complétée par la représentation des **cases quantiques** figurant les orbitales.

Les règles à respecter sont : le principe de stabilité, la règle de Klechkowski, le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund.

Principe de stabilité

Quand l'atome est à l'état fondamental, les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas.

Règle de Klechkowski

L'ordre des énergies croissantes des orbitales est l'ordre des valeurs croissantes de la somme $(n + l)$. Si deux sous-couches correspondent à la même valeur de la somme $(n + l)$, la sous-couche dont la valeur de n est la plus petite a l'énergie la plus basse. Cet ordre correspond à l'ordre d'attribution des sous-couches aux électrons (figure 1.2).

L'expérience a montré que cette règle présente certaines exceptions.

Principe d'exclusion de Pauli. Cases quantiques

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas posséder les mêmes quatre nombres quantiques.

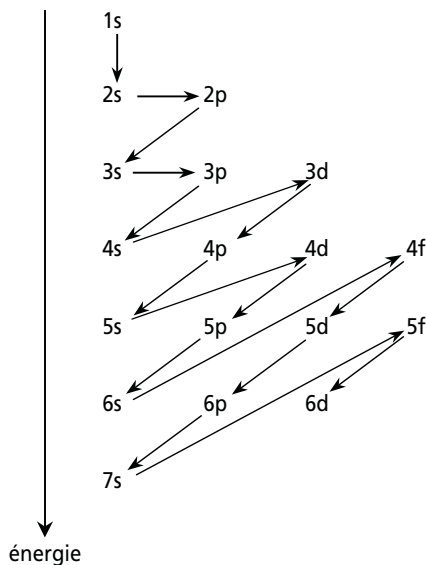


Figure 1.2
Ordre d'attribution des sous-couches aux électrons selon la règle de Klechkowski.

• Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

Cela régit la représentation des électrons dans les cases quantiques, représentation qui permet de distribuer les électrons en fonction des valeurs de m dans une sous-couche donnée. Il y a autant de cases quantiques que de valeurs de m possibles ; chacune contient au maximum deux électrons de même valeur de n , l et m , mais de spins opposés. Par convention, on écrit \uparrow pour un électron de $m_s = + 1/2$, et \downarrow pour un électron de $m_s = - 1/2$.

Règle de Hund

Dans une même sous-couche, la configuration la plus stable (c'est-à-dire celle de l'état fondamental) est obtenue lorsque le nombre d'électrons ayant des spins identiques est maximal.

1.5 CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

● Périodes, groupes

La classification périodique range les éléments par numéro atomique Z croissant, dans des lignes appelées **périodes** et des colonnes appelées **groupes** (voir la classification périodique des éléments en annexe 3 pp. 252-253).

Une période comporte tous les éléments dont la sous-couche s externe est au même niveau d'énergie (même valeur de n). La période est numérotée avec la valeur de n de ce niveau. Au sein de la période, les éléments sont disposés de façon itérative en fonction du remplissage successif : des sous-couches ns puis, selon les atomes, des sous-couches $(n - 2)f$, et/ou $(n - 1)d$, et/ou np .



Il est important de bien comprendre cette organisation.

Un groupe contient les éléments ayant même configuration électronique externe. Pour réduire l'encombrement, il y a 18 groupes et non 32, les éléments des niveaux $n = 6$ et $n = 7$ dont la sous-couche f est incomplète étant portés dans deux lignes supplémentaires (lanthanides et actinides).

● Évolution des propriétés au sein de la classification périodique

- Les rayons atomiques augmentent en descendant dans la classification et en s'y déplaçant de droite à gauche. Les énergies (ou potentiels) de première ionisation I_1 varient en sens inverse des rayons.
- L'électronégativité des éléments croît en se déplaçant de bas en haut, et de gauche à droite, dans la classification.
- Les éléments de la partie droite de la classification ont tendance à former des anions. Ce sont des oxydants. Cette propriété est très marquée pour les halogènes et l'oxygène.
- Presque tous les métaux ont tendance à former des cations. Ce sont des réducteurs. Cette propriété est très marquée pour les métaux alcalins (groupe 1) et alcalino-terreux (groupe 2).

ÉNONCÉS DES EXERCICES

Les valeurs des constantes nécessaires à la résolution des exercices sont à choisir parmi :

Masse de l'électron : $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg

Masse du proton : $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27}$ kg

Charge élémentaire : $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C

Pour la célérité de la lumière, utiliser sa valeur dans le vide, soit : $c_0 \approx 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

Constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s

Constante expérimentale de Rydberg pour l'hydrogène : $R_H = 1,096\,776 \cdot 10^7$ m⁻¹

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

1.1** Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons extraits d'un métal par une radiation lumineuse. Einstein l'expliqua en 1905 en considérant que la lumière est constituée de photons.

La longueur d'onde du seuil photoélectrique du lithium est $\lambda_0 = 5200$ Å.

- Le lithium émet-il des électrons lorsqu'il reçoit des radiations de longueurs d'onde supérieures, ou inférieures, à 5200 Å ?
- Calculer le travail d'extraction W_{extr} pour ce métal ; l'exprimer en eV.
- Calculer l'énergie et la vitesse des électrons émis par une plaque de lithium placée dans le vide et illuminée par des radiations de longueur d'onde 4500 Å.
- À quel potentiel la plaque de lithium devrait-elle être portée pour empêcher cette photoémission ?

1.2* Émission et ionisation de l'hydrogène

- Calculer la fréquence du rayonnement qui accompagne la transition de l'électron d'un atome d'hydrogène de l'état excité $n = 6$ à l'état $n = 2$. À quelle série du spectre d'émission de l'atome appartient ce rayonnement ? L'atome est-il alors revenu dans son état fondamental ?
- Calculer le nombre d'onde et la longueur d'onde de la radiation provoquant l'ionisation de l'hydrogène initialement à l'état fondamental. Sachant que l'énergie d'ionisation I d'un atome est l'énergie minimale requise pour extraire un électron d'un atome dans son état fondamental¹, en déduire l'énergie d'ionisation de l'hydrogène et l'exprimer en eV.

1.3*** Émission d'un hydrogénoïde

Un ion **hydrogénoïde** est un cation de numéro atomique Z , qui ne possède qu'un seul électron, comme He^+ ; Li^{2+} ; Be^{3+} , etc. L'expérience a montré que la formule de Balmer peut être

1. Une définition plus complète sera énoncée dans l'exercice 1.13.

. Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

généralisée aux hydrogénoïdes, la constante de Rydberg R_H étant remplacée par le produit $R Z^2$, où R est une nouvelle constante.

Le spectre d'émission de l'ion He^+ présente, entre autres, une série de raies de nombres d'onde 329 170 ; 390 120 ; 411 460 et 421 330 cm^{-1} . Montrer que la formule de Balmer généralisée s'applique, et calculer R .

1.4* Lampe à décharge et doublet du sodium

Dans les lampes à décharge, des atomes à l'état gazeux sont excités par une décharge électrique. Il perdent leur énergie d'excitation en émettant les radiations lumineuses du spectre d'émission de l'élément auquel ils appartiennent.

Par exemple, les lampes à vapeur de sodium haute pression, utilisées sur les routes et autoroutes en raison de leur éclairage orangé, émettent principalement le doublet de raies 589,16 et 589,76 nm ; la transition correspondante est $3p \rightarrow 3s$, l'énergie de l'état fondamental $3s$ valant $-5,14$ eV. Calculer les niveaux d'énergie d'où sont émises les raies du doublet, et conclure.

1.5** La photosynthèse : une interaction lumière-matière relevant de la chimie

L'étude de la photosynthèse des plantes vertes montre que huit quanta de lumière rouge ($\lambda = 685$ nm) sont nécessaires pour faire dégager une molécule de dioxygène par suite de l'oxydation de l'eau. Après avoir rappelé sommairement en quoi consiste la photosynthèse, calculer le rendement énergétique de cette oxydation sachant que le travail électrique nécessaire à la photooxydation est de 470 $kJ.mol^{-1}$.

1.6* Longueur d'onde de l'onde associée à un quanton

Calculer la longueur d'onde de l'onde associée à un proton dont l'énergie cinétique est 700 eV. Cette onde n'est pas une onde électromagnétique. Quelles ondes électromagnétiques ont des longueurs d'onde du même ordre de grandeur ?

1.7** Relation d'indétermination d'Heisenberg et état de l'électron

- Calculer l'incertitude minimale qu'on pourrait espérer obtenir sur la détermination expérimentale de la quantité de mouvement d'un électron animé d'une vitesse égale à $0,1 c_0$, si sa position pouvait être déterminée avec une précision de $0,2$ pm. Conclure.
- L'état de l'électron ne pouvant pas être décrit par la mécanique classique, énoncer en quelques lignes la différence d'approche entre mécanique classique et mécanique quantique, et préciser les paramètres qui caractérisent l'état de l'électron en mécanique quantique.

1.8*** Orbitales s et orbitales p

Pour bien comprendre la différence entre une orbitale s et les orbitales p, la densité volumique de probabilité de présence de l'électron de l'atome d'hydrogène (dP/dV) sera étudiée en fonction de

la distance au noyau dans les deux cas suivants :

- quand l'atome est à l'état fondamental, l'électron étant alors décrit par l'O.A. $\Psi_{1s} = \Psi_{1,0,0}$ ($n = 1, l = 0, m = 0$) ;
- quand l'atome est à l'état excité $2p$, l'électron étant décrit par l'O.A. $\Psi_{2p_z} = \Psi_{2,1,0}$ ($n = 2, l = 1, m = 0$).

Les O.A. Ψ_{nlm} , fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger (équation 1.5), sont exprimées en coordonnées sphériques et comportent une partie radiale $R_{nl}(r)$ et une partie angulaire $\Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$ (voir livre CG/SM pp. 32-38). Les équations ci-dessous, sont formulées sur le modèle $R_{nl}(r) \times \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$, les deux parties étant séparées par le signe (\times) :

$$\Psi_{1s} = \Psi_{1,0,0} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \times \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$\Psi_{2p_z} = \Psi_{2,1,0} = \left(\frac{1}{24a_0^3} \right)^{1/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \times \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$$

avec $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$; a_0 est une constante fondamentale appelée **rayon de Bohr** et vaut 53 pm.

Commencer par rechercher les éléments de symétrie de ces orbitales. Puis calculer dP/dV en fonction de $\rho = r/a_0$. Rechercher les points et/ou plans nodaux. Représenter ensuite sommairement Ψ^2 en fonction de ρ ; pour l'O.A. $2p_z$, se situer dans une direction donnée ($\theta = \text{constante}$) ; conclure en représentant la densité électronique en coupe par un nuage de points.

1.9* Configuration électronique et stabilité des ions monoatomiques

Donner la configuration électronique des atomes appartenant aux éléments suivants :

- chlore ($Z = 17$)
- sodium ($Z = 11$)
- calcium ($Z = 20$)
- aluminium ($Z = 13$)
- fer ($Z = 26$)
- étain ($Z = 50$)

En déduire la formule des ions stables que donnent ces éléments.

1.10* Identifier les nombres quantiques d'un électron au sein d'un atome

- a) Donner le nom et les valeurs permises des quatre nombres quantiques n, l, m et m_s , qui décrivent l'état d'un électron dans un atome.
- b) Indiquer les valeurs des quatre nombres quantiques $\{n, l, m, m_s\}$ caractérisant chacun des électrons de l'oxygène ($Z = 8$).

. Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

1.11* Les groupes de la classification périodique

À résoudre sans utiliser la classification périodique.

Rassembler, parmi les éléments suivants, ceux qui appartiennent aux mêmes groupes dont on donnera les numéros :

Li ($Z = 3$) ; Be ($Z = 4$) ; N ($Z = 7$) ; Na ($Z = 11$) ; S ($Z = 16$) ; Ca ($Z = 20$) ; Ti ($Z = 22$) ; As ($Z = 33$) ; Te ($Z = 52$) ; Hf ($Z = 72$).

1.12*** Configuration électronique et position dans la classification périodique

À résoudre sans utiliser la classification périodique.

- Le bore, l'iode, le cobalt, l'yttrium et le baryum sont des éléments dont les numéros atomiques valent respectivement 5 ; 53 ; 27 ; 39 et 56. Indiquer, en justifiant, leur place dans la classification périodique (période, groupe).
- Le sélénium appartient au groupe 16 et à la quatrième période de la classification périodique. Expliquer comment on peut en déduire sa configuration électronique et son numéro atomique ; les donner.
- L'atome d'un élément X a moins de 18 électrons et possède deux électrons célibataires. Quelles sont les configurations électroniques possibles ? Déterminer la configuration effective et la nature de X sachant qu'il appartient à la même période que le sodium ($Z = 11$) et au même groupe que le sélénium.

1.13** Évolution des énergies d'ionisation au sein de la classification périodique

- Donner la définition précise de l'énergie de première ionisation d'un atome. En déduire la définition de l'énergie de deuxième ionisation.
- Comparer les énergies de première ionisation du potassium ($Z = 19$) et du calcium ($Z = 20$). Comparer ensuite leurs énergies de deuxième ionisation.
- À votre avis, l'énergie de deuxième ionisation du sodium est-elle plus faible ou plus élevée que l'énergie de première ionisation du néon ?

DU MAL À DÉMARRER ?

1.1 Raisonner avec les énergies :

- si l'énergie E fournie par la radiation lumineuse est inférieure à l'énergie requise pour vaincre l'énergie de liaison entre l'électron et le cristal métallique (travail d'extraction W_{extr}), soit $E < W_{\text{extr}}$, il ne se produit rien.

– si $E > W_{\text{extr}}$, il y a photoémission ; E est alors la somme de W_{extr} et de l'énergie cinétique de l'électron émis (conservation de l'énergie).

- 1.2 Se reporter à la formule de Balmer (formule 1.2).
- 1.3 Écrire la formule de Balmer généralisée et réfléchir à la façon d'ajuster les résultats expérimentaux à cette formule.
- 1.4 Raisonner avec les énergies.
- 1.5 Calculer l'énergie lumineuse absorbée pour comparer à l'énergie effectivement utilisée.
- 1.6 Se reporter à la formule de de Broglie.
- 1.7 Transformer en égalité la formule 1.4 de la relation d'indétermination d'Heisenberg.
- 1.8 Se lancer dans les calculs de $dP/dV = \Psi^2$, puis dans les calculs de dérivation, en restant au plus près du sens physique.
- 1.9 Utiliser la règle de Klechkowski.
- 1.10 Revoir l'attribution des nombres quantiques n , l et m aux orbitales.
- 1.11 Commencer par énoncer les configurations électroniques pour relever les analogies de configuration externe.
- 1.12 S'imprégner de la façon dont sont classés les éléments au sein de la classification périodique et observer les analogies, pour transposer à l'exercice.
- 1.13 Rechercher les définitions, et associer la tendance à l'ionisation aux stabilités comparées l'espèce de départ et de l'ion formé.

Corrigés des exercices

Rappel concernant les unités

(i) *Préfixes.*

micro : 10^{-6} nano : 10^{-9} pico : 10^{-12}

(ii) *Angström.* $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

Bien qu'obsolète, cette unité doit être connue, car on la trouve encore fréquemment.

(iii) *Électron-volt.*

1 eV représente l'énergie cinétique E_c acquise par un électron (de charge $-e$) accéléré par une ddp $U = 1 \text{ V}$. Sachant que $E_c = |e| U$

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \times 1 = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

1.1** Effet photoélectrique

a) Le seuil photoélectrique correspond à la fréquence ν_0 (ou à la longueur d'onde λ_0) de la radiation fournissant l'énergie E_0 égale au travail d'extraction W_{extr} d'un électron :

$$E_0 = W_{\text{extr}} = h \nu_0 = h \times c_0 / \lambda_0 \quad (\text{équation 1.1 avec } c = c_0)$$

où h est la constante de Planck et c_0 la célérité de la lumière dans le vide.

Il y a photoémission sous l'effet de toute radiation lumineuse d'énergie $E > E_0$. Si cette radiation a pour longueur d'onde λ : $E = h \times c_0 / \lambda$. L'effet photoélectrique est observé si :

$$\frac{h \times c_0}{\lambda} > \frac{h \times c_0}{\lambda_0}$$

soit :

$$\boxed{\lambda < \lambda_0 \quad \text{pour le lithium : } \lambda < 5200 \text{ \AA}}$$

b) Il a été vu ci-dessus que $W_{\text{extr}} = h \times c_0 / \lambda_0$

Application numérique : $\lambda_0 = 5200.10^{-10} \text{ m}$

$$W_{\text{extr}}(\text{J}) = \frac{6,626.10^{-34} \times 3.10^8}{5200.10^{-10}} \quad \text{sachant que : } W_{\text{extr}}(\text{eV}) = \frac{W_{\text{extr}}(\text{J})}{1,602.10^{-19}}$$

$$\boxed{W_{\text{extr}} = 2,39 \text{ eV}}$$

c) L'énergie cinétique E_c de chaque électron sortant du métal est la différence entre l'énergie fournie par la radiation et le travail d'extraction.

$$E_c = E - W_{\text{extr}} = hc_0 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)$$

On constate que E_c varie comme $1/\lambda$, et donc comme ν , la fréquence de la radiation.

Remarque préalable au calcul de la vitesse des électrons émis : Lorsque la vitesse ν d'un électron n'est pas trop proche de la célérité de la lumière ($\nu/c_0 < 0,42$), l'énergie cinétique de cet électron s'exprime par la formule classique : $E_c = 1/2 m_e \nu^2$. Sinon, l'électron est relativiste et d'autres équations doivent être utilisées.

En faisant l'hypothèse : $\nu \ll c_0$, la vitesse de chaque électron émis s'exprime par :

$$\nu = \left(\frac{2E_c}{m_e} \right)^{1/2}$$

ν ne dépend que de E_c , et donc de la fréquence ν de la radiation incidente.

Application numérique : $\lambda = 4500 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$E_c = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{10^{-10}} \times \left(\frac{1}{4500} - \frac{1}{5200} \right) = 5,95 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$E_c \approx 6 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,37 \text{ eV}$$

$$v = \left(\frac{2 \times 5,95 \cdot 10^{-20}}{9,11 \cdot 10^{-31}} \right)^{1/2} \quad \text{soit : } v = 3,6 \cdot 10^5 \text{ m.s}^{-1}$$

Vérification de l'hypothèse : $v/c_0 \approx 10^{-3}$: l'hypothèse du calcul est validée.

d) Pour que les électrons ne sortent pas, il faut porter la plaque à un potentiel U_p positif. La barrière d'énergie électrique ainsi créée ($e \times U_p$) s'ajoute à W_{extr} pour s'opposer au départ des électrons. Si cette somme est supérieure ou égale à l'énergie E fournie par la radiation lumineuse, la photoémission n'a pas lieu. Cela s'écrit :

$$e \times U_p + W_{\text{extr}} \geq E \quad \text{soit : } e \times U_p \geq E_c$$

$$U_p \geq 0,37 \text{ V}$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 1.1

- Les échanges d'énergie entre lumière et matière se produisent par quanta d'énergie $h\nu$ et obéissent à la loi de conservation de l'énergie.
- La vitesse des électrons émis par effet photoélectrique augmente avec la fréquence de la radiation incidente, mais ne dépend pas de l'intensité lumineuse de cette dernière.

1.2* Émission et ionisation de l'hydrogène

a) Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ du rayonnement émis lors d'une transition électronique $n' \rightarrow n$ de l'atome d'hydrogène est obtenu par application de la formule 1.2.

Le nombre d'onde $\bar{\nu}$, la longueur d'onde λ , et la fréquence ν sont reliés par :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c_0}$$

Donc :

$$\nu = \bar{\nu} \times c_0 = R_H c_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

Application numérique : $n' = 6$ et $n = 2$, d'où :

$$\nu = 1,096776 \cdot 10^7 \times 3 \cdot 10^8 \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right) \quad \text{soit : } \nu = 7,31 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Cette raie appartient à la série de Balmer ($n = 2$). Après la transition, l'atome n'a pas recouvré son état fondamental, car le niveau d'énergie final n'est pas $n = 1$.

. Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

b) L'ionisation de l'atome pris à l'état fondamental résulte de l'**absorption** d'une radiation extrayant l'électron de $n = 1$ à $n' \rightarrow \infty$.

$1/n'$ tendant vers 0, l'équation 1.2 devient :

$$\bar{\nu} = R_H \times \frac{1}{1^2} = R_H \quad \text{donc : } \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{R_H}$$

L'énergie d'ionisation I est égale à l'énergie de cette radiation :

$$I = \frac{h \times c_0}{\lambda} = h \times c_0 \times R_H$$

Application numérique :

$$\bar{\nu} \approx 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda = 91,2 \text{ nm}$$

$$I = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 1,096776 \cdot 10^7}{1,602 \cdot 10^{-19}} \quad \text{soit : } I = 13,6 \text{ eV}$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 1.2

- La formule de Balmer et les séries spectrales de l'hydrogène.
- La distinction entre fréquence (ν en s^{-1}) et nombre d'onde ($\bar{\nu}$ en m^{-1}).
- La distinction entre émission et absorption de lumière.
- La définition de l'état fondamental d'un atome.
- La définition de l'énergie d'ionisation.

1.3*** Émission d'un hydrogénoïde

He^+ est un ion hydrogénoïde de $Z = 2$.

Généralisation de la formule 1.2 en symbolisant les niveaux d'énergie de l'électron par n et m :

$$\bar{\nu} = R Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1.2')$$

Pour une même série de raies, n est constant et m varie ($m = n + 1 ; n + 2$, etc). $\bar{\nu}$ varie donc linéairement en fonction de $1/m^2$ selon :

$$\bar{\nu} = A - \frac{B}{m^2} \quad \text{avec } A = \frac{R Z^2}{n^2} \quad \text{et } B = R Z^2$$

Pour vérifier la relation 1.2', il faut trouver à quelle valeur de n correspond la série de raies donnée dans le texte. On portera donc $\bar{\nu} = f(1/m^2)$ après avoir calculé, pour chaque valeur possible de n ($n = 1 ; n = 2 ; \dots$), les valeurs de $1/m^2$ correspondantes. L'obtention d'une droite de pente

négative, telle que le rapport :

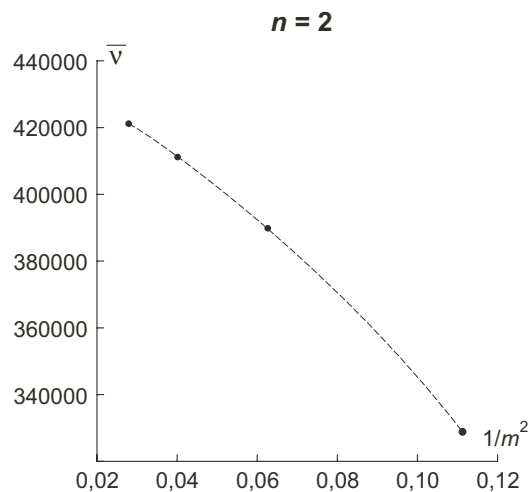
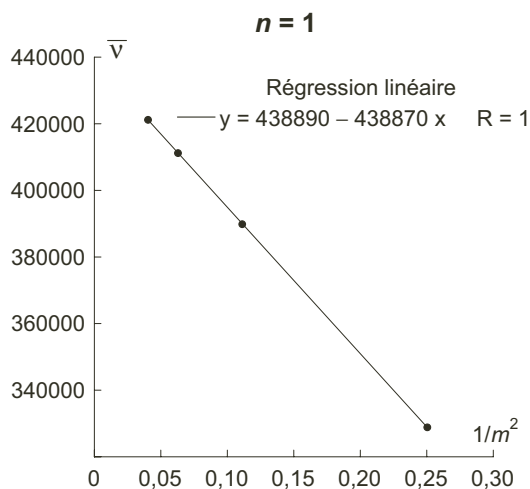
$$|\text{pente}/\text{ordonnée à l'origine} = B/A = n^2$$

permet de conclure que les résultats expérimentaux vérifient la relation 1.2'.

Calculs de $1/m^2$ pour $n = 1$ et $n = 2$ et représentations graphiques :

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	$n = 1$ m	$1/m^2$	$n = 2$ m	$1/m^2$
329 170	2	0,2500	3	0,1111
390 120	3	0,1111	4	0,0625
411 460	4	0,0625	5	0,0400
421 330	5	0,0400	6	0,0278

Comme on le constate sur les graphes ci-dessous, $\bar{\nu} = f(1/m^2)$ est une droite lorsque $n = 1$, mais ne l'est pas pour $n = 2$; on n'obtient pas de droite non plus pour $n > 2$ (résultats non montrés).



Pour $n = 1$, la régression linéaire donne :

$$A = 438\,870 \quad B = 438\,890 \quad \text{Coefficient de régression : } 1$$

Donc : $B/A \approx 1$ ce qui correspond bien à la valeur de n^2 .

. Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

La formule de Balmer généralisée est applicable. La série observée correspond à $n = 1$.

Calcul de R :

$R = B/Z^2$; $Z = 2$; en prenant $B = 438880$ (moyenne des valeurs de A et B obtenues par régression) :

$$R = 438\,880/2^2 = 109\,720\text{ cm}^{-1} = 1,09720 \cdot 10^7\text{ m}^{-1}$$

On constate que $R \approx R_H$.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 1.3

- La similitude, entre un hydrogénoïde et l'hydrogène, de la répartition des raies appartenant à une même série spectrale.
- L'ajustement de résultats numériques expérimentaux sur un modèle théorique ; si ce dernier est une loi linéaire, l'utilisation de la régression linéaire.

1.4* Lampe à décharge et doublet du sodium

Les énergies E_1 et E_2 des photons émis, de longueur d'onde respectives λ_1 et λ_2 , sont données par l'équation 1.1. Soit E_f , l'énergie de l'état fondamental, E_α et E_β les énergies des niveaux α et β d'où sont émis les photons ; on a :

$$E_\alpha = E_f + E_1 = E_f + \frac{hc_0}{\lambda_1} \quad E_\beta = E_f + E_2 = E_f + \frac{hc_0}{\lambda_2}$$

Application numérique : $E_f = -5,14\text{ eV}$; $\lambda_1 = 589,16 \cdot 10^{-9}\text{ m}$; $\lambda_2 = 589,76 \cdot 10^{-9}\text{ m}$

$$E_\alpha = -5,14 + \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{589,16 \cdot 10^{-9} \times 1,602 \cdot 10^{-19}} \quad \text{et} \quad E_\beta = -5,14 + \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{589,76 \cdot 10^{-9} \times 1,602 \cdot 10^{-19}}$$

$$E_\alpha = -3,03391\text{ eV}$$

$$E_\beta = -3,03605\text{ eV}$$

Notons la très faible différence d'énergie entre les deux niveaux α et β :

$$\Delta E_{\alpha-\beta} = E_\alpha - E_\beta = 2,14 \cdot 10^{-3}\text{ eV}$$

Il y a dédoublement du niveau excité 3p (qu'on peut situer à $-3,03\text{ eV}$), et non émission à partir de deux niveaux excités différents. $\Delta E_{\alpha-\beta}$ est 10^3 fois inférieur à l'écart d'énergie entre le niveau 3p et le niveau fondamental 3s ($-3,03 - (-5,14) \approx 2,2\text{ eV}$). L'origine du dédoublement spectral est un phénomène dû au spin des électrons (couplage spin-orbite), dont l'étude dépasse le cadre de cet ouvrage.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 1.4

- Le principe d'une lampe à décharge².
- Le dédoublement des raies spectrales des alcalins.
- La différence d'ordre de grandeur entre : (i) l'écart d'énergie entre des raies dues à une démultiplication d'un même état excité, et (ii) l'écart d'énergie entre niveaux ou sous-niveaux d'énergie de l'atome (niveau fondamental et niveaux excités).

1.5 La photosynthèse : une interaction lumière-matière relevant de la chimie**

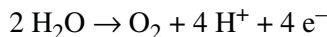
Lors de la **photosynthèse** végétale, le dioxyde de carbone est réduit en glucose, et l'eau est oxydée en dioxygène O₂. Cela se produit dans les chloroplastes des feuilles vertes, lors de l'exposition à la lumière. Cette transformation est l'opposée de la combustion du glucose.

La photosynthèse, comme tous les processus photochimiques, est non thermodynamiquement favorable (enthalpie libre de réaction : $\Delta_r G > 0$) et puise l'énergie requise pour son déroulement dans l'énergie lumineuse absorbée.

L'énergie d'un quantum de lumière de longueur d'onde λ est :

$$E = \frac{h \times c_0}{\lambda}$$

- Le travail électrique nécessaire à la production d'une molécule de dioxygène par oxydation de l'eau selon :



est W/N_A (à l'échelle élémentaire, N_A étant la constante d'Avogadro).

- L'énergie absorbée est celle de huit quanta, soit $8 \times E$.
- Le **rendement énergétique** (symbolisé par Rdt) est la fraction de l'énergie lumineuse fournie, effectivement utilisée par la réaction d'oxydation, soit :

$$Rdt = \frac{W/N_A}{8 \times E} = \frac{\lambda \times W}{8 \times h \times c_0 \times N_A}$$

Remarque. Un rendement s'exprime comme le rapport de la valeur d'une grandeur (énergie, masse, quantité de matière, etc.) à sa valeur maximale, et s'utilise pour comparer les deux valeurs. Le rendement n'a pas d'unité et est compris entre 0 et 1. L'habitude est de le multiplier par 100 pour l'exprimer en pourcentage.

2. Il existe également des lampes à vapeur de mercure dont on n'utilise que les raies dans l'UV (avec un filtre adéquat). Ces lampes, dites lampes de Wood, émettent des radiations invisibles car situées dans l'UV (lumière noire), et sont utilisées en particulier pour les spectacles car elles permettent d'exciter la fluorescence bleue d'azurants optiques présents dans les textiles blancs.

. Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

Application numérique : $\lambda = 685.10^{-9} \text{ m}$; $W = 470.10^3 \text{ J.mol}^{-1}$

$$Rdt = \frac{685.10^{-9} \times 470.10^3}{8 \times 6,626.10^{-34} \times 3.10^8 \times 6,022.10^{23}} = 0,336 \quad \text{soit : } \boxed{Rdt \approx 34 \%}$$

L'énergie lumineuse fournie est très supérieure à l'énergie effectivement utilisée par l'oxydation.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 1.5

- La photosynthèse est une interaction lumière-matière qui relève de la photochimie.
- L'expression et le calcul d'un rendement.

1.6* Longueur d'onde de l'onde associée à un quanton

Le proton est un quanton ; la relation 1.3, qui donne la longueur d'onde associée à un quanton, peut donc être utilisée.

$$\lambda = h/p \quad \text{avec : } p = m_p \times v$$

où m_p est la masse du proton et v sa vitesse. Son énergie cinétique (en mécanique non relativiste) est : $E_c = 1/2 m_p \times v^2$. On en déduit : $p = (2 m_p \times E_c)^{1/2}$; d'où :

$$\lambda = \frac{h}{(2 m_p \times E_c)^{1/2}}$$

Application numérique : $m_p = 1,6726.10^{-27} \text{ kg}$; $E_c = 700 \text{ eV} = 700 \times 1,602.10^{-19} \text{ J}$

$$\lambda = \frac{6,626.10^{-34}}{(2 \times 1,6726.10^{-27} \times 700 \times 1,602.10^{-19})^{1/2}} \quad \text{soit : } \boxed{\lambda = 1,08.10^{-12} \text{ m}}$$

Les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 10^{-14} et 10^{-11} m appartiennent au domaine des rayons X.

Remarque : Si on calcule la vitesse du proton, on constate qu'elle vaut $3,7.10^5 \text{ m.s}^{-1}$; $v/c_0 \approx 10^{-3}$, ce qui valide le traitement non relativiste de l'exercice.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 1.6

- La relation de de Broglie.
- La différence entre onde associée à un quanton et onde électromagnétique.

1.7** Relation d'indétermination d'Heisenberg et état de l'électron

- a) La relation (1.4) d'indétermination d'Heisenberg est une inégalité qui lie les incertitudes Δx et Δp sur les déterminations de la position (x) et de la quantité de mouvement (p) de l'électron. La valeur **minimale** de Δp est tirée de l'égalité :

$$\Delta p = \frac{\hbar/2}{\Delta x} = \frac{h}{4\pi \times \Delta x}$$

L'électron animé d'une vitesse $0,1 c_0$ étant non relativiste, sa quantité de mouvement s'exprime par : $p = m_e \times v$, où m_e et v sont respectivement sa masse et sa vitesse.

Application numérique :

$$\Delta x = 0,2 \text{ pm} = 0,2 \cdot 10^{-12} \text{ m} ; \quad m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} ; \quad v = 0,1 c_0 = 3 \cdot 10^7 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\Delta p = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{4\pi \times 0,2 \cdot 10^{-12}} \quad \text{soit : } \boxed{\Delta p = 2,64 \cdot 10^{-22} \text{ N.s}}$$

L'unité de Δp est une unité de quantité de mouvement, soit le produit d'une masse par une vitesse. Cela est : kg.m.s^{-1} ou, ce qui est équivalent : N.s.

$$\text{Or :} \quad p = 9,11 \cdot 10^{-31} \times 3 \cdot 10^7 = 2,73 \cdot 10^{-23} \text{ N.s}$$

En cas de détermination expérimentale, l'incertitude minimale Δp serait ≈ 10 fois supérieure à la valeur de p ! Les deux paramètres x et p ne peuvent donc pas être déterminés simultanément avec précision, comme ce serait le cas en mécanique classique.

- b) La mécanique classique décrit le mouvement d'objets de taille approximativement supérieure à 10^{-9} à 10^{-8} m ; elle permet de connaître à tout instant, et avec précision, les valeurs de la masse de l'objet, les coordonnées de sa position, sa vitesse, son énergie, etc. L'ensemble de ces paramètres constitue l'**état** de l'objet, et les lois de la mécanique classique permettent de prévoir l'évolution de l'état avec le temps.

Pour une particule de taille inférieure à 10^{-9} à 10^{-8} m, l'électron par exemple, la relation d'Heisenberg montre qu'une bonne précision sur tous ces paramètres ne peut pas être atteinte simultanément. La **mécanique quantique** se substitue alors à la mécanique classique.

Les calculs portent sur la fonction d'onde, amplitude de l'onde associée à la particule. Ils aboutissent à caractériser l'état d'une particule quantique (comme l'électron) en associant à une valeur possible de son énergie, la géométrie de l'espace où la probabilité de le trouver est la plus grande, ce qu'on appelle également son **expansion spatiale**.

Chaque état possible de l'électron est défini par un ensemble unique de quatre **nombres quantiques**, qui ne peuvent prendre que certaines valeurs discontinues (ou discrètes). Les lois de la mécanique quantique spécifient comment l'électron passe d'un état à un autre.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 1.7

- La relation d'indétermination d'Heisenberg, qui est une des bases conceptuelles de la mécanique quantique.
- Les points fondamentaux de comparaison entre mécanique classique et mécanique quantique.
- La différence entre l'état d'un objet macroscopique et l'état d'une particule quantique.

1.8*** Orbitales s et orbitales p

Les O.A. considérées sont :

$$\Psi_{1s} = \Psi_{1,0,0} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \times \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (1.8)$$

$$\Psi_{2p_z} = \Psi_{2,1,0} = \left(\frac{1}{24a_0^3}\right)^{1/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \times \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \quad (1.9)$$

Éléments de symétrie

- La figure 1.3 rappelle ce qu'est le référentiel de coordonnées sphériques. Lors de la représentation des orbitales, l'usage est de situer le noyau à l'origine O des axes.
- L'O.A. Ψ_{1s} possède une partie angulaire constante ($1/2\sqrt{\pi}$), indépendante des angles θ et φ . Cette O.A. a donc la même amplitude en tous les points situés à la même distance r du noyau. L'orbitale Ψ_{1s} est de symétrie sphérique, l'origine O étant le centre de symétrie.
- L'O.A. Ψ_{2p_z} a pour partie angulaire : $(3/4\pi)^{1/2} \cos\theta$. Sachant que $\cos\theta = \cos(-\theta)$, l'axe Oz est un axe de symétrie de révolution pour l'O.A. $2p_z$.

Par ailleurs, $\cos\theta = -\cos(\pi - \theta)$. Cela signifie qu'en deux points M et M' symétriques par rapport au plan (xOy), les amplitudes de l'O.A. ont même valeur absolue mais sont de signes opposés. Le plan (xOy) est appelé plan d'antisymétrie.

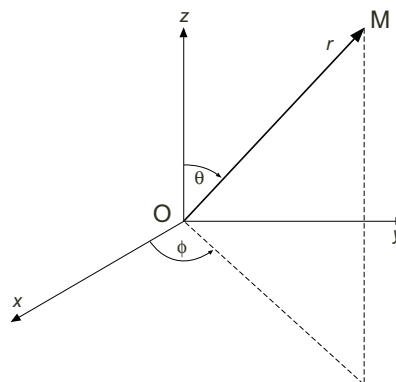


Figure 1.3
Repérage d'un point M (r, θ, φ) en coordonnées sphériques.

Densité volumique de probabilité de présence de l'électron dP/dV et surface nodale

Les O.A. d'équations 1.8 et 1.9 sont des objets mathématiques décrivant l'électron. Le sens physique découle de la relation 1.6 qui se formule également :

$$dP/dV = \Psi^2$$

Pour caractériser l'expansion spatiale, on peut :

- soit étudier dP/dV dans tous les éléments de volume dV de l'espace entourant le noyau (cas de cet exercice) ;
- soit exprimer la densité radiale de probabilité de présence de l'électron (voir livre CG/SM pp. 38-42).

Il peut exister des lieux autour du noyau où la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce sont des **surfaces nodales**. En tout point d'une surface nodale : $\Psi^2 = 0$, et donc $\Psi = 0$.

Étude de $dP/dV = f(\rho)$ pour l'O.A. 1s

En posant $\rho = r/a_0$ dans l'équation 1.8, puis en élevant au carré, on obtient :

$$\frac{dP}{dV} = \Psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2\rho}$$

Une exponentielle n'étant jamais nulle, dP/dV est une quantité toujours strictement > 0 , $\forall \rho$. L'orbitale 1s ne présente donc, ni point, ni plan nodal. La symétrie sphérique est illustrée par le fait qu'à ρ constant, dP/dV est constant. Les sphères centrées sur le noyau sont des **surfaces d'isodensité de probabilité de présence** de l'électron.

La représentation $dP/dV = f(\rho)$ est celle d'une exponentielle décroissante de type $k e^{-\alpha x}$ (figure 1.4.a) avec k et α constantes > 0 , et $x \geq 0$. Notons que la fonction $e^{-\alpha x}$ est un outil mathématique précieux, en particulier pour exprimer une probabilité, car elle vaut 1 pour $x = 0$ et tend asymptotiquement vers 0 quand $x \rightarrow \infty$.

La densité de probabilité de présence est d'autant plus grande que ρ est faible, c'est-à-dire que l'on est près du noyau, comme le montre le nuage de points (figure 1.5.a).

Étude de $dP/dV = f(\rho)$ pour l'O.A. $2p_z$

En effectuant un calcul analogue au précédent, à partir de l'équation 1.9, on obtient :

$$\frac{dP}{dV} = \Psi_{2p_z}^2 = \frac{1}{32\pi a_0^3} \rho^2 e^{-\rho} \cos^2 \theta$$

dP/dV s'annule pour :

- $\rho = 0$, soit $r = 0$: O est un point nodal ;
- $\cos^2 \theta = 0$, soit $\cos \theta = 0$ et $\theta = \pi/2$; le plan (xOy) est un **plan nodal**.

L'étude de $dP/dV = f(\rho)$ est réalisée pour une valeur de θ donnée, c'est-à-dire en se plaçant sur une droite passant par O. La dérivée de dP/dV par rapport à ρ est :

$$\frac{d}{d\rho} \left(\frac{dP}{dV} \right) = \frac{\cos^2 \theta}{32\pi a_0^3} [2\rho e^{-\rho} - \rho^2 e^{-\rho}] = \frac{\cos^2 \theta}{32\pi a_0^3} \rho e^{-\rho} [2 - \rho]$$

ρ étant la seule variable, cette dérivée s'annule pour $\rho = 0$ et $\rho = 2$ ($r = 2a_0$).

• Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

Le tableau de variation de $dP/dV = f(\rho)$ est :

ρ	0	2		∞
$\frac{d}{d\rho} \left(\frac{dP}{dV} \right)$	0	+	0	-
$\frac{dP}{dV}$	0	→		0 (asymptote)

Ainsi, quand on s'éloigne du noyau sur une droite, la densité de probabilité de présence croît, passe par un maximum pour $\rho = 2$, puis décroît comme le montre la courbe de la figure 1.4.b.

Notons que l'ordonnée du maximum dépend de $\cos^2\theta$. Sa valeur maximale est obtenue lorsque $\cos^2\theta = 1$, c'est-à-dire pour $\theta = 0$ ou π , et donc de part et d'autre du noyau sur l'axe Oz. Il s'en déduit la représentation en nuage de points de la figure 1.5.b.

Remarque. Les O.A. 2_{p_x} et 2_{p_y} ont même partie radiale que 2_{p_z} , mais des parties angulaires différentes comportant respectivement les facteurs $\sin\theta.\sin\varphi$ et $\sin\theta.\cos\varphi$. Des calculs analogues permettent de montrer que les représentations des figures 1.4 et 1.5 sont transposables à l'électron lorsqu'il est décrit par Ψ_{2p_x} ou Ψ_{2p_y} , d'axes de révolution respectifs Ox et Oy.

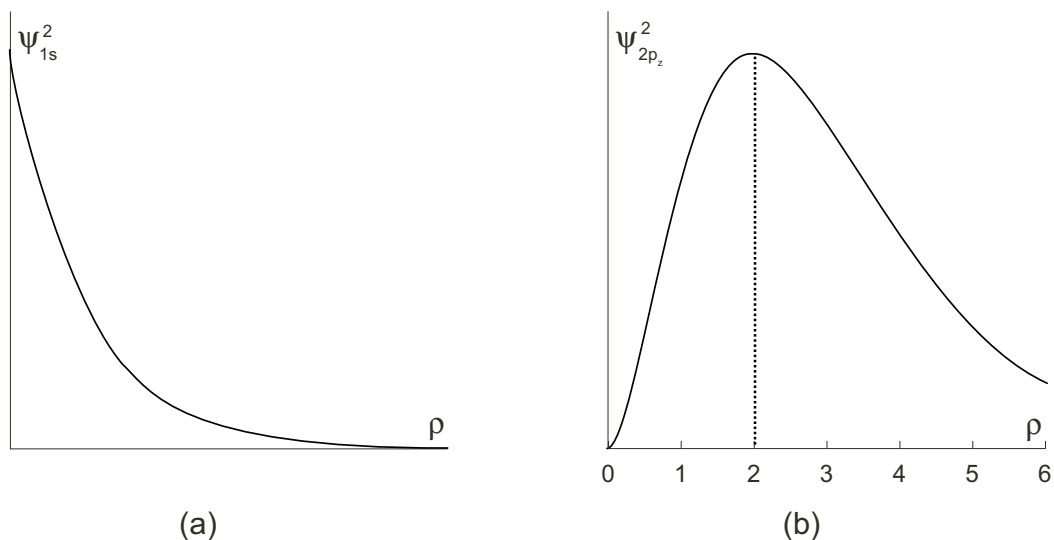


Figure 1.4

Allure des courbes : (a) $\Psi_{1s}^2 = f(\rho)$, et (b) $\Psi_{2p_z}^2 = f(\rho)$, donnant la façon dont évolue la densité volumique de probabilité de présence de l'électron pour les orbitales $1s$ et $2p_z$ de l'hydrogène quand on s'éloigne du noyau.

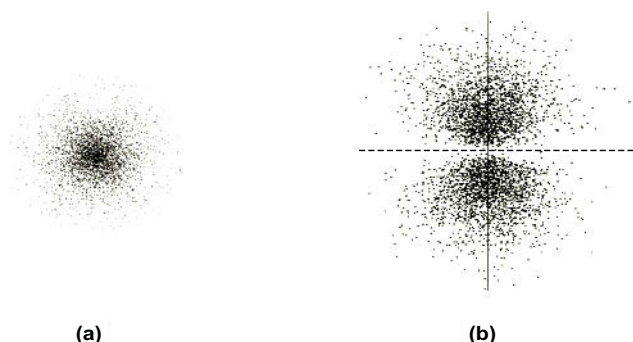


Figure 1.5
Représentation de la densité électronique par un nuage de points pour les orbitales (a) Ψ_{1s} , et (b) Ψ_{2p_z} de l'hydrogène.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 1.8

- La détermination des éléments de symétrie d'une O.A.
- Comment, à partir des expressions mathématiques des O.A., est évaluée la probabilité de présence d'un électron en un point au voisinage du noyau.
- La notion de point nodal ou de surface nodale.
- La représentation de la densité électronique par un nuage de points.

1.9* Configuration électronique et stabilité des ions monoatomiques

Rappels.

- La configuration électronique s'énonce en respectant la règle de Klechkowski. Quand une partie de la configuration correspond à celle d'un gaz noble, on simplifie la présentation en remplaçant cette partie par le symbole du gaz entre crochets.
- Les ions possèdent moins d'électrons (cations), ou plus d'électrons (anions), que l'atome neutre de l'élément correspondant. En règle générale, sont stables les ions :
 - (i) dont la configuration électronique est celle d'un gaz noble,
 - (ii) dont la couche de valence comporte, soit des sous-couches s saturées, soit 5 ou 10 électrons dans la sous-couche d.

Résultats :

Atome neutre	Nombre d'électrons du cortège	Configuration électronique de l'atome neutre	Ion(s)	Configuration électronique du ou des ions
Cl	17	[Ne] $3s^2 3p^5$	Cl^-	[Ne] $3s^2 3p^6$ soit [Ar]
Na	11	[Ne] $3s^1$	Na^+	[Ne]

. Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

Atome neutre	Nombre d'électrons du cortège	Configuration électronique de l'atome neutre	Ion(s)	Configuration électronique du ou des ions
Ca	20	[Ar] 4s ²	Ca ²⁺	[Ar]
Al	13	[Ne] 3s ² 3p ¹	Al ³⁺	[Ne]
Fe	26	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	Fe ²⁺ (*) Fe ³⁺ (*)	[Ar] 3d ⁶ [Ar] 3d ⁵
Sn	50	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	Sn ²⁺ (*) Sn ⁴⁺ (*)	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² [Kr] 4d ¹⁰

(*) L'ion Fe³⁺ est plus stable que l'ion Fe²⁺ qui a tendance à perdre un électron, c'est-à-dire à être oxydé en Fe³⁺. Même raisonnement pour Sn⁴⁺ qui est plus stable que Sn²⁺.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 1.9

- La règle de Klechkowski, à connaître parfaitement.
- La relation entre configuration électronique de la couche de valence et stabilité chimique.

1.10* Identifier les nombres quantiques d'un électron au sein d'un atome

a) Se rapporter aux rappels de cours ci-dessus, relations 1.7.

b) Configuration électronique de l'oxygène : 1s² 2s² 2p⁴

Représentation des cases quantiques, et nombres quantiques des électrons :

• Niveau $n = 1$: 1s² ↑↓

Pour ces deux électrons : $n = 1$; $l = 0$ (sous-couche s) ; $m = 0$; $m_s = \pm 1/2$.

Les nombres quantiques de chaque électron sont donc : { 1, 0, 0, +1/2 } ; { 1, 0, 0, -1/2 }

• Niveau $n = 2$:

2s² ↑↓ de façon analogue : { 2, 0, 0, +1/2 } ; { 2, 0, 0, -1/2 }

2p⁴ ↑↓↑↑

Pour ces quatre électrons : $n = 2$; $l = 1$ (sous-couche p) ; $m = -1$; 0 ; +1 ; $m_s = \pm 1/2$.

Les nombres quantiques de chaque électron sont donc :

$$\{ 2, 1, -1, +1/2 \} ; \{ 2, 1, 0, +1/2 \} ; \{ 2, 1, +1, +1/2 \} ; \{ 2, 1, -1, -1/2 \}$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 1.10

- Le nom et les valeurs possibles des nombres quantiques, à connaître parfaitement.
- Les valeurs de { n, l, m } caractérisant les électrons occupant toute case quantique (deux électrons au maximum de spins opposés).

1.11* Les groupes de la classification périodique

Les éléments qui appartiennent au même groupe ont des configurations électroniques externes analogues. Il faut énoncer les configurations électroniques, puis regrouper les éléments en fonction de ces analogies :

Groupe 1	Li : $1s^2 2s^1$ Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Groupe 2	Be : $1s^2 2s^2$ Ca : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
Groupe 4	Ti : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ Hf : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$
Groupe 15	N : $1s^2 2s^2 2p^3$ As : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Groupe 16	S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ Te : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$

1.12*** Configuration électronique et position dans la classification périodique

- a) Pour associer configuration électronique et position dans la classification périodique, il est conseillé de procéder méthodiquement, comme indiqué ci-dessous.

Méthode pour trouver la place d'un élément dans la classification périodique.

- **Rechercher la configuration électronique de l'atome concerné.**
- **Détermination de la période.**

Repérer la valeur de n de la couche externe : c'est le numéro de la période à laquelle appartient l'élément.

- **Détermination du groupe pour les éléments de $Z \leq 18$.**

Il s'agit des éléments des trois premières périodes qui n'ont pas de sous-couche $(n-1)d$; deux cas possibles :

- les électrons de valence sont seulement des électrons ns ; le n° du groupe est égal au nombre d'électrons ns , soit 1 ou 2 ;
- les électrons de valence sont de type ns et np ; le numéro du groupe varie de 13 à 18, le chiffre des unités représentant le nombre d'électrons de valence $ns + np$ (cas de B, voir tableau ci-dessous).

- **Détermination du groupe pour les éléments de $Z > 18$.**

Regarder si la sous-couche $(n-1)d$ est saturée, partiellement remplie ou vide.

- si elle est saturée, le n° du groupe varie de 11 et 18, le chiffre des unités représentant le nombre d'électrons de valence $ns + np$ (cas de I). La seule exception est le palladium dont la

. Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

configuration déroge à la règle de Klechkowski ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^0$), et qui se trouve dans le groupe 10 et dans la 5^{ème} période ;

- s'il elle est partiellement remplie (cas des **métaux de transition**), le n° du groupe est le nombre compris entre 3 et 10, égal au nombre total d'électrons de valence $(n-1)d + ns$ (cas de Co et de Y) ;
- si elle est vide, le n° du groupe est égal au nombre d'électrons s , soit 1 ou 2 (cas de Ba).



Cette méthode de détermination du groupe ne s'applique, ni aux lanthanides, ni aux actinides.

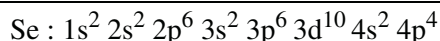
Résultats

<i>Élément</i>	<i>Z</i>	<i>Configuration électronique</i>	<i>Période</i>	<i>Groupe</i>
B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	2 ^{ème}	13
I	53	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$	5 ^{ème}	17
Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$	4 ^{ème}	9
Y	39	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$	5 ^{ème}	3
Ba	56	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$	6 ^{ème}	2

b) Compte tenu de la méthode donnée ci-dessus, le sélénium :

- qui appartient à 4^{ème} période : possède un $Z > 18$ et est tel que la valeur de d de sa couche externe est 4 ;
- qui appartient au groupe 16 : possède une sous-couche 3d saturée et 6 électrons de valence.

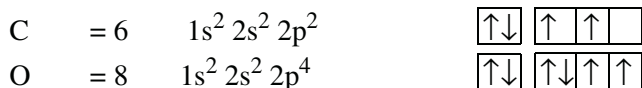
Ces informations permettent d'établir sa configuration électronique selon la règle de Klechkowski. On obtient :

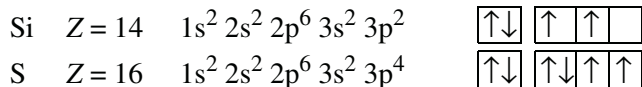


Le numéro atomique de cet élément est égal au nombre d'électrons de l'atome neutre, soit :

$Z = 2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 10 + 2 + 4 = 34$

c) Les éléments de $Z < 18$ dont les atomes ont deux électrons célibataires sont donnés ci-dessous, et les cases quantiques de la couche de valence sont représentées pour mettre en évidence les deux électrons célibataires :





La configuration électronique du sodium ($Z = 11$) est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; il appartient donc à la 3^{ème} période. Par ailleurs, le sélénium, qui appartient au groupe 16, a 6 électrons de valence.

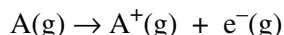
L'élément X appartient donc à la 3^{ème} période et possède 6 électrons de valence. C'est le soufre S, dont la configuration est donnée ci-dessus.

Ce qu'il faut retenir des exercices 1.11 et 1.12

- La relation entre la répartition des électrons de valence et la position dans la classification périodique.

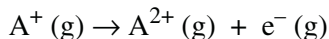
1.13** Évolution des énergies d'ionisation au sein de la classification périodique

- a) • L'énergie de première ionisation (ou potentiel d'ionisation) I_1 d'un atome est l'énergie minimale qu'il faut fournir à cet atome isolé à l'état gazeux pour lui arracher un électron, selon



$A(g)$ et $A^+(g)$ étant dans leur état fondamental.

- De façon analogue, l'énergie de deuxième ionisation I_2 correspond à :



L'énergie d'ionisation pouvant, en première approche, être assimilée à une variation d'enthalpie, les processus d'ionisation sont endothermiques : $I_1 > 0$; $I_2 > 0$.

Rappel. Un processus (évoluant à pression constante) est endothermique quand il se déroule en recevant de la chaleur du milieu extérieur. À l'inverse, il est exothermique s'il fournit de la chaleur au milieu extérieur. La chaleur échangée à pression constante est la variation d'enthalpie ΔH du système. La règle de signe de la thermodynamique postule que :

- pour un processus endothermique : $\Delta H > 0$,
- pour un processus exothermique : $\Delta H < 0$.



Comparaison des valeurs de I_1

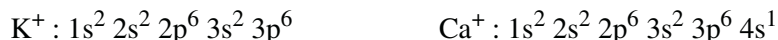
K et Ca sont les deux premiers éléments de la 4^{ème} période. Dans une même période, quand Z croît, l'attraction noyau-cortège électronique augmente, le rayon atomique diminue et I_1 augmente par conséquent :

$$I_1(\text{K}) < I_1(\text{Ca})$$

. Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

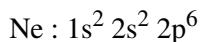
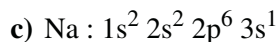
Comparaison des valeurs de I_2

I_2 est associé à l'extraction d'un électron aux ions suivants :



L'ion Ca^{2+} résultant a pour configuration : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, et est donc très stable ; en revanche l'ionisation de K^+ , lui-même très stable, suppose de lui arracher un électron 3p. On peut donc prévoir que :

$$I_2(\text{Ca}) < I_2(\text{K})$$



L'ion $\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$ a la même configuration électronique que celle du néon. Il faut donc comparer les énergies associées à l'extraction d'électrons p analogues, lors de :



On peut prévoir que l'énergie requise pour extraire un électron de l'ion Na^+ , chargé positivement, est supérieure à celle nécessaire pour extraire un électron de Ne qui est un atome neutre. Donc :

$$I_1(\text{Ne}) < I_2(\text{Na})$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 1.13

- Comment comparer les énergies d'ionisations successives des atomes d'un même élément.
- Comment comparer les énergies d'ionisation d'éléments différents en relation avec leur place dans la classification périodique et la stabilité des atomes et des ions concernés.

NOYAU ATOMIQUE, RADIOACTIVITÉ, MASSE ATOMIQUE ET ÉNERGIE NUCLÉAIRE

RAPPELS DE COURS

2.1 NOYAU, NUCLÉIDE, ISOTOPES

- *Symbolisme*

- Le symbole ${}^A_Z\text{El}$ représente :
 - soit le noyau d'un atome de nombre de masse A , appartenant à l'élément El de numéro atomique Z ;
 - soit, par extension, l'atome complet : noyau + cortège de Z électrons.

Exemple 2.1

${}^1_1\text{H}$ désigne, soit l'atome d'hydrogène de nombre de masse 1, soit son noyau (c'est-à-dire un proton) ; ${}^4_2\text{He}$ désigne, soit l'atome d'hélium de nombre de masse 4, soit son noyau (c'est-à-dire une particule α ; cf. tableau 2.1).

- Dans le cas d'un ion, la charge correspondante est ajoutée au symbole.

Exemple 2.2

${}^{35}_{17}\text{Cl}^-$ désigne l'ion chlorure de nombre de masse 35 (noyau comportant 17 protons et 18 neutrons + cortège de 18 électrons). Cela conduit à écrire parfois : ${}^1_1\text{H}^+$ pour représenter le proton, et ${}^4_2\text{He}^{2+}$ pour représenter la particule α .

- *Nucléide*

Un **nucléide** est un ensemble de noyaux identiques ${}^A_Z\text{El}$ du même élément El . Par extension, on appelle aussi nucléide un ensemble d'atomes possédant des noyaux identiques.

- *Isotope*

Des **isotopes** sont des atomes (ou des nucléides) appartenant au même élément, dont les noyaux diffèrent par le nombre de neutrons N . Les isotopes ont donc même Z , mais des nombres de masse A différents.

• Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire

Les isotopes peuvent être naturels ou artificiels (créés par l'homme). Les isotopes naturels peuvent être stables ou instables (radioactifs). Les isotopes artificiels sont toujours radioactifs.

Exemples 2.3

- $^{14}_7\text{N}$ et $^{15}_7\text{N}$ sont les isotopes naturels stables de l'azote ;
- ^1_1H , ^2_1H (deutérium) et ^3_1H (tritium) sont les isotopes naturels de l'hydrogène, ^1_1H et ^2_1H sont stables, mais le tritium ^3_1H est radioactif.
- $^{131}_{53}\text{I}$ est un isotope artificiel, et donc radioactif, de l'iode utilisé comme source de rayonnement en thérapie du cancer de la thyroïde.

Certains isotopes radioactifs, ou **radio-isotopes**, sont utilisés comme traceurs, ou comme sources radioactives.

● Abondance isotopique

L'**abondance isotopique** d'un isotope particulier dans un échantillon naturel d'atomes appartenant à un élément donné est représentée par la fraction molaire, ou le pourcentage molaire, de cet isotope dans l'échantillon.

Exemple 2.4

Abondances isotopiques des isotopes naturels de l'azote : 99,634 % de $^{14}_7\text{N}$ et 0,366 % de $^{15}_7\text{N}$.

2.2 RADIOACTIVITÉ

● Désintégrations et désexcitations

Les noyaux instables se transforment spontanément par désintégrations et désexcitations, avec émission de rayonnements, corpusculaires et électromagnétiques, constituant la **radioactivité**.

Une **désintégration** est une transmutation, c'est-à-dire la transformation d'un noyau « père » en un noyau « fils » appartenant à un autre élément. Elle est accompagnée de l'émission de corpuscules.

Une **désexcitation** est la transition d'un état énergétiquement excité vers l'état fondamental. Lorsque des noyaux fils sont produits dans un état excité, ils retournent à l'état fondamental en émettant des rayons γ (radiations électromagnétiques les plus énergétiques, de longueur d'onde $\lambda < 10^{-10}$ m).

● Rayonnements constituant la radioactivité

Le tableau 2.1 résume l'essentiel à savoir. Des informations plus complètes sont données dans le tableau 4.2 pp. 98-99 du livre CG/SM.

Tableau 2.1
Rayonnements constituant la radioactivité.

Rayonnement	α	β^-	β^+	γ
Type d'émission	noyaux d'hélium ${}^4_2\text{He}$	électrons ${}^0_{-1}\text{e}^-$ + antineutrinos ${}^0_{0}\bar{\nu}$	positons ${}^0_{+1}\text{e}^+$ + neutrinos ${}^0_{0}\nu$	radiation électromagnétique de haute énergie
Schéma	${}^A_Z\text{X} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^{A-4}_{Z-2}\text{Y}$	${}^A_Z\text{X} \rightarrow {}^0_{-1}\text{e}^- + {}^A_{Z+1}\text{Y} + {}^0_{0}\bar{\nu}$	${}^A_Z\text{X} \rightarrow {}^0_{+1}\text{e}^+ + {}^A_{Z-1}\text{Y} + {}^0_{0}\nu$	${}^{A'}_{Z'}\text{Y}^* \rightarrow {}^{A'}_{Z'}\text{Y} + \gamma$

Remarque : La radioactivité de type β^+ n'est observée qu'avec les isotopes artificiels.

● *Évolution temporelle d'une désintégration radioactive*

Un déclin radioactif obéit à une cinétique d'ordre 1 : la vitesse de désintégration, $-\frac{dN}{dt}$, est à tout instant t proportionnelle au nombre d'atomes radioactifs N présents à cet instant.

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (2.1)$$

λ est la **constante de vitesse de désintégration**, et a la dimension : temps⁻¹. Elle ne dépend que de la nature des noyaux radioactifs et est indépendante de la température.

L'intégration de l'équation différentielle 2.1 entre l'instant initial $t = 0$ où $N = N_0$, et l'instant t où il reste N atomes radioactifs, conduit à :

$$\ln \frac{N_0}{N} = \lambda t \quad (2.2)$$

ou :

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.3)$$

La **période** T est le temps au bout duquel le nombre initial d'atomes radioactifs a été divisé par deux. La valeur de T est indépendante de N_0 .

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2.4)$$

● *Activité d'une source radioactive*

L'**activité** A d'une source radioactive (ou **radioactivité**) à un instant donné est égale à la vitesse de désintégration des noyaux radioactifs qui la constituent à cet instant :

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (2.5)$$

L'unité de A est le **becquerel** (Bq) ; 1 Bq = 1 désintégration par seconde.

2.3 MASSE ATOMIQUE ET MASSE MOLAIRE ATOMIQUE

• Masse isotopique et unité de masse atomique

En négligeant la masse des électrons, on peut assimiler la masse d'un atome à celle de son noyau. Cette dernière n'est pas strictement égale à la somme des masses des nucléons, mais lui est légèrement inférieure (cf. § 2.4). Cependant pour les applications courantes en chimie, on peut approximer la masse du noyau à la somme des masses des nucléons, l'erreur commise ne dépassant jamais 1 %.

L'**unité de masse atomique** u est adaptée à l'expression des masses à l'échelle élémentaire :

$$1 \text{ u} = 1/12 \text{ (masse d'un atome de } {}^{12}_6\text{C)} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Les masses de tous les atomes et particules élémentaires peuvent être exprimées avec cette unité, en divisant la valeur en kg par $1,66054 \cdot 10^{-27}$.

Pour le proton et le neutron, on constate que :

$$m_p \approx m_n \approx 1 \text{ u (à moins de 1 \% près)}$$

Un isotope ${}^A_Z\text{El}$ d'un élément El possède par conséquent une **masse isotopique** $m({}^A_Z\text{El})$ pratiquement égale à A (en u).

Exemple 2.5

$$m({}^{14}_7\text{N}) \approx 14 \text{ u} \text{ et } m({}^{15}_7\text{N}) \approx 15 \text{ u}.$$

• Mole et masse molaire : un changement d'échelle

- La **mole** est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 g de carbone 12 ; son symbole est « mol ».

Le nombre d'entités élémentaires présentes dans une mole est $6,022 \cdot 10^{23}$. Ce nombre est la valeur numérique de la **constante d'Avogadro** N_A :

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- Les définitions de l'unité de masse atomique et de la mole sont telles que la masse d'une mole de particules de masse égale à 1 u, comme une mole de protons ou une mole de neutrons, vaut :

$$6,022 \cdot 10^{23} \times 1,66054 \cdot 10^{-24} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- La **masse molaire isotopique** $M({}^A_Z\text{El})$ d'un isotope ${}^A_Z\text{El}$ donné vaut donc :

$$M({}^A_Z\text{El}) \approx A \times 1 = A \text{ en } \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exemple 2.6

$$M({}^{14}_7\text{N}) \approx 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } M({}^{15}_7\text{N}) \approx 15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- La **masse molaire atomique**¹ $M(\text{El})$ d'un élément El est la masse d'une mole d'atomes naturels de cet élément. On la calcule en effectuant la moyenne des masses molaires des isotopes naturels, pondérées par leur abondance isotopique.

Exemple 2.7

Pour l'azote, on peut évaluer M par le calcul suivant :

$$M(\text{N}) \approx 0,99634 \times 14 + 0,00366 \times 15 = 14,00366 \text{ g.mol}^{-1}$$

La valeur réelle, figurant dans la classification périodique est : $14,0067 \text{ g.mol}^{-1}$. L'écart avec le calcul n'est que de 0,02 %.

2.4 ÉNERGIE NUCLÉAIRE

- *Masse et énergie : relation d'Einstein*

Lors d'une transformation nucléaire (naturelle ou provoquée), la masse des produits est toujours un peu inférieure à la masse des réactifs. La perte de masse est notée Δm . Associé à cette **perte de masse**, se produit un dégagement d'énergie dont la valeur ΔE est donnée par la relation d'Einstein :

$$\Delta E = (\Delta m)c_0^2 \quad (2.6)$$

où c_0 est la célérité de la lumière dans le vide. La convention adoptée ici est de représenter Δm et ΔE par des grandeurs positives.

- *Énergie de cohésion d'un noyau*

La masse d'un noyau atomique est toujours un peu inférieure à la somme des masses de ses nucléons. La différence Δm entre la masse des nucléons et celle du noyau est appelée **défaut de masse**. La quantité d'énergie ΔE correspondante donnée par la relation 2.6 est l'énergie qui se dégagerait si le noyau se formait à partir des nucléons.

Un noyau est d'autant plus stable que cette quantité ΔE est grande. C'est pourquoi ΔE est appelée **énergie de cohésion** (ou **énergie de liaison**) du noyau. Pour comparer entre elles les stabilités des noyaux de divers éléments, on compare les énergies de cohésion rapportées à 1 nucléon, et exprimées en MeV/nucléon².

La **courbe d'Aston** donne l'énergie de cohésion par nucléon des noyaux atomiques en fonction de A . C'est une courbe en cloche qui montre que les noyaux les plus stables sont ceux de ⁵⁶Fe et de ⁵⁹Co, alors que les noyaux les plus légers sont nettement moins stables, ainsi que les plus lourds dont la stabilité diminue quand A croît (figure 2.1).

La courbe indique ainsi que la fission de noyaux lourds doit produire des noyaux plus légers donc plus cohésifs et plus stables. Il en est de même lors la fusion de noyaux légers en noyaux plus lourds. Dans les deux cas, les pertes de masse associées correspondent à un dégagement d'énergie.

1. Couramment appelée « masse molaire ».

2. $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $1 \text{ MeV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \times 10^6 = 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J}$

• Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire

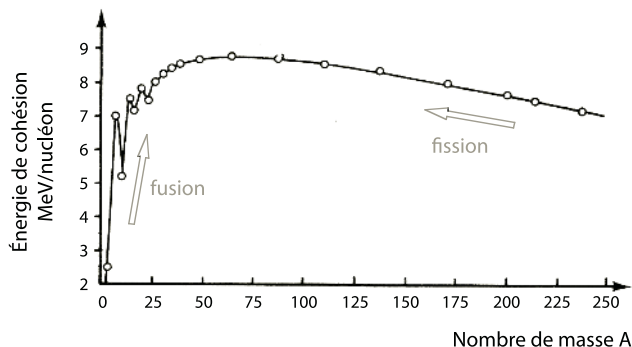


Figure 2.1
Courbe d'Aston : énergie de cohésion des noyaux (en MeV/nucléon) en fonction de A.

● Fission

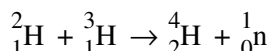
La **fission** est la fragmentation des noyaux lourds sous l'impact d'un bombardement de particules.

La fission de ^{235}U sous l'action d'un bombardement de neutrons, dans des conditions de contrôle du flux de neutrons émis, est mise à profit dans les centrales électriques nucléaires classiques. La réaction fournit environ 200 MeV par atome d'uranium fragmenté.

● Fusion

La **fusion**, ou union de noyaux légers fournit une énergie considérable. Ce phénomène est à l'origine de l'existence des étoiles.

Quant à la production d'énergie par fusion nucléaire pour les activités humaines, elle est encore au stade des études et s'appuie sur la fusion du deutérium et du tritium :



La difficulté réside dans les températures très élevées requises pour que l'agitation thermique permette de vaincre la répulsion des noyaux entre eux. Les réacteurs expérimentaux (**tokamaks**) sont des machines toriques dans lesquelles règne un champ magnétique intense de façon à confiner, sans parois matérielles qui ne résisteraient pas à la chaleur, l'hydrogène sous forme de plasma (gaz ionisé) à $\approx 10^8$ K. Le futur réacteur ITER, qui sera construit sur le site de Cadarache, permettra la poursuite de ces études.

ÉNONCÉS DES EXERCICES

La classification périodique doit être consultée quand cela s'avère nécessaire (cf. Annexe 3).

Données pour l'ensemble des exercices :

Masse de l'électron ou du positon : $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg

Masse du proton : $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27}$ kg

Masse du neutron : $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27}$ kg

Célérité de la lumière dans le vide : $c_0 = 2,998 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

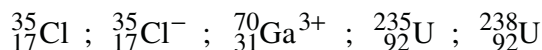
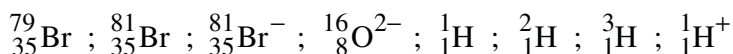
1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J

1 u = $1,66054 \cdot 10^{-27}$ kg

Durée d'une année : 365,26 jours

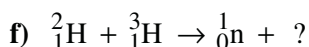
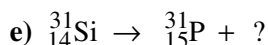
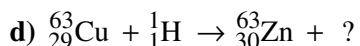
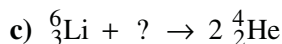
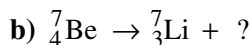
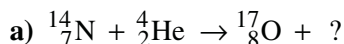
2.1* Constitution des atomes et des ions

Rappeler la signification du numéro atomique Z, et celle du nombre de masse A. Indiquer le nombre de protons, neutrons et électrons des atomes ou ions suivants :



2.2* Réactions nucléaires

Compléter les équations des réactions nucléaires suivantes en indiquant la nature des particules représentées par un point d'interrogation. Réfléchir dans chaque cas à la nature de la réaction nucléaire.

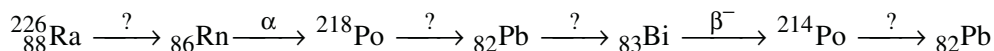


2.3* Familles radioactives naturelles

Une famille radioactive naturelle est une famille dont le père est l'isotope radioactif naturel d'un élément donné, et qui est constituée d'isotopes de divers éléments dérivant les uns des autres par filiation ; le dernier constituant est un isotope stable du plomb. Les trois familles naturelles connues sur Terre aujourd'hui sont celles de l'uranium 238, de l'uranium 235 et du thorium 232. Le radium 226 (${}^{226}_{88}\text{Ra}$) est le cinquième élément fils de la famille de l'uranium 238. Après une série de désintégrations successives de type α ou β^- , il donne finalement naissance au noyau stable de plomb ${}^{206}_{82}\text{Pb}$.

• Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire

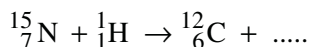
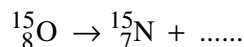
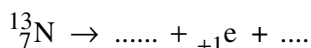
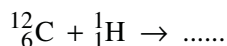
- a) Quel est le nombre des désintégrations de type α et β^- qui permettent de passer de ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ à ${}^{206}_{82}\text{Pb}$?
- b) Les six premières étapes sont représentées ci-dessous. Les compléter en indiquant les numéros atomiques, les nombres de masse et le type d'émission radioactive :



2.4* Nucléosynthèse

Les éléments de numéro atomique inférieur à 26 se forment à l'intérieur des étoiles. Les réactions de fusion nucléaire mises en jeu font partie d'un cycle complexe, dont quelques étapes sont données ci-dessous. Chaque étape dégage une quantité considérable d'énergie.

- a) Compléter les étapes suivantes du cycle :



- b) Quel est le résultat global de cette suite de réactions nucléaires ?

2.5*** Datations au carbone 14 et à l'uranium 238

Datation au carbone 14

- a) Expliquer en quelques lignes le principe de la datation au carbone 14.
- b) Écrire la réaction de désintégration radioactive de ${}^{14}\text{C}$, sachant qu'elle est de type β^- .
- c) Quel est l'âge d'un échantillon de charbon de bois trouvé dans une grotte préhistorique, dont l'activité vaut 232 dpm (désintégrations par minute) sachant qu'un échantillon de charbon de bois de même masse, fraîchement préparé, a une activité de 1500 dpm, et que la période de ${}^{14}\text{C}$ vaut 5730 années ?
- d) En admettant que la limite de détection correspond à un pourcentage résiduel de 1 % ${}^{14}\text{C}$, quel est l'âge le plus lointain qui peut être déterminé par cette méthode de datation ?

Datation à l'uranium 238

- a) Montrer comment la mesure du rapport ${}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}$ permet de dater des roches uranifères, sachant que l'uranium 238 est le père d'une famille radioactive aboutissant à ${}^{206}\text{Pb}$

(cf. exercice 2.3). La première étape de la chaîne de désintégrations successives, c'est-à-dire la désintégration de ${}_{92}^{238}\text{U}$, a une période beaucoup plus longue que les étapes suivantes : $T = 4,5 \cdot 10^9$ ans ; cela permet de négliger les étapes intermédiaires conduisant de ${}^{238}\text{U}$ à ${}^{206}\text{Pb}$, et les quantités des espèces intermédiaires.

Remarque

En cinétique, dans une succession de réactions, si une étape possède une constante de vitesse nettement plus faible que les autres, elle est appelée « déterminante » ; ici, il s'agit de la première étape. Il s'établit alors un **état stationnaire**, appelé dans notre cas « équilibre radioactif » (cf. exercice 2.9). Dans le traitement cinétique du problème, on peut négliger les quantités des espèces intermédiaires qui sont très faibles et restent constantes.

- b) En déduire l'âge d'un filon uranifère pour lequel ${}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U} = 0,75$ (supposer qu'il n'y avait pas de plomb 206 à l'origine dans le minerai).

2.6* Un traceur utilisé en tomographie par émission de positons : ${}^{18}\text{F}$

La tomographie par émission de positons (TEP) est une méthode d'imagerie médicale fonctionnelle mettant à profit l'annihilation des positons émis par un traceur radioactif qui se fixe dans l'organe cible. L'annihilation est due à la collision avec un électron du milieu ; elle se produit à une distance très proche du traceur (moins de 1 mm), et est accompagnée de l'émission de deux photons dont l'observation par une caméra adaptée permet de repérer les lieux de concentration du traceur dans l'organe.

Un des principaux traceurs utilisés est le ${}^{18}\text{F}$ fluorodeoxyglucose (${}^{18}\text{FDG}$), injecté au patient par voie intraveineuse. Ce traceur se fixe dans les tissus consommant des sucres, comme les tumeurs cancéreuses ou le cerveau, par exemple.

- a) ${}^{18}\text{F}$ est produit par bombardement de ${}^{18}\text{O}$ avec des protons. Écrire la réaction correspondante. Écrire ensuite la désintégration de ${}^{18}\text{F}$ avec émission de positons, puis le processus d'annihilation.
- b) Sachant ${}^{18}\text{F}$ se désintègre à 90 % en 366 min, en calculer la période et conclure.

2.7** Tritium et environnement : présence dans les eaux naturelles

Le tritium se trouve majoritairement sous forme d'eau tritiée (${}^3\text{H}_2\text{O}$) dans le milieu naturel, comme dans les espèces vivantes. Naturellement produit par action des rayons cosmiques sur l'azote, l'oxygène et l'argon de l'air, il s'intègre dans le cycle normal de l'eau.

En cas de contamination nucléaire (explosions, émissions venant de réacteurs nucléaires, rejets par les usines de retraitement), la teneur en tritium dans l'eau augmente. La surveillance de l'environnement inclut le contrôle de la teneur en tritium dans les eaux naturelles.

- a) Écrire la réaction nucléaire de désintégration du tritium sachant qu'il s'agit d'un émetteur β^- . À quoi se résume cette transformation ?
- b) Une analyse a montré qu'un échantillon d'eau de rivière contient un atome de tritium par 10^{19} atomes d'hydrogène ordinaire. La période du tritium est de 12,3 ans. Que sera devenue

• Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire

la proportion de tritium 50 et 100 ans après le prélèvement de l'échantillon, en supposant que lors du stockage, le tritium ne peut pas être régénéré ?

- c) En cas de contamination, au bout de combien de temps l'activité du tritium n'est-elle plus que le millième de son activité initiale ?

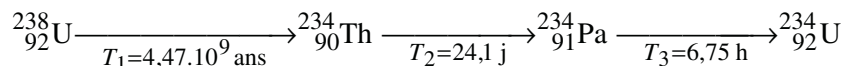
2.8** Radioactivité d'un échantillon

Un échantillon radioactif est constitué des isotopes artificiels 85 et 90 du strontium ($Z = 38$).

- a) Préciser les nombres de protons, neutrons et électrons que contiennent les atomes de ces isotopes.
- b) Sachant que l'échantillon contient une mole de l'isotope 85 (période : 64 j) et une mole de l'isotope 90 (période : 28,5 ans), calculer le temps au bout duquel les activités des deux isotopes sont égales, ainsi que l'activité massique de l'échantillon à ce moment-là.

2.9*** Équilibre radioactif et activité de l'uranium 238

Les trois premières étapes successives de la désintégration naturelle de l'uranium 238 sont :



- a) Expliciter chaque étape.
- b) Supposons une quantité initiale d'une mole de ${}^{238}\text{U}$. L'équilibre radioactif, ou « équilibre séculaire », est atteint au bout de deux millions d'années. Les quantités de thorium et de protactinium demeurent alors constantes. Calculer combien d'atomes de ${}^{234}\text{Th}$ et de ${}^{234}\text{Pa}$ sont présents à ce moment.
- c) Calculer l'activité massique de ${}^{238}\text{U}$ en $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$, et conclure.

2.10** Énergie de cohésion du noyau d'hélium

- a) Qu'est-ce que l'unité de masse atomique u ?
- b) Convertir les masses du proton et du neutron en u .
- c) En déduire la somme des masses des nucléons de l'hélium ${}^4_2\text{He}$, exprimée en u .
- d) Sachant que la masse d'une particule α vaut 4,0015 u , calculer l'énergie de cohésion du noyau d'hélium en $\text{MeV}/\text{nucléon}$.

2.11*** Énergie libérée par la fission de l'uranium 235

Lorsque l'uranium 235 (${}^{235}_{92}\text{U}$) subit un bombardement neutronique, un des processus de fission sous l'impact d'un neutron fournit de l'yttrium 95 (${}^{95}_{39}\text{Y}$) et de l'iode 139 (${}^{139}_{53}\text{I}$).

- a) Écrire la réaction en la complétant, et commenter.
- b) Calculer l'énergie libérée par la fission d'un atome d'uranium 235 (en MeV), puis l'énergie dégagée par g de ${}^{235}_{92}\text{U}$ fragmenté (en J).

- c) Dans ce dernier cas, quelle serait la masse d'eau que cette énergie, récupérée à 100 % sous forme de chaleur, permettrait d'élever de 0 à 100 °C sous 1 bar ?

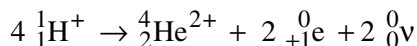
Données complémentaires.

$$m({}_{92}^{235}\text{U}) = 235,044 \text{ u}; m({}_{39}^{95}\text{Y}) = 94,915 \text{ u}; m({}_{53}^{139}\text{I}) = 138,910 \text{ u}.$$

Valeur moyenne de la capacité calorifique de l'eau entre 0 et 100 °C, à pression constante : $c_p = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

2.12** Énergie libérée par une fusion nucléaire

La fusion de quatre noyaux d'hydrogène en un noyau d'hélium est le bilan d'un des cycles de réactions se produisant dans le Soleil (*cf.* exercice 2.4) :



Calculer l'énergie libérée (en J) par la fusion d'1 g d'hydrogène.

Données complémentaires

Masses des noyaux : $m({}_1^1\text{H}) = 1,0073 \text{ u}$ $m({}_2^4\text{He}) = 4,001506 \text{ u}$

DU MAL À DÉMARRER ?

2.2 Revoir les symboles des particules élémentaires.

2.3 Se reporter aux schémas généraux des désintégrations (tableau 2.1).

2.5 Revoir le principe de datation au ^{14}C . Utiliser les formules associées à l'évolution temporelle d'une désintégration radioactive.

2.6 b) Établir la relation entre T , N_0/N et t .

2.7 b) Raisonner avec les teneurs en %, comme on le fait avec les nombres d'atomes.

2.8 b) Partir de l'expression de l'activité.

2.9 b) Écrire que le nombre d'atomes de ^{234}Th (par exemple) est constant, puis dériver par rapport au temps. La dérivée est la vitesse d'accumulation de ^{234}Th , qui est nulle. Or la vitesse d'accumulation de ^{234}Th est la différence entre sa vitesse de formation et sa vitesse de disparition.

2.10, 2.11 et 2.12 Bien connaître la conversion kg/u. Utiliser la relation d'Einstein entre masse et énergie. Attention aux unités.

Corrigés des exercices

2.1* Constitution des atomes et des ions

Définitions de A et Z : revoir le cours.

<i>Isotope</i>	<i>Nombre de protons</i>	<i>Nombre de neutrons</i>	<i>Nombre d'électrons</i>
${}_{35}^{79}\text{Br}$	35	44	35
${}_{35}^{81}\text{Br}$	35	46	35
${}_{35}^{81}\text{Br}^-$	35	46	36
${}_{8}^{16}\text{O}^{2-}$	8	8	10
${}_{1}^1\text{H}$	1	0	1
${}_{1}^2\text{H}$	1	1	1
${}_{1}^3\text{H}$	1	2	1
${}_{1}^1\text{H}^+$	1	0	0
${}_{17}^{35}\text{Cl}$	17	18	17
${}_{17}^{35}\text{Cl}^-$	17	18	18
${}_{31}^{70}\text{Ga}^{3+}$	31	39	28
${}_{92}^{235}\text{U}$	92	143	92
${}_{92}^{238}\text{U}$	92	146	92

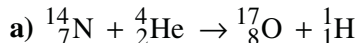
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.1

- Les définitions de Z , A et la constitution d'un ion.

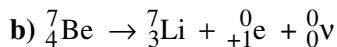
2.2* Réactions nucléaires

Les particules manquantes sont telles que, de part et d'autre de la flèche :

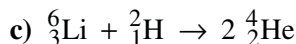
- les sommes des nombres de masse soient égales ;
- les sommes des numéros atomiques et/ou des nombres de charge soient égales.



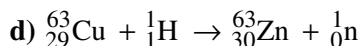
Désintégration de l'azote par bombardement α , avec émission de protons ; ces derniers peuvent aussi être écrits ${}^1_1\text{p}$.



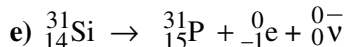
Désintégration spontanée du béryllium 7 avec émission de positons. La nature de l'émission indique que ${}^7_4\text{Be}$ est un isotope artificiel.



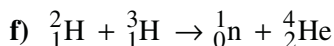
Fission du lithium 6 par bombardement avec des noyaux de deutérium, appelés aussi deutérons.



Désintégration du cuivre 63 par bombardement avec des protons, et émission de neutrons.



Désintégration spontanée du silicium 31 avec émission β^- .



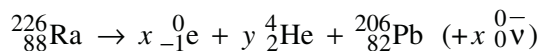
Fusion du deutérium et du tritium, objet d'expérimentations pour la production d'énergie sur Terre.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.2

- Le principe d'équilibrage des réactions nucléaires.
- Le symbole des particules : proton, neutron, électron, positon, deutéron, particule α .

2.3* Familles radioactives naturelles

a) Si, lors du passage de ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ à ${}^{206}_{82}\text{Pb}$, il se produit x émissions β^- et y émissions α , on peut écrire :



On a donc :

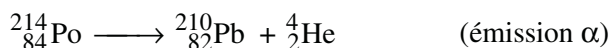
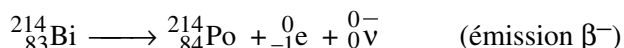
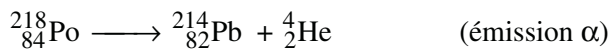
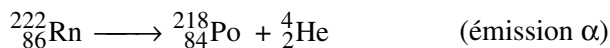
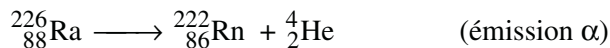
$$226 = x \times 0 + y \times 4 + 206 \quad \text{soit } y = 5$$

$$88 = x \times (-1) + y \times 2 + 82 \quad \text{soit } x = 2y - 6 = 4$$

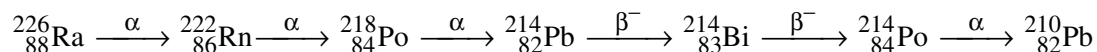
Lors du passage de ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ à ${}^{206}_{82}\text{Pb}$, il se produit 4 émissions β^- et 5 émissions α .

• Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire

b) Les étapes successives sont :



Notons que ${}^{210}\text{Pb}$ n'est pas un isotope stable et que les désintégrations se poursuivent après la dernière étape écrite ci-dessus jusqu'à l'obtention de ${}^{206}\text{Pb}$, stable. En résumé :

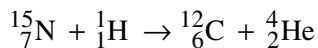
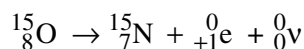
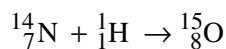
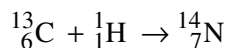
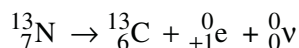
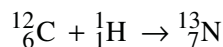


Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.3

- Les trois familles radioactives naturelles.
- Les filiations dues aux désintégrations successives qui, lorsqu'elles sont naturelles, ont lieu avec, soit émission α , soit émission β^- .

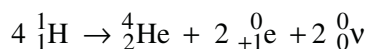
2.4* Nucléosynthèse

a) Étapes successives :



Remarque : ces étapes successives sont totalement différentes de celles qui sont observées lors d'une radioactivité naturelle (cf. exercice 1.3).

b) Réaction globale :



Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.4

- L'existence de la nucléosynthèse au sein des étoiles.
- La totale distinction entre les processus de la nucléosynthèse, qui incluent fusions avec ^1_1H , désintégrations β^+ , etc., et les processus de la radioactivité naturelle sur Terre (exercice 2.3).

2.5* Datations au carbone 14 et à l'uranium 238**

Datation au carbone 14

a) Le carbone 14, produit dans l'atmosphère par l'action des rayons cosmiques sur des noyaux d'azote, est fixé par les organismes végétaux et animaux où il est en état stationnaire (teneur constante) tant que ces derniers vivent. Après leur mort, ^{14}C n'est plus assimilé. La mesure de la teneur en ^{14}C , qui décroît dans le temps par désintégration radioactive, permet de dater la mort.

b) Désintégration de ^{14}C (type β^-) : $^{14}_6\text{C} \longrightarrow ^{14}_7\text{N} + ^0_{-1}\text{e} + ^0_0\bar{\nu}$

c) Le charbon de bois est supposé être du carbone pur.

Soit A_0 l'activité de l'échantillon fraîchement préparé contenant N_0 atomes de ^{14}C , et A celle de l'échantillon à dater, de même masse, contenant N atomes de ^{14}C . Selon la relation 2.5 :

$$A_0 = \lambda N_0$$

$$A = \lambda N$$

Donc :

$$\ln \frac{A_0}{A} = \ln \frac{N_0}{N} = \frac{t}{T} \times \ln 2 \quad (\text{en combinant les relations 2.2 et 2.4})$$

L'âge de l'objet à dater est donné par :

$$t = T \times \frac{\ln(A_0/A)}{\ln 2}$$

Application numérique : $T = 5730$ ans ; $A_0 = 1500$ dpm ; $A = 232$ dpm

$$t = 5730 \times \frac{\ln(1500/232)}{\ln 2} = 15430 \text{ ans}$$

Une telle précision est excessive pour cette méthode. On donnera :

$$t \approx 15400 \text{ ans}$$

d) Si la limite de détection correspond à : $N/N_0 = 1/100$, $N_0/N = 100$.

La valeur de t correspondante est :

$$t = T \times \frac{\ln(N_0/N)}{\ln 2} \quad \text{soit : } t = 5730 \times \frac{\ln 100}{\ln 2} = 38070 \text{ ans}$$

• Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire

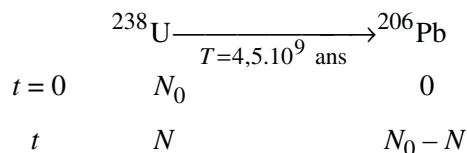
Avec une limite de détection de 1 %, la datation la plus éloignée avec ^{14}C est :

$$t \approx 38000 \text{ ans}$$

Pour des datations au-delà, il faudra utiliser des isotopes naturels de période plus longue que celle de ^{14}C , comme ^{230}Th (75 000 ans) ou ^{234}U (248 000 ans).

Datation à l'uranium 238

a) Dans ce cas, la désintégration du traceur, $^{238}_{92}\text{U}$, est suivie d'une succession de réactions avant d'aboutir à l'isotope stable $^{206}_{82}\text{Pb}$. La première étape, celle de la désintégration de $^{238}_{92}\text{U}$, ayant une période beaucoup plus longue que les suivantes, on ne tient pas compte des étapes intermédiaires, et on néglige les quantités des espèces intermédiaires :



En combinant les relations 2.2 et 2.4, on aboutit à :

$$\ln \frac{N_0}{N} = \frac{t}{T} \times \ln 2$$

En appelant R le rapport $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, on a :

$$R = \frac{N_0 - N}{N} = \frac{N_0}{N} - 1, \quad \text{d'où : } \frac{N_0}{N} = R + 1$$

Par conséquent : $\ln(R + 1) = \frac{t}{T} \times \ln 2$

$$t = T \times \frac{\ln(R + 1)}{\ln 2}$$

b) Application numérique : $T = 4,5 \cdot 10^9 \text{ ans}$; $R = 0,75$

L'âge du filon est donc : $t = 4,5 \cdot 10^9 \times \frac{\ln(0,75 + 1)}{\ln 2}$ soit : $t = 3,63 \cdot 10^9 \text{ ans}$

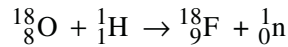
(à comparer à l'âge de la Terre qui est environ 5 milliards d'années, soit $5 \cdot 10^9 \text{ ans}$).

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.5

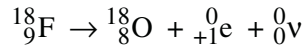
- Pour effectuer une datation, il faut pouvoir utiliser le déclin radioactif d'un isotope dont la période est du même ordre de grandeur que la durée que l'on veut mesurer.
- Les analyses cinétiques des processus de désintégration de ^{14}C (une étape ; formation d'azote volatil non détectable), et de ^{238}U (succession d'étapes dont la première, de période très longue, est déterminante ; produit final détectable).

2.6* Un traceur utilisé en tomographie par émission de positons : ^{18}F

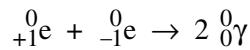
a) Sachant que le numéro atomique du fluor est 9, la réaction de production de ^{18}F est :



Sa désintégration avec émission d'un positon est :



En symbolisant le photon par ${}^0_0\gamma$, l'annihilation d'un positon par collision avec un électron du milieu s'écrit :



b) En éliminant λ entre les relations 2.2 et 2.4, on obtient :

$$T = t \times \frac{\ln 2}{\ln(N_0/N)}$$

où N_0/N représente l'inverse de la fraction restante d'espèce radioactive au temps t considéré.

Application numérique : à $t = 366$ min, ^{18}F est désintégré à 90 % ; il en reste 10 %, donc $N_0/N = 10$.

$$T = 366 \times \frac{\ln 2}{\ln 10} = 110,2 \quad \boxed{T \approx 110 \text{ min}}$$

Conclusion : ^{18}F a une période courte (inférieure à 2 heures), ce qui permet son élimination rapide. Ce paramètre est important pour tous les traceurs utilisés dans les applications médicales, de façon à ce que les patients ne subissent pas de dommages.

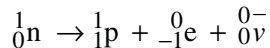
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.6

- Dans ses grandes lignes, le principe de la tomographie à émission de positons.
- Le lien entre période radioactive et avancement d'une désintégration.

2.7** Tritium et environnement : présence dans les eaux naturelles



Cette transformation se résume à la transformation d'un neutron en proton, selon :



b) Le tritium est à l'état de traces ; au moment du prélèvement, sa teneur (en %) par rapport à l'hydrogène ordinaire est :

$$p_0 = \frac{1 \times 100}{10^{19}} = 10^{-17} \%$$

ce qui correspond à une quantité initiale de N_0 atomes.

• **Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire**

À un instant t lors du stockage, la quantité N d'atomes restants est déduite des relations 2.3 et 2.4 :

$$N = N_0 e^{-\lambda t} = N_0 e^{-\frac{t}{T} \ln 2}$$

La proportion p de tritium restant correspondante s'écrit donc :

$$p = p_0 e^{-\frac{t}{T} \ln 2}$$

Application numérique : $T = 12,3$ ans ; $p_0 = 10^{-17}$ %

- $t = 50$ ans, $p = 6,0 \cdot 10^{-19}$ %
- $t = 100$ ans, $p = 3,6 \cdot 10^{-20}$ %

c) L'activité à un instant t est la vitesse de désintégration : $A = \lambda N$ (relation 2.5). La proportionnalité entre A et N permet d'écrire :

$$\frac{A}{A_0} = \frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t} = e^{-\frac{t}{T} \ln 2}$$

D'où :

$$t = -\frac{T}{\ln 2} \times \ln \frac{A}{A_0}$$

Application numérique : $T = 12,3$ ans ; $A/A_0 = 1/1000 = 10^{-3}$

$$t = -\frac{12,3}{\ln 2} \times \ln 10^{-3} \quad \text{soit : } T = 122,6 \text{ ans}$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.7

- L'utilité du tritium dans la surveillance de l'environnement.
- L'évolution de l'activité d'un isotope radioactif en fonction du temps.

2.8 Radioactivité d'un échantillon**

a) Isotope 1 : ${}_{38}^{85}\text{Sr}$; 38 protons, 47 neutrons, 38 électrons

Isotope 2 : ${}_{38}^{90}\text{Sr}$; 38 protons, 52 neutrons, 38 électrons

b) À quel moment $A({}_{38}^{85}\text{Sr}) = A({}_{38}^{90}\text{Sr})$?

Lorsque les deux isotopes, de constante de désintégration λ_1 et λ_2 , ont des activités égales, leurs nombres d'atomes respectifs N_1 et N_2 sont tels que :

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$$

Les quantités initiales sont égales, soit : N_0 . On a donc :

$$\lambda_1 N_0 e^{-\lambda_1 t} = \lambda_2 N_0 e^{-\lambda_2 t}$$

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}$$

Les activités sont donc égales lorsque :

$$t = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

Sachant que : $\lambda_1 = \ln 2 / T_1$ et $\lambda_2 = \ln 2 / T_2$, on obtient :

$$t = \frac{1}{\frac{\ln 2}{T_1} - \frac{\ln 2}{T_2}} \times \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Application numérique : $T_1 = 64 \text{ j}$; $T_2 = 28,5 \text{ ans} = (28,5 \times 365,26) \text{ j}$

$$t = \frac{1}{\frac{\ln 2}{64} - \frac{\ln 2}{28,5 \times 365,26}} \times \ln \frac{28,5 \times 365,26}{64} \quad \text{soit : } \boxed{t = 473 \text{ j}}$$

Activité massique de l'échantillon lorsque $A(^{85}_{38}\text{Sr}) = A(^{90}_{38}\text{Sr})$

En négligeant la perte de masse associée aux désintégrations radioactives, on peut estimer que la masse de l'échantillon reste égale à sa masse initiale, soit : $m = 85 + 90 = 175 \text{ g}$

L'activité totale est :

$$A = \lambda_1 N_1 + \lambda_2 N_2 = 2 \lambda_1 N_1 = 2 \lambda_1 N_0 e^{-\lambda_1 t} = 2 \times \frac{\ln 2}{T_1} \times N_0 \times e^{-\frac{t}{T_1} \ln 2}$$

Application numérique : pour exprimer l'activité en Bq (désintégrations par seconde), il faut exprimer T_1 en s dans le facteur préexponentiel : $T_1 = (64 \times 24 \times 3600) \text{ s}$.

En revanche, dans l'exponentielle, t et T_1 doivent avoir la même unité ; $T_1 = 64 \text{ j}$; $t = 473 \text{ j}$; $N_0 = 6,022 \cdot 10^{23}$ atomes.

$$A = 2 \times \frac{\ln 2}{64 \times 24 \times 3600} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times e^{-\frac{473}{64} \times \ln 2} = 9 \cdot 10^{14} \text{ Bq}$$

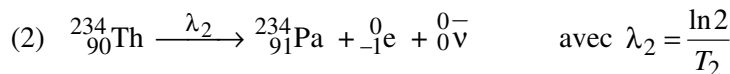
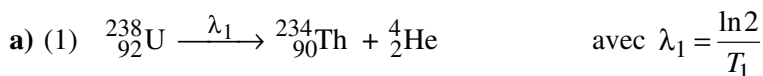
L'activité massique de l'échantillon vaut $A / m = 5,1 \cdot 10^{12} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$, soit : $\boxed{\approx 5 \text{ TBq} \cdot \text{g}^{-1}}$

Rappel : Le préfixe tera (T) signifie 10^{12} .

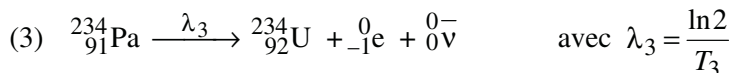
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.8

- Le principe du calcul de l'activité d'un échantillon radioactif et l'attention qu'il faut porter aux unités.

2.9*** Équilibre radioactif et activité de l'uranium 238



• **Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire**



Remarquons que : $T_1 \gg T_2 > T_3$; cela implique : $\lambda_1 \ll \lambda_2 < \lambda_3$

b) Appelons N_1, N_2 et N_3 respectivement, le nombre d'atomes de ${}^{238}\text{U}$, ${}^{234}\text{Th}$ et ${}^{234}\text{Pa}$ présents à un instant donné.

Lorsque l'« équilibre radioactif » est atteint, c'est en réalité un **état stationnaire** qui est atteint. En effet, la constance du nombre d'atomes de thorium : $N_2 = \text{constante}$, signifie que :

$$\frac{dN_2}{dt} = 0$$

Or $\frac{dN_2}{dt}$ est la vitesse d'accumulation des atomes de ${}^{234}\text{Th}$. Cette vitesse est la différence entre la vitesse de production des atomes ${}^{234}\text{Th}$ selon l'étape 1, soit A_1 (activité de ${}^{238}\text{U}$) et la vitesse de désintégration de ces atomes selon l'étape 2, soit A_2 (activité de ${}^{234}\text{Th}$). Nous avons donc :

$$A_1 - A_2 = 0 \quad \text{soit, d'après la formule 2.5 :} \quad \boxed{\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2} \quad (2.7)$$

Soit $(N_1)_0 = 6,022 \cdot 10^{23}$ atomes (1 mol) la quantité initiale de ${}^{238}\text{U}$. Compte tenu de la vitesse très lente de désintégration de ${}^{238}\text{U}$, au bout de $t = 2 \cdot 10^6$ ans :

$$\frac{N_1}{(N_1)_0} = e^{-\frac{t}{T_1} \times \ln 2} = e^{-\frac{2 \cdot 10^6}{4,47 \cdot 10^9} \times \ln 2} = 0,9997$$

$$N_1 \approx (N_1)_0$$

En reportant dans la relation 2.7 :

$$N_2 = (N_1)_0 \times \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = (N_1)_0 \times \frac{T_2}{T_1}$$

Un raisonnement analogue conduit à formuler le nombre d'atomes de protactinium par :

$$N_3 = N_2 \times \frac{\lambda_2}{\lambda_3} = N_2 \times \frac{T_3}{T_2}$$

Application numérique :

$(N_1)_0 = 6,022 \cdot 10^{23}$ atomes ; $T_1 = 4,47 \cdot 10^9$ ans ; $T_2 = 24,1$ j ; $T_3 = 6,75$ h

$$N_2 = 6,022 \cdot 10^{23} \times \frac{24,1}{4,47 \cdot 10^9 \times 365,26} \quad \text{soit :} \quad \boxed{N_2 = 8,89 \cdot 10^{12} \text{ atomes}}$$

$$N_3 = 8,89 \cdot 10^{12} \times \frac{6,75}{24,1 \times 24} \quad \text{soit :} \quad \boxed{N_3 = 1,04 \cdot 10^{11} \text{ atomes}}$$

On constate que : $N_2 \ll N_1$; $N_3 \ll N_1$.

c) Remarquons qu'en raison de l'équilibre radioactif, l'activité de ^{238}U est égale à celle de chacun de ses descendants :

$$A_1 = \lambda_1 N_1 = \frac{\ln 2}{T_1} \times (N_1)_0$$

$$A_1 = \frac{\ln 2 \times 6,022 \cdot 10^{23}}{4,47 \cdot 10^9 \times 365,26 \times 24 \times 3600} = 2,96 \cdot 10^6 \text{ Bq}$$

En considérant que $M(^{238}\text{U}) = 238 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, le calcul de l'activité massique s'obtient en calculant le rapport $A_1 / M(^{238}\text{U})$. On obtient :

$$\text{Activité massique de } ^{238}\text{U} = 12,4 \text{ kBq} \cdot \text{g}^{-1} \text{ (soit } 12,4 \text{ MBq} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

Conclusion : Compte tenu de la valeur de T_1 , et de la décroissance infime de N_1 à l'échelle humaine, la radioactivité de ^{238}U , et donc celle des constituants de sa famille, reste constante à notre échelle de temps.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.9

- L'analyse cinétique d'un état stationnaire.
- Compte tenu du fait que la période de ^{238}U est très grande (voisine de l'âge de notre planète), sa quantité et celle de ses descendants paraissent figées à notre échelle de temps. D'où l'expression « équilibre radioactif » pour désigner cet état stationnaire, où les activités de tous les constituants sont égales entre elles.

2.10** Énergie de cohésion du noyau d'hélium

a) Voir cours.

b) Sachant que $1 \text{ u} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$:

$$m_p = \frac{1,6726 \cdot 10^{-27}}{1,66054 \cdot 10^{-27}} = 1,0073 \text{ u} \qquad m_n = \frac{1,6749 \cdot 10^{-27}}{1,66054 \cdot 10^{-27}} = 1,0087 \text{ u}$$

c) Le noyau d'hélium ^4_2He contient 4 nucléons : $2p + 2n$.

La somme des masses des nucléons vaut :

$$(2 \times 1,0073) + (2 \times 1,0087) = \boxed{4,032 \text{ u}}$$

d) Une particule α est un noyau ^4_2He . Sa masse vaut 4,0015 u.

Défaut de masse du noyau d'hélium : $\Delta m = 4,032 - 4,0015 = 0,0305 \text{ u}$

L'énergie de cohésion, donnée par la relation 2.6, est :

$$\Delta E = (\Delta m) c_0^2$$

Dans cette relation, Δm est en kg et ΔE est obtenu en J. Pour l'obtenir en eV, il faut diviser la valeur en J par $1,602 \cdot 10^{-19}$. Pour rapporter ΔE à un nucléon, il faut ensuite diviser le résultat obtenu par 4.

• Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire

Calcul :

$$\Delta E \text{ (eV/nucléon)} = \frac{0,0305 \times 1,66054 \cdot 10^{-27} \times (2,998 \cdot 10^8)^2}{1,602 \cdot 10^{-19} \times 4}$$

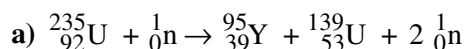
soit :

$$\boxed{\Delta E = 7,1 \text{ MeV/nucléon}}$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.10

- Le calcul de l'énergie de cohésion d'un noyau.

2.11* Énergie libérée par la fission de l'uranium 235**



La réaction absorbe un neutron, mais en libère deux. Il s'agit d'une réaction en chaîne ramifiée qui conduit à une explosion.

S'il existe un dispositif susceptible d'absorber un des deux neutrons libérés, la réaction est en chaîne droite : un neutron absorbé, un neutron libéré, pas de neutron en excès et donc pas de possibilité de ramifications. C'est en contrôlant ainsi la fission de l'uranium 235 qu'elle peut être utilisée dans les centrales nucléaires.

b) Énergie libérée par la fission d'un atome d'uranium 235

La perte de masse est :

$$\Delta m = m({}_{92}^{235}\text{U}) + m_n - m({}_{39}^{95}\text{Y}) - m({}_{53}^{139}\text{I}) - 2 m_n$$

La masse m_n du neutron est une constante fondamentale (cf. données précédant les énoncés) :

$$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} / 1,66054 \cdot 10^{-27} = 1,0087 \text{ u}$$

Donc : $\Delta m = 235,044 - 94,915 - 138,910 - 1,0087 = 0,2103 \text{ u}$

L'énergie dégagée est: $\Delta E = (\Delta m) c_0^2$ (relation 2.6)

Dans cette relation, Δm est en kg et ΔE en J.

$$\Delta E = 0,2103 \times 1,66054 \cdot 10^{-27} \times (2,998 \cdot 10^8)^2 = 3,14 \cdot 10^{-11} \text{ J}$$

soit : $\Delta E = 3,14 \cdot 10^{-11} / 1,602 \cdot 10^{-19} = 1,96 \cdot 10^8 \text{ eV}$

$$\boxed{\Delta E = 196 \text{ MeV}}$$

Énergie dégagée par g de ${}_{92}^{235}\text{U}$ fragmenté

La masse d'un atome d'uranium 235 est : $(235,044 \times 1,66054 \cdot 10^{-24}) \text{ g}$

L'énergie dégagée par g de ${}_{92}^{235}\text{U}$ fragmenté est :

$$\Delta E = \frac{3,14 \cdot 10^{-11}}{235,044 \times 1,66054 \cdot 10^{-24}}$$

soit : $\boxed{\Delta E = 8,045 \cdot 10^{10} \text{ J/g de } {}_{92}^{235}\text{U}}$

c) 100 % de l'énergie dégagée étant récupérée sous forme de chaleur, la quantité de chaleur Q servant à élever la température de l'eau est : $Q = 8,045 \cdot 10^{10}$ J.

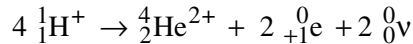
Si m_{eau} désigne la masse d'eau dont la température est élevée de $\Delta\theta = 100$ K,

$$Q = m_{\text{eau}} \times c_p \times \Delta\theta$$

$$m_{\text{eau}} = \frac{Q}{c_p \times \Delta\theta} = \frac{8,045 \cdot 10^{10}}{4,18 \times 100} = 1,925 \cdot 10^8 \text{ g} \quad \boxed{m_{\text{eau}} = 192,5 \text{ tonnes}}$$

2.12** Énergie libérée par une fusion nucléaire

Comme précédemment, l'énergie dégagée ΔE se calcule à partir de la perte de masse Δm , selon : $\Delta E = (\Delta m) c_0^2$



Le neutrino ($\text{}^0_0\nu$) ayant une masse totalement négligeable par rapport aux noyaux atomiques et aux positons :

$$\Delta m = 4 m(\text{}^1_1\text{H}^+) - m(\text{}^4_2\text{He}^{2+}) - 2 m_e$$

Le calcul de Δm en kg donne :

$$\Delta m = [(4 \times 1,0073) - 4,001506] \times 1,66054 \cdot 10^{-27} - 2 \times 9,11 \cdot 10^{-31} = 4,4165 \cdot 10^{-29} \text{ kg}$$

$$\Delta E = 4,4165 \cdot 10^{-29} \times (2,998 \cdot 10^8)^2 = 3,9696 \cdot 10^{-12} \text{ J}$$

La masse d'hydrogène ayant fusionné est : $(4 \times 1,0073 \times 1,66054 \cdot 10^{-24})$ g

L'énergie dégagée par g d'hydrogène est :

$$\Delta E = \frac{3,9696 \cdot 10^{-12}}{4 \times 1,0073 \times 1,66054 \cdot 10^{-24}} \quad \text{soit : } \boxed{\Delta E = 5,93 \cdot 10^{11} \text{ J/g de } ^1\text{H}}$$

(énergie un peu plus de 7 fois supérieure à celle fournie par la fission de 1g de ^{235}U)

Ce qu'il faut retenir des exercices 2.11 et 2.12

- Le calcul de l'énergie dégagée par une réaction nucléaire.
- L'ordre de grandeur de l'énergie nucléaire, en particulier de celle de la fission de l'uranium 235 (≈ 200 MeV par réaction de fission).

RAPPELS DE COURS

La liaison covalente est une liaison forte (énergie > 100 kJ.mol⁻¹) et dirigée. Elle assure la cohésion des molécules (*ex.* : gaz ammoniac NH₃), des macromolécules (*ex.* : protéines) et des cristaux covalents (*ex.* : quartz SiO₂ ; diamant C).

3.1 LA LIAISON COVALENTE ET SES MODÈLES

- *Origine*

Une **liaison covalente** entre deux atomes A et B se forme lorsque l'approche mutuelle des deux atomes permet le recouvrement des nuages électroniques respectifs des électrons de valence et l'appariement des spins.

- *Modèle de Lewis*

Lewis fut le premier à proposer en 1916 qu'une liaison covalente résulte d'un partage d'électrons : deux, si la liaison est simple ; quatre ou six, respectivement, s'il s'agit d'une double ou d'une triple liaison.

Une liaison de covalence simple peut aussi résulter du don d'un doublet entier par un donneur (porteur d'au moins un doublet libre) à un accepteur comportant une lacune électronique. Il s'agit alors d'une **liaison de covalence dative** ou **liaison de coordination** (*cf.* exercices 3.6 et 3.8).

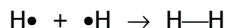
Les schémas de Lewis servent à représenter la formation des liaisons, ou à visualiser la répartition des électrons de valence des atomes au sein des molécules neutres ou des ions. Le plus souvent, les doublets (ou paires) d'électrons sont représentés par des tirets et les électrons célibataires par des points. On distingue les « **doublets (ou paires) liants** », et les « **doublets (ou paires) non liants** » aussi qualifiés de « libres ».

Dans de nombreux cas, mais toujours, les liaisons s'établissent de telle sorte que les atomes (sauf H) s'entourent de quatre doublets, soit huit électrons, acquérant ainsi la configuration électronique $ns^2 np^6$ d'un gaz noble et la stabilité en résultant (**règle de l'octet**).

La méthode pour obtenir la **représentation de Lewis** d'une molécule ou d'un ion, éventuellement enrichie des charges formelles, est décrite dans le livre *CG/SM*, pp. 130 à 133.

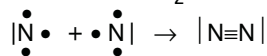
Exemple 3.1

Formation de la simple liaison au sein du dihydrogène H₂.

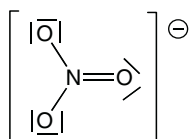


Exemple 3.2

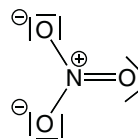
Formation de la triple liaison au sein du diazote N_2 .

**Exemple 3.3**

Représentation de l'ion nitrate NO_3^- .



ou, avec les charges formelles :



- **Énergie du système constitué de deux atomes**

La courbe représentant la variation de l'énergie d'interaction entre deux atomes A et B en fonction de la distance internucléaire d est donnée sur la figure 3.1.

Lorsque les atomes sont suffisamment séparés pour être sans interaction, l'énergie d'interaction vaut zéro, par convention. On dit alors que les atomes sont à l'infini l'un de l'autre.

Quand les atomes se rapprochent et entrent en interaction, l'énergie d'interaction est la somme de :

- l'énergie des attractions respectives : noyau de A (ou de B) – électrons de B (ou de A)
- et l'énergie des répulsions : noyau de A – noyau de B ; électrons de A – électrons de B.

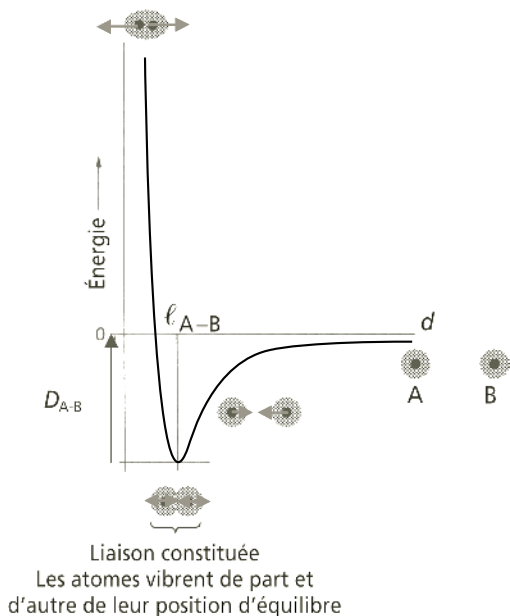


Figure 3.1
Énergie du système constitué de deux atomes A et B en fonction de leur distance internucléaire d .

• La liaison covalente

L'énergie d'interaction est comptée négativement quand l'interaction est globalement attractive (attractions > répulsions), et positivement quand l'interaction est globalement répulsive (répulsions > attractions, ce qui se produit aux faibles valeurs de d).

Le minimum de la courbe correspond à la position d'équilibre autour de laquelle les atomes liés vibrent. La distance d est alors égale à la **longueur de liaison** ℓ_{A-B} et l'énergie de la liaison vaut, en première approche, D_{A-B} .

● Orbitales moléculaires

À la notion de « recouvrement de nuages électroniques » lors de la formation d'une liaison, on substitue le concept plus précis de « fusion des orbitales atomiques (O.A.) » (qui décrivent les électrons de liaison) en orbitales moléculaires (O.M.). À une O.M. donnée correspondent deux électrons de spins opposés.

La méthode d'approximation LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) est un modèle qui permet de calculer les orbitales moléculaires Ψ . Selon cette méthode, les O.M. ont la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques Ψ_i , c'est-à-dire d'une somme de termes du premier degré, pondérée par les coefficients algébriques c_i .

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$$

La combinaison de N orbitales atomiques donne N orbitales moléculaires : $N/2$ sont des O.M. liantes, c'est-à-dire d'énergies inférieures à celles des O.A. des atomes isolés ; $N/2$ sont des O.M. antiliantes, c'est-à-dire d'énergies supérieures à celles des O.A. des atomes isolés. Les O.M. antiliantes sont repérées par l'étoile *.

Les O.A. Ψ_i qui se combinent doivent être de symétrie appropriée. On distingue :

- le recouvrement (ou fusion) de deux O.A. ayant le même axe de symétrie, comme les orbitales s ou les orbitales $2p_y$, appelé « **recouvrement axial** ». Il donne deux O.M. sigma (σ et σ^*).
- le recouvrement (ou fusion) de deux O.A. ayant des axes de symétrie parallèles, comme les orbitales $2p_x$ ou $2p_z$, appelé « **recouvrement latéral** ». Il donne deux O.M. pi (π et π^*). Ce type de recouvrement ne peut avoir lieu que simultanément avec le recouvrement axial des O.A. $2p_y$.

La courbe donnant l'énergie d'une O.M. liante en fonction de la distance d entre les noyaux des atomes liés a la même allure que la courbe de la figure 3.1. Au sein d'une molécule constituée, et à l'état fondamental, les électrons de liaison sont préférentiellement décrits par les O.M. liantes ; les O.M. antiliantes ne sont impliquées que lorsque la somme des électrons de valence des atomes liés est supérieur à N . Une O.M. antiliante peut également décrire un électron promu à un niveau d'énergie supérieur quand une molécule absorbe de l'énergie lors d'une excitation. L'état excité est toujours transitoire.

Les diagrammes d'énergie des O.A et des O.M. de molécules diatomiques sont développés dans le § 5.4 du livre *CG/SM*.

● *Liaisons σ et π . Indice de liaison*

Une **simple liaison** est obligatoirement une liaison σ ; une **double liaison** est formée d'une liaison σ et d'une liaison π ; une **triple liaison** est formée d'une liaison σ et de deux liaisons π .

Les liaisons π sont moins fortes que les liaisons σ . Elles sont susceptibles de s'ouvrir pour donner des composés d'addition, ce qui est observé en particulier avec les doubles ou triples liaisons entre deux atomes de carbone.

L'**indice** (ou **ordre**) **de liaison** est :

$$I. \ell. = \frac{1}{2} (n - n^*) \quad (3.1)$$

où n est le nombre d'électrons liants, et n^* le nombre d'électrons antiliants.

- $I. \ell. = 1$: liaison équivalente à une simple liaison ;
- $I. \ell. = 2$: liaison équivalente à une double liaison ;
- $I. \ell. = 3$: liaison équivalente à une triple liaison ;
- $I. \ell. = 0$: la liaison ne s'établit pas.

Si $n - n^*$ est impair, l'indice de liaison vaut : 0,5 ; 1,5 ou 2,5.

3.2 GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES

La forme géométrique des molécules peut être : (1) expliquée par la théorie de la liaison de valence (L.V.) complétée par la théorie de l'hybridation des orbitales atomiques, ou (2) prédite par le modèle VSEPR (*Valence-Shell Electron-Pair Repulsion*).

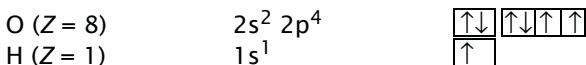
● *Théorie de la liaison de valence et hybridation des orbitales atomiques*

La théorie de la liaison de valence considère que la molécule est constituée d'une juxtaposition de liaisons entre atomes pris deux à deux. Chacune d'elles résulte du recouvrement des O.A. des atomes liés.

Exemple 3.4

H₂O

Les configurations électroniques externes de O et de H sont :

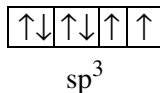


Chaque liaison O-H se forme par appariement de l'électron célibataire de l'atome H avec un des électrons célibataires 2p de l'atome O. Cependant l'expérience montre que l'angle entre les liaisons O-H de l'eau vaut 104,5° et non 90°, comme le laisserait supposer l'orthogonalité des orbitales p.

Pour rendre compte de cette observation, il est proposé que les quatre O.A. de O (Ψ_{2s} , Ψ_{2p_x} , Ψ_{2p_y} , Ψ_{2p_z}) s'hybrident grâce à l'énergie libérée par l'établissement des liaisons. Le résultat est la formation de quatre orbitales atomiques hybrides sp^3 , de même énergie et de même forme,

• La liaison covalente

orientées suivant les axes d'un tétraèdre régulier qui forment des angles de $109,5^\circ$ (précisément $109,47^\circ$) (figure 3.2). La représentation avec les cases quantiques est :



Orbitale hybride sp^3

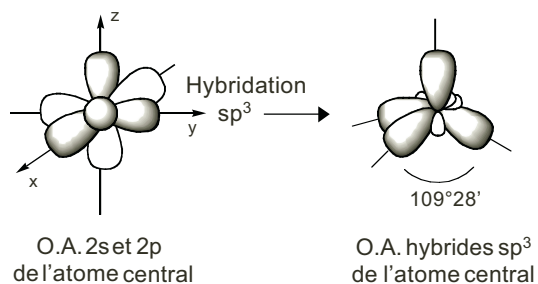


Figure 3.2
Réorganisation des O.A. lors d'une hybridation sp^3 .

Les liaisons O–H résultent du recouvrement axial respectif des deux O.A. sp^3 de O contenant un électron célibataire, et des O.A. 1s de H. Les deux autres orbitales sp^3 correspondent aux doublets libres sur O. Leur effet répulsif sur les paires liantes réduit l'angle de liaison de la valeur théorique $109,5^\circ$ à $104,5^\circ$.

D'autres cas d'hybridation (sp , sp^2 , sp^2d , sp^3d , etc.) sont traités dans le livre *CG/SM pp. 162 à 169*.

● Méthode VSEPR


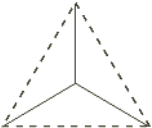
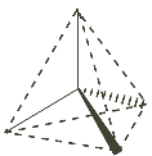
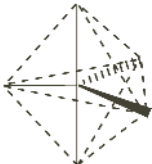
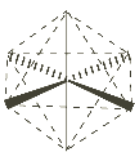
Cette méthode prédictive s'appuie sur le postulat que les zones de fortes densités électroniques (doublets liants et doublets libres) s'organisent autour d'un atome de façon à minimiser leurs répulsions mutuelles. Une liaison multiple est traitée comme une zone de forte densité électronique au même titre qu'une liaison simple σ .

Après avoir établi la représentation de Lewis de la molécule, ou de la partie de molécule considérée, on symbolise cette dernière par : AX_mE_n ; A est l'atome central, X tout atome lié à A, E tout doublet non liant de A.

Le **nombre stérique** $NS = m + n$ détermine la position des doublets autour de l'atome central, c'est-à-dire la géométrie de base de l'édifice (tableau 3.1).

3.2. Géométrie des molécules

Tableau 3.1
Géométrie de base de l'édifice AX_mE_n en fonction de $NS = m + n$.

<i>NS</i>	<i>Directions des doublets</i>	<i>Figure géométrique associée</i>	<i>Valeurs des angles entre les doublets</i>
2	diamétralement opposés		180°
3	axes d'un triangle		120°
4	axes d'un tétraèdre		109,47°
5	axes d'une bipyramide à base triangulaire (ou trigonale)*		120° dans le plan équatorial 90° entre les doublets perpendiculaires à ce plan et ceux appartenant à ce plan
6	axes d'un octaèdre		90°

* Les doublets non liants sont toujours équatoriaux.

• La liaison covalente

La forme des molécules est déterminée par le nombre des doublets liants et leurs positions (tableau 3.2).

Tableau 3.2

Formes des molécules, dérivées de leur représentation AX_mE_n . L'hybridation de l'atome central a été précisée pour montrer la corrélation entre la théorie d'hybridation des O.A. et la méthode VSEPR.

NS	Hybridation	Forme des molécules	Exemples
2	sp	AXE : linéaire AX ₂ : linéaire	N ₂ , CO BeCl ₂ , CO ₂ , HCN
3	sp ²	AX ₃ : triangulaire (triangle équilatéral) AX ₂ E : coudée (triangle isocèle) AXE ₂ : linéaire	BF ₃ , SO ₃ , CO ₃ ²⁻ O ₃ , SO ₂ O ₂ (A=l'un ou l'autre O)
4	sp ³	AX ₄ : tétraédrique AX ₃ E : pyramide à base triangulaire AX ₂ E ₂ : coudée (triangle isocèle) AXE ₃ : linéaire	CH ₄ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ NH ₃ , SO ₃ ²⁻ H ₂ O, HOF HCl (A=Cl)
5	sp ³ d ou dsp ³	AX ₅ : bipyramide à base triangulaire AX ₄ E : tétraèdre déformé AX ₃ E ₂ : en T AX ₂ E ₃ : linéaire	PCl ₅ SF ₄ ClF ₃ XeF ₂
6	sp ³ d ² ou d ² sp ³	AX ₆ : bipyramide à base carrée (octaèdre) AX ₅ E : pyramide à base carrée AX ₄ E ₂ : carrée plane	SF ₆ , XeO ₆ ⁴⁻ BrF ₅ XeF ₄

Exemple 3.5

Forme de l'ion nitrate NO₃⁻.

La représentation de Lewis a fait l'objet de l'exemple 3.3. Trois atomes d'oxygène étant liés à N, l'ion nitrate est symbolisé par AX₃. Cela permet de prévoir que NO₃⁻ a la forme d'un triangle équilatéral, prévision qui est en accord avec les observations expérimentales (cf. § 3.4).

La méthode VSEPR ne connaît que peu d'exceptions, à condition toutefois que l'atome central A appartienne à un élément du bloc p de la classification périodique. En particulier, elle ne s'applique pas si l'atome central est un métal de transition.

- *Distorsions angulaires*

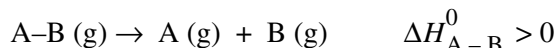
Les différences entre les angles de liaison observés et les angles théoriques déduits de la géométrie de base peuvent être expliquées par :

- l'effet de répulsion des doublets libres, toujours supérieur à celui des doublets liants, localisés et moins volumineux ;
- l'électronégativité des atomes engagés dans les liaisons (*cf.* exercice 3.7).

3.3 PARAMÈTRES STRUCTURAUX

- *Enthalpie de liaison*

L'**enthalpie de liaison** ΔH_{A-B}^0 est la variation d'enthalpie molaire standard accompagnant la rupture de la liaison covalente A–B en ses atomes constitutifs A et B en phase gazeuse, selon :



En toute rigueur, sous le terme « enthalpie de liaison », on désigne une enthalpie de dissociation.

Les valeurs des enthalpies de liaison sont comprises entre 100 et 1050 kJ.mol⁻¹. Plus l'enthalpie de liaison est élevée, plus la liaison covalente est stable.

Les valeurs présentes dans les bases de données sont des valeurs moyennes obtenues, pour chaque liaison considérée, par la prise en compte de cette liaison dans un grand nombre de molécules différentes. La précision n'excède pas ± 5 kJ.mol⁻¹.

- *Longueur de liaison*

La **longueur de liaison** ℓ_{A-B} est la distance internucléaire correspondant à la position moyenne des atomes à l'équilibre du système constitué de deux atomes A et B liés (*cf.* figure 3.1).

Entre deux atomes identiques, la liaison est d'autant plus courte qu'elle est multiple.

Les liaisons courtes ont des enthalpies de liaison élevées.

- *Moment dipolaire électrique*

Soit une molécule diatomique A–B, où B est plus électronégatif que A. La délocalisation de la paire liante σ vers B polarise la liaison :



- δ mesure le **caractère ionique partiel** de la liaison. δ est compris entre 0 (liaison apolaire) et 1 (atomes ionisés : A⁺B⁻).
- les **charges partielles effectives** sont : $+q = +\delta e$ et $-q = -\delta e$

Le **moment dipolaire électrique permanent** de la molécule A–B est le vecteur $\vec{\mu}$, dirigé de l'extrémité négative du dipôle (B) vers l'extrémité positive (A), dont la norme vaut :

$$\boxed{\mu = q \times \ell_{A-B}} \quad (3.2)$$

• La liaison covalente

L'unité SI de moment dipolaire est C.m (coulomb.mètre). L'unité utilisée couramment, parce que plus adaptée à l'échelle élémentaire, est le **debye (D)** = $3,336 \cdot 10^{-30}$ C.m.

Le moment dipolaire permanent d'une molécule polyatomique est la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison.

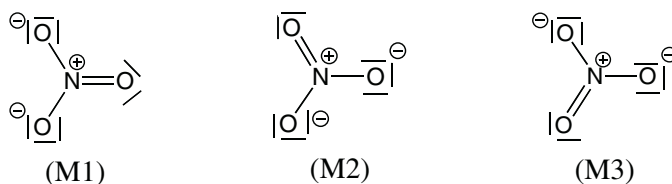
Une molécule qui possède un moment dipolaire permanent non nul est dite **molécule polaire**. Un liquide constitué de molécules polaires est un **liquide polaire**.

Pour certains liquides polaires, en particulier des solvants, le moment dipolaire moyen des molécules est la somme de leur moment dipolaire permanent et d'une valeur moyenne du moment dipolaire induit par les effets de polarisation mutuels des molécules les unes sur les autres (cf. § 4.3). C'est ainsi que l'eau dont le moment dipolaire permanent vaut 1,86 D, possède en phase liquide un moment dipolaire moyen de presque 3 D.

3.4 MÉSOMÉRIE (OU RÉSONANCE)

- *Exemple d'insuffisance de la représentation de Lewis pour rendre compte de l'expérience*

Reprenons le cas de l'ion nitrate. La représentation de Lewis donnée ci-dessus (exemple 3.3) distingue les trois atomes O, car elle comporte une double liaison N=O et deux simples liaisons N-O, de longueurs différentes. Ce sont donc trois représentations de Lewis qui sont *a priori* acceptables :



Or les caractéristiques géométriques obtenues expérimentalement sont celles d'un ion en forme de triangle équilatéral au sein duquel les trois liaisons N-O sont égales. Comme déjà mentionné, le modèle VSEPR rend bien compte de la forme en triangle équilatéral.

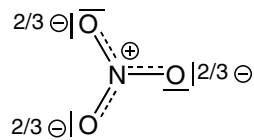


Caractéristiques géométriques
(expérience)

VSEPR

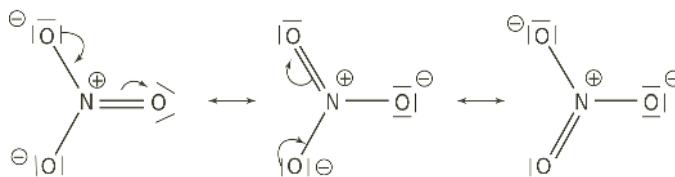
L'équivalence des trois liaisons N-O est interprétée par la **délocalisation des électrons π** sur ces trois liaisons. La structure réelle est ainsi intermédiaire entre celles des formes (M1), (M2) et

(M3), ce qui peut être représenté par :



● Définitions et symbolisme

Un tel phénomène est appelé **mésomérie** (ou **résonance**). La structure réelle est qualifiée d'**hybride de résonance** entre les **formes mésomères limites**. Dans le cas de l'ion nitrate, cela se symbolise par :



a) Le symbole \leftrightarrow est spécifique de la mésomérie. Il n'indique ni une réaction chimique, ni un équilibre.
 b) Le symbole \curvearrowright indique le déplacement possible d'électrons (électrons π ou paires libres, jamais électrons σ).

● Stabilisation et énergie de résonance

La molécule réelle est plus stable que n'importe laquelle de ses formes mésomères limites. Elle se trouve donc à un niveau d'énergie plus bas.

L'**énergie de résonance** E_r est la différence entre l'énergie qu'aurait la forme limite la plus stable, et l'énergie réelle de la molécule ($E_r > 0$) (cf. exercice 3.15).

ÉNONCÉS DES EXERCICES

Données pour l'ensemble des exercices :

Les numéros atomiques des éléments sont à rechercher dans la classification périodique.

Pour la célérité de la lumière, utiliser sa valeur dans le vide, soit : $c_0 \approx 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,602.10^{-19} \text{ C}$

Constante de Planck : $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$1 \text{ D} = 3,336.10^{-30} \text{ C.m}$

• La liaison covalente

3.1* Diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires

- Représenter le diagramme d'énergie des orbitales atomiques et moléculaires de B_2 , sachant qu'il s'agit d'un diagramme corrélé analogue à celui de N_2 .
- Représenter le diagramme d'énergie des orbitales atomiques et moléculaires de ClO , sachant qu'il s'agit d'un diagramme simple. Dans l'échelle de Pauling, les électronégativités de O et de Cl valent respectivement 3,5 et 3,0.
- Quelle propriété magnétique des molécules B_2 et ClO peut-on en déduire ?
- Combien valent les indices de liaison de B_2 et de ClO ?

3.2** Le monoxyde d'azote NO

- Établir le diagramme d'énergie des orbitales atomiques et moléculaires de NO , sachant qu'il s'agit d'un diagramme simple. Dans l'échelle de Pauling, les électronégativités de O et de N valent respectivement 3,5 et 3,0. Quelle propriété magnétique possède NO ?
- Donner la représentation de Lewis du cation nitrosyle NO^+ , puis celle de NO .
- Le moment dipolaire de NO est 0,16 D et la distance internucléaire entre N et O vaut 115 pm. Calculer le caractère ionique partiel de la liaison N–O.

3.3* Représentation de Lewis et forme d'ions polyatomiques

Établir les représentations de Lewis et prévoir la forme géométrique :

- des anions : hypochlorite ClO^- , chlorite ClO_2^- , chlorate ClO_3^- et perchlorate ClO_4^- ;
- du cation ammonium NH_4^+ .

3.4*** VSEPR/Hybridation des orbitales. Polarité

- Sachant que NF_3 et PF_3 existent tous deux, comment justifier que PF_5 existe et que NF_5 n'existe pas ?
- Prévoir la géométrie de base et la forme des molécules suivantes grâce au modèle VSEPR et justifier par l'hybridation de l'atome central :
 $SnCl_2$; H_2S ; PCl_3 ; GeF_4 ; $AsCl_5$; SF_4 ; SF_6 ; IF_7 .
- Parmi les molécules étudiées dans la question b), quelles sont celles qui sont polaires ?

3.5** Composés fluorés et oxygénés du xénon

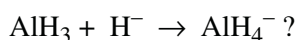
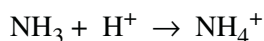
Dans certaines conditions de température et de pression, le xénon, le krypton et le radon peuvent s'unir directement avec l'oxygène ou le fluor. Prévoir la forme géométrique des composés suivants par la méthode VSEPR :

- XeO_3 ; XeO_4 .
- XeF_2 ; XeF_4 ; XeF_6 .

Parmi les composés ci-dessus, seul XeO_4 est un gaz dans les conditions habituelles de température et de pression, les autres sont cristallisés sous forme d'oligomères (petits polymères). Pour établir expérimentalement la forme des molécules, il a fallu les observer en phase gazeuse, ce qui a rendu ces déterminations délicates. Elles ont néanmoins confirmé les prévisions de la méthode VSEPR, sauf pour XeF_6 qui a la forme d'un octaèdre un peu déformé. Trois liaisons Xe–F ont une longueur de 191 pm, les trois autres mesurant 186 pm. De plus, sur les trois diagonales de l'octaèdre, les atomes F, Xe, F ne sont pas complètement alignés. Quelle interprétation peut-on donner d'une telle géométrie ?

3.6** Formation d'une liaison de covalence dative et stéréochimie

- a) Comparer les formes des molécules d'ammoniac (NH_3) et d'alane (AlH_3).
 b) Quelles liaisons s'établissent lors des réactions acide-base :

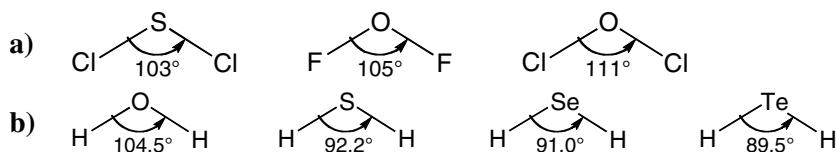


Quelles modifications de géométrie en résulte-t-il pour NH_3 et AlH_3 ?

- c) La triméthylamine $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ est structurellement analogue à l'ammoniac. Les atomes d'hydrogène sont substitués par les groupes méthyle $-\text{CH}_3$. Une molécule de triméthylamine peut se lier à une molécule d'alane. Écrire la réaction. Préciser la nature de la liaison au sein du composé d'addition. Quelle modification géométrique cette réaction induit-elle sur l'organisation des liaisons autour de l'aluminium ?

3.7* Distorsions angulaires

Comment expliquer les différences des angles de liaison dans les molécules suivantes, de géométrie analogue ?



Données.

Élément	S	O	Cl	F
Électronégativité	2,5	3,5	3,0	4,0

• La liaison covalente

3.8** Complexes de métaux de transition

- a) Rappeler comment est constitué un complexe.
- b) La détermination expérimentale de la structure des ions complexes $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ et CoF_6^{3-} a montré que :
- $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ est linéaire,
 - $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ a une forme carrée,
 - CoF_6^{3-} a la forme d'un octaèdre.

Interpréter ces résultats en établissant l'état d'hybridation de l'ion métallique central. Ne pas utiliser la méthode VSEPR qui ne s'applique pas quand l'atome central est celui d'un métal de transition.

Précision. La configuration électronique de l'argent constitue une exception à la règle de Klechkowski. Elle s'énonce : $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$.

3.9* Enthalpie de liaison et photorupture des liaisons C-F et C-Cl

Les chlorofluoroalcanes (fréons) sont des composés d'une grande stabilité à la surface de la Terre. Cependant les liaisons C-F et C-Cl qu'ils comportent, soumises aux rayonnements ultra-violets dans la haute atmosphère, peuvent subir une photorupture générant des atomes de chlore et de fluor qui catalysent la décomposition de l'ozone. Calculer la longueur d'onde maximale des radiations électromagnétiques provoquant la photolyse des liaisons C-F et C-Cl.

Données. $\Delta H^0(\text{C-F}) = 485 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^0(\text{C-Cl}) = 327 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.10** Longueur de liaison C-C et longueur d'une chaîne $-(\text{CH}_2)_n-$

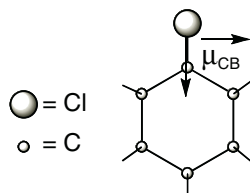
La longueur de la liaison simple C-C est 154 pm. Calculer la longueur maximale d'une chaîne carbonée $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-$, chaque atome de carbone étant en état d'hybridation sp^3 .

3.11* Moment de liaison et polarisation d'une liaison

Les moments dipolaires des liaisons C-O et C=O valent respectivement 1,2 et 2,7 D. Calculer le caractère ionique partiel de ces liaisons, sachant que $\ell_{\text{C-O}} = 143 \text{ pm}$ et que $\ell_{\text{C=O}} = 120 \text{ pm}$.

3.12*** Moment dipolaire d'une molécule polyatomique

- a) Le moment dipolaire permanent du chlorobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ vaut $\mu_{\text{CB}} = 1,57 \text{ D}$.



Calculer le moment dipolaire permanent de chacun des trois dichlorobenzènes en considérant que les moments de liaison $\vec{\mu}$ (C–Cl) sont égaux à $\vec{\mu}_{CB}$.

b) Comparer les valeurs calculées aux valeurs expérimentales.

- 1,2-dichlorobenzène : $\mu_{\text{exp}} = 2,25 \text{ D}$;

- 1,3-dichlorobenzène : $\mu_{\text{exp}} = 1,48 \text{ D}$;

- 1,4-dichlorobenzène : $\mu_{\text{exp}} = 0$.

3.13*** Géométrie de quelques espèces triatomiques. Résonance

a) Quelle est la représentation de Lewis de l'ion triiodure I_3^- , sachant que l'atome d'iode central présente une hypervalence. Préciser la forme géométrique de cet ion.

b) Établir la représentation de Lewis de l'ion cyanate NCO^- , du dioxyde de carbone CO_2 et de l'ion azoture N_3^- . Préciser la forme géométrique de ces molécules et dégager les similitudes entre elles.

c) Au sein de la molécule d'ozone O_3 , les liaisons O–O sont de même longueur ($\ell_{\text{O-O}} = 128 \text{ pm}$). Établir la forme de la molécule d'ozone et justifier le fait que $\ell_{\text{O-O}}$ est inférieure à la longueur de la liaison O–O au sein de H_2O_2 (147 pm) et supérieure à la longueur de liaison au sein du dioxygène (121 pm).

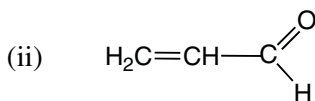
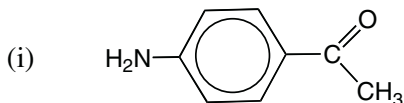
Précisions.

Aucune des molécules étudiées n'est cyclique.

L'ordre des atomes au sein de l'ion cyanate est : N, C, O.

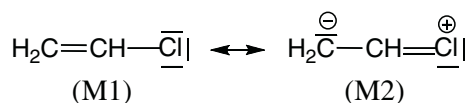
3.14** Résonance au sein de composés organiques

a) Écrire les formes mésomères limites des composés suivants :



Quel est l'état d'hybridation de l'oxygène compatible avec l'écriture des formes mésomères ?

b) Les formes mésomères du chlorure de vinyle sont :



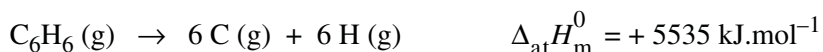
• La liaison covalente

Avec quel état d'hybridation du chlore ces formes sont-elles compatibles ? Comment concilier la charge positive sur Cl au sein de la forme mésomère (M2) avec le caractère électro-négatif du chlore ?

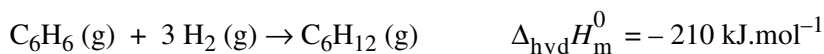
3.15*** Énergie de résonance

Deux expériences ont été réalisées sur le benzène à l'état gazeux, et les enthalpies molaires standards de réaction ont été mesurées :

Atomisation :



Hydrogénation :



En utilisant les enthalpies de liaison données ci-dessous, calculer l'énergie de résonance du benzène par deux méthodes différentes.

Données. $\Delta H^0(\text{C}-\text{C}) = 346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^0(\text{C}-\text{H}) = 415 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$\Delta H^0(\text{C}=\text{C}) = 622,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (dans le cyclohexène) ; $\Delta H^0(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Rappel. Une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ représente la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur lorsque la réaction se déroule à la pression constante de 1 bar.

Les règles de signe sont :

- dégagement de chaleur, $\Delta_r H^0 < 0$; réaction exothermique,
- absorption de chaleur, $\Delta_r H^0 > 0$; réaction endothermique.

DU MAL À DÉMARRER ?

3.1 et 3.2 Revoir les diagrammes d'énergie des molécules diatomiques.

3.3, 3.4 et 3.5 La méthode est toujours la même : établir la représentation de Lewis ; identifier l'atome central ; établir le symbolisme AX_mE_n ; calculer le nombre stérique et en déduire la géométrie de base. Représenter ensuite la molécule dans le polyèdre constituant sa géométrie de base, puis conclure sur la forme effective de la molécule, comme sur la position de ses éventuels doublets libres.

3.6 Commencer comme précédemment. Identifier les bases de Lewis (donneurs de doublet) et les acides de Lewis (porteurs d'une lacune électronique).

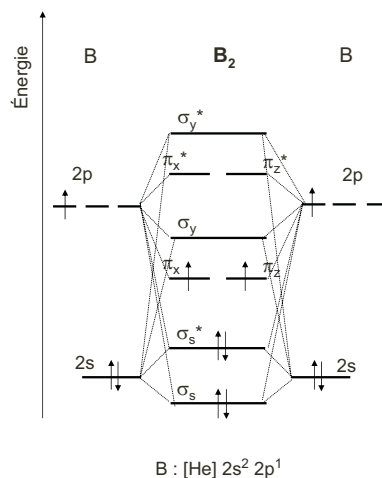
3.7 Raisonner sur la probabilité de localisation des paires liantes entre les atomes liés deux à deux, compte tenu des électro-négativités respectives de chacun des éléments impliqués.

- 3.8** Un complexe résulte de liaisons de coordination entre des ligands (donneurs de doublet) et un ion (ou un atome) métallique central. Pour rendre compte des formes observées, il faut considérer que seules des O.A. vacantes de l'ion central sont hybridées pour « recevoir » les doublets des ligands.
- 3.9** Revoir la formule donnant l'énergie d'un photon (cf. § 1.2).
- 3.10** Réfléchir à l'organisation des atomes de carbone au sein de la chaîne en position la plus étirée possible.
- 3.11** Revoir la relation entre moment dipolaire μ et caractère ionique partiel δ .
- 3.12** Se souvenir que le moment dipolaire est la résultante des moments de liaison. Revoir la composition des vecteurs.
- 3.13** Commencer comme dans les exercices 3.3 à 3.5. Se souvenir que l'obtention de plusieurs représentations de Lewis acceptables signifie qu'il y a résonance.
- 3.14** Représenter le déplacement des électrons π et p (flèches courbes) pour établir la structure des formes mésomères limites.
- 3.15** Une énergie de résonance E_r se détermine toujours par une méthode indirecte qui relève de la thermochimie. Quelle que soit cette méthode, il faut systématiquement dessiner un diagramme d'énergie pour « visualiser » E_r et les données enthalpiques dont on dispose. Le calcul à effectuer se déduit clairement du diagramme. Opérer ainsi évite les erreurs, en particulier les erreurs de signe dans les opérations algébriques.

Corrigés des exercices

3.1* Diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires

- a) B_2 est une molécule homonucléaire dont le diagramme d'énergie est corrélé et semblable à celui de N_2 .
- b) L'oxygène étant plus électronégatif que le chlore, on le place à droite et les niveaux d'énergie des O.A. de O sont plus bas que les niveaux d'énergie des O.A. analogues de Cl. La dissymétrie reste néanmoins faible car les électronégativités sont voisines (O : 3,5 ; Cl : 3,0).
- c) Les molécules ClO et B_2 possèdent respectivement un et deux électrons célibataires, ce qui leur confère un moment magnétique permanent. En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques de l'ensemble



• La liaison covalente

des molécules sont orientés de façon aléatoire, et leur somme est nulle. En revanche, si l'oxyde de chlore et le dibore sont placés dans un champ magnétique, les moments magnétiques s'alignent et une aimantation est observée. Ce phénomène s'appelle le **paramagnétisme**.

Remarque. Le dioxygène O₂, dont la molécule comporte aussi deux électrons célibataires, est paramagnétique.

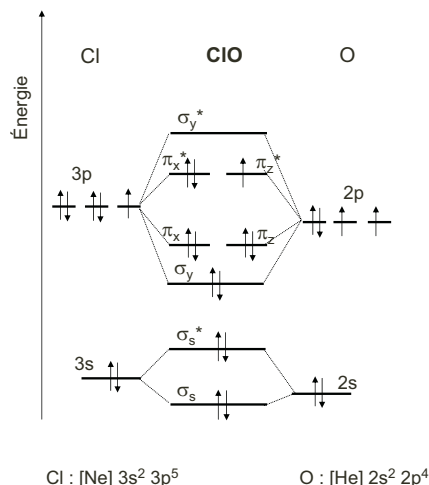
d) L'indice de liaison est donné par la formule 3.1 :

$$I.l. = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

n et n^* représentant respectivement les nombres d'électrons dans les O.M. liantes et dans les O.M. antiliantes.

Le calcul donne :

- pour B₂ $I.l. = \frac{1}{2}(4 - 2) = 2$
- pour ClO $I.l. = \frac{1}{2}(8 - 5) = 1,5$; le nombre d'électrons de la molécule étant impair, l'indice de liaison n est pas un nombre entier.

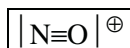


3.2** Le monoxyde d'azote NO

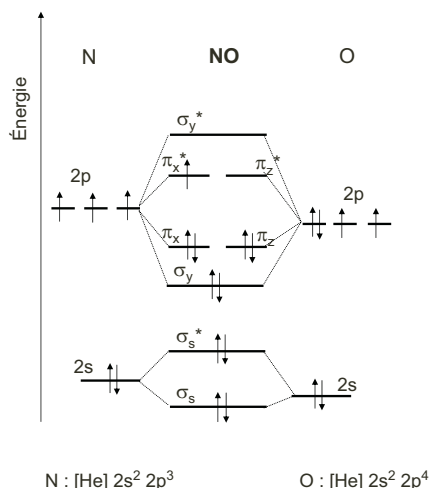
a) L'oxygène, plus électronégatif est à droite et les niveaux d'énergie de ses O.A. sont un peu plus bas que ceux des O.A. analogues de N.

L'électron célibataire de NO le rend paramagnétique.

b) Pour établir la structure de Lewis de NO⁺, on somme le nombre d'électrons de valence de tous les atomes ; puis on retire au résultat obtenu une unité pour tenir compte de la charge positive de l'ion : 5 + 6 - 1 = 10, soit 5 doublets à répartir en respectant la règle de l'octet. Cela donne :



La représentation de Lewis de NO comporte un électron supplémentaire, schématisé par un point, selon :



c) O étant plus électronégatif que N, la molécule est polaire. Soit δ le caractère ionique partiel de la liaison :



Le moment dipolaire est donné par la formule 3.2. Si ℓ est la longueur de la liaison, on a :

$$\mu = q \times \ell = \delta e \times \ell$$

$$\delta = \frac{\mu}{e \times \ell}$$

Application numérique : $\mu = 0,16 \times 3,336 \cdot 10^{-30}$ C.m ; $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C ;

$$\ell = 115 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

$$\delta = \frac{0,16 \times 3,336 \cdot 10^{-30}}{1,602 \cdot 10^{-19} \times 115 \cdot 10^{-12}} = 0,029 \quad \text{soit : } \boxed{\delta = 2,9 \%}$$

Ce qu'il faut retenir des exercices 3.1 et 3.2

- La construction des diagrammes d'énergie des O.A. et des O.M. de molécules diatomiques, homonucléaires et hétéronucléaires.
- Le paramagnétisme associé à la présence d'au moins un électron célibataire.
- La méthode pour établir les représentations de Lewis.
- La détermination du caractère ionique partiel d'une molécule diatomique.

3.3* Représentation de Lewis et forme d'ions polyatomiques

a) Pour tous les anions, l'atome central est Cl, qui possède 7 électrons de valence. Les atomes liés sont toujours des atomes O, qui possèdent 6 électrons de valence.

Anion	ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-
Électrons de valence	$7 + 6 + 1 = 14$	$7 + 2 \times 6 + 1 = 20$	$7 + 3 \times 6 + 1 = 26$	$7 + 4 \times 6 + 1 = 32$
Paires à répartir	7	10	13	16
Lewis	$[\text{Cl} \text{---} \text{O}]^\ominus$	$[\text{O} \text{---} \text{Cl} \text{---} \text{O}]^\ominus$	$[\text{O} \text{---} \text{Cl} \text{---} \text{O}]^\ominus$	$[\text{O} \text{---} \text{Cl} \text{---} \text{O}]^\ominus$
VSEPR	AXE_3	AX_2E_2	AX_3E	AX_4

• La liaison covalente

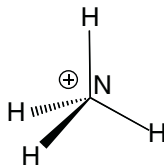
Anion	ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-
Géométrie de base	tétraèdre			
Forme	linéaire	triangulaire (isocèle)	pyramidale	tétraédrique
Schéma				



La charge indiquée sur les schémas est la charge globale de l'ion et ne doit pas être confondue avec une charge formelle portée par un atome, comme on peut la trouver dans une structure de Lewis.

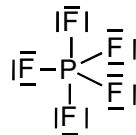
b) Pour le cation ammonium NH_4^+ , on procède comme précédemment. Il y a : $5 + 4 \times 1 - 1 = 8$ électrons de valence, soit 4 paires à répartir.

La méthode VSEPR donne AX_4 et la forme de l'ion est celle d'un tétraèdre :



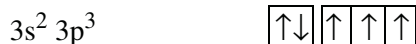
3.4*** VSEPR/Hybridation des orbitales. Polarité.

a) La représentation de Lewis de PF_5 fait apparaître l'**hypervalence** du phosphore, c'est-à-dire une dérogation à la règle de l'octet.



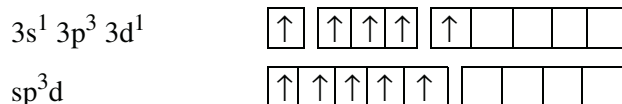
Quel en est le sens physique ?

La configuration électronique externe de P ($Z = 15$, groupe 15) est :



Une telle configuration ne permet pas l'établissement de cinq liaisons de covalence simple avec respectivement 5 atomes de fluor, possédant chacun un seul électron célibataire ($\text{F}\cdot$). Il faut donc

considérer que, lors de l'établissement des liaisons, l'énergie dégagée permet la promotion d'un électron 3s de P dans une orbitale 3d vacante, et la formation de 5 O.A. hybrides sp^3d , décrivant chacune un électron.



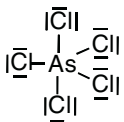
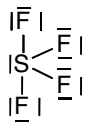
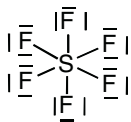
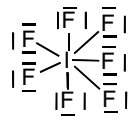
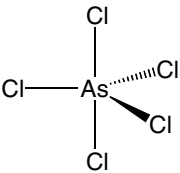
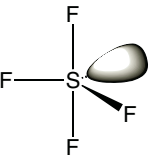
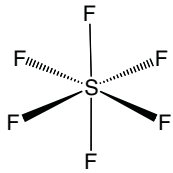
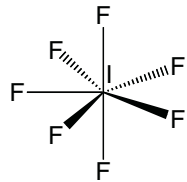
L'azote ($Z=7$, groupe 15 comme P), de configuration externe $2s^2 2p^3$, appartient lui, à la deuxième période. Il ne possède pas de sous-couche d, et ne peut donc pas se trouver en état d'hypervalence comme P. Par conséquent, NF_5 ne peut pas exister.

Conclusion : il ne peut y avoir hypervalence que pour les éléments possédant une sous-couche d, c'est-à-dire les éléments de la troisième période, ou d'une période supérieure.

b) La méthode est analogue à celle mise en oeuvre dans l'exercice 3.3. Les résultats sont résumés dans les tableaux ci-dessous.

Composé	H_2S	PCl_3	GaI_3	GeF_4
Atome central (Z, groupe)	S (Z = 16, Gr. 16)	P (Z = 15, Gr. 15)	Ga (Z = 31, Gr. 13)	Ge (Z = 32, Gr. 14)
Électrons de valence	$6 + 2 \times 1 = 8$	$5 + 3 \times 7 = 26$	$3 + 3 \times 7 = 24$	$4 + 4 \times 7 = 32$
Paires à répartir	4	13	12	16
Lewis	$H-\overset{\cdot\cdot}{S}-H$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{Cl} \\ \cdot\cdot \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{Cl} \\ \cdot\cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{I} \\ \cdot\cdot \\ \\ \text{Ga} \\ \\ \text{I} \\ \cdot\cdot \end{array}$ Lacune électronique sur Ga	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{F} \\ \cdot\cdot \\ \\ \text{Ge} \\ \\ \text{F} \\ \cdot\cdot \end{array}$
VSEPR	AX_2E_2	AX_3E	AX_3	AX_4
Hybridation atome central	sp^3	sp^3	sp^2	sp^3
Géométrie de base	tétraèdre	tétraèdre	triangle équilatéral	tétraèdre
Forme	triangle (isocèle)	pyramide	triangle (équilatéral)	tétraèdre
Schéma				

• La liaison covalente

Composé	AsCl ₅	SF ₄	SF ₆	IF ₇
Atome central (Z, groupe)	As (Z = 33, Gr. 15)	S (Z = 16, Gr. 16)	S (Z = 16, Gr. 16)	I (Z = 53, Gr. 17)
Électrons de valence	5 + 5 × 7 = 40	6 + 4 × 7 = 34	6 + 6 × 7 = 48	7 + 7 × 7 = 56
Paires à répartir	20	17	24	28
Lewis	 Hypervalence pour As	 Hypervalence pour S	 Hypervalence pour S	 Hypervalence pour I
VSEPR	AX ₅	AX ₄ E	AX ₆	AX ₇
Hybridation atome central	sp ³ d	sp ³ d	sp ³ d ²	sp ³ d ³
Géométrie de base	bipyramide à base triangulaire	bipyramide à base triangulaire	bipyramide à base carrée (octaèdre)	bipyramide pentagonale
Forme	bipyramide à base triangulaire	tétraèdre appelé « bascule »	octaèdre	bipyramide pentagonale
Schéma		 Les doublets non liants, volumineux, sont toujours dans le plan équatorial.		

Parmi les composés étudiés, IF₇ est symbolisé par AX₇. Le nombre stérique NS = 7 est inhabituel à la théorie VSEPR ou du moins à ses premiers développements qui sont les plus connus (R. J. Gillespie et R. S. Nyholm, 1957) ; c'est pourquoi on ne le trouve généralement pas décrit.

Dans le cas de IF_7 , Gillespie lui-même a proposé ultérieurement la forme d'une bipyramide pentagonale, c'est-à-dire dont la base est un pentagone, ce qui a été confirmé par l'expérience.

En revanche, cette géométrie de base ne peut pas être systématiquement attribuée au nombre stérique $NS = 7$, comme on pourra le constater pour XeF_6 (AX_6E) dans l'exercice 3.5.

- c) Les molécules dont la symétrie n'est pas telle que la somme vectorielle des moments de liaison n'est pas nulle sont polaires. Il s'agit de H_2S ; PCl_3 ; SF_4 .

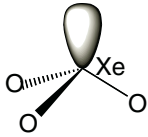
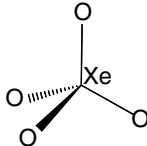
Ce qu'il faut retenir des exercices 3.3 et 3.4

- La démarche systématique qui consiste à établir la représentation de Lewis puis à formuler AX_mE_n dont on déduit : (1) la géométrie de base, (2) la forme de la molécule compte tenu du nombre de paires non liantes.

3.5** Composés fluorés et oxygénés du xénon

Xe ($Z = 54$, groupe 18) est l'atome central de toutes les molécules étudiées. Il possède 8 électrons de valence ($5s^2 5p^6$).

a)

Composé	XeO_3	XeO_4
Électrons de valence	$8 + 3 \times 6 = 26$	$8 + 4 \times 6 = 32$
Paires à répartir	13	16
Lewis	$\begin{array}{c} \text{ \bar{O}-Xe-\bar{O} } \\ \\ \text{ \bar{O} } \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{ \bar{O} } \\ \\ \text{ \bar{O}-Xe-\bar{O} } \\ \\ \text{ \bar{O} } \end{array}$
VSEPR	AX_3E	AX_4
Géométrie de base	tétraèdre	tétraèdre
Forme	pyramide	tétraèdre
Schéma		

- b) Comme le montre le tableau ci-dessous, le xénon est hypervalent dans tous ses dérivés fluorés.

La méthode VSEPR étant prédictive, on peut proposer *a priori* pour XeF_6 (AX_6E) la forme de bipyramide pentagonale correspondant au nombre stérique $NS = 7$, comme pour IF_7

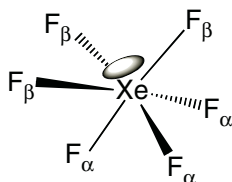
• La liaison covalente

(cf. exercice 3.4). Les angles entre les liaisons dans le plan équatorial étant de $360/5 = 72^\circ$, le doublet non liant, plus volumineux que les doublets liants, est supposé en position axiale où il forme alors avec les autres liaisons un angle de 90° .

Composé	XeF ₂	XeF ₄	XeF ₆
Électrons de valence	$8 + 2 \times 7 = 22$	$8 + 4 \times 7 = 36$	$8 + 6 \times 7 = 50$
Paires à répartir	11	18	25
Lewis			
VSEPR	AX ₂ E ₃	AX ₄ E ₂	AX ₆ E
Géométrie de base	bipyramide à base triangulaire	bipyramide à base carrée (octaèdre)	hypothèse : bipyramide pentagonale
Forme	linéaire	carré	pyramide
Schéma			

Pourtant, l'expérience montre que la structure prévue ci-dessus pour XeF₆ n'est pas la structure réelle. Il s'agit donc d'une exception à la règle sur laquelle s'appuie la méthode VSEPR, selon laquelle les paires s'orientent autour de l'atome central de façon à minimiser leurs répulsions mutuelles.

À partir des informations données dans le texte, on peut représenter la molécule XeF₆. La forme est celle d'un octaèdre un peu déformé. Appelons Xe-F_β les trois liaisons les plus longues et Xe-F_α les trois liaisons les plus courtes (5 pm de moins que Xe-F_β). Sur chaque diagonale, les atomes opposés F_α et F_β ne sont pas tout à fait alignés avec Xe central ; donc les angles rentrants $\widehat{F_\alpha Xe F_\beta}$ sont un peu inférieurs à 180° . On obtient :



L'interprétation de cette géométrie est que la paire non liante reste au voisinage de Xe, dans une zone déterminée. Repoussant les paires liantes, elle provoque l'allongement des liaisons Xe-F_β voisines ainsi que la déformation des angles F_αXeF_β. La géométrie de base reste celle d'un édifice symbolisé par AX₆ (octaèdre), ce qui traduit l'absence d'influence de la paire non liante sur la géométrie de base de l'édifice.

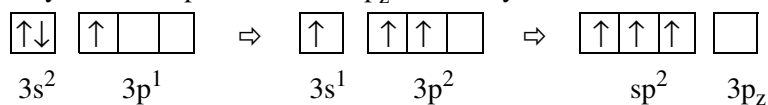
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.5

- L'existence de certains dérivés du xénon, gaz noble et inerte. Bien que naturellement entouré d'un octet d'électrons, le xénon est donc réactif dans des conditions appropriées.
- La forme de XeF₆ n'est pas correctement prévue par la méthode VSEPR, et constitue une exception.

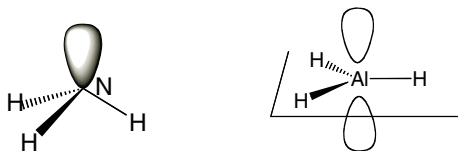
3.6** Formation d'une liaison de covalence dative et stéréochimie

- a) En utilisant la méthode développée dans les exercices 3.3 à 3.5, on conclut que NH₃ (AX₃E) a une forme pyramidale, et que AlH₃ (AX₃) a la forme d'un triangle équilatéral. La règle de l'octet n'est pas vérifiée pour Al, entouré de trois paires au lieu de quatre. On dit qu'il possède une **lacune électronique**, notée □.

Plus précisément, Al (Z = 13), dont la configuration électronique est [Ne] 3s² 3p¹, subit une excitation et une hybridation sp². L'orbitale 3p_z est non hybridée :



La lacune électronique est donc l'orbitale vacante 3p_z, perpendiculaire au plan de la molécule. Les schémas ci-dessous représentent NH₃ dont la paire non liante est grisée, et la molécule plane AlH₃, dont l'orbitale vacante est représentée en blanc.



- b) La configuration électronique de H étant : 1s¹, l'ion hydrogène H⁺ (1s⁰) possède une lacune électronique qui est son orbitale sphérique vacante 1s. Quant à l'ion hydrure H⁻ (1s²), il porte une paire libre. Par conséquent :



il s'établit une liaison de covalence dative entre NH₃ (donneur du doublet) et H⁺ (accepteur de doublet en raison de la lacune électronique).

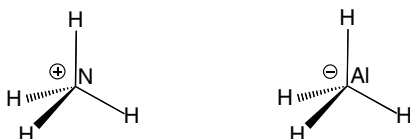


il s'établit, de façon analogue, une liaison de covalence dative entre l'ion hydrure H⁻ (donneur du doublet) et AlH₃ (accepteur de doublet).

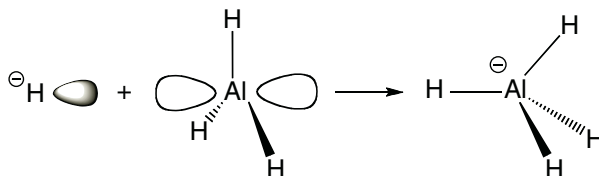
• La liaison covalente

Ces réactions sont des **réactions acido-basiques de Lewis**. Les donneurs de doublets NH_3 et H^- sont des **bases de Lewis**, les accepteurs de doublets H^+ et AlH_3 sont des **acides de Lewis**.

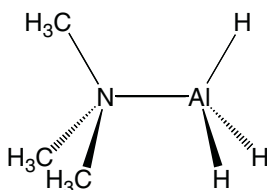
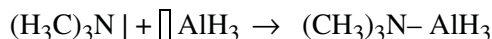
Les espèces produites : NH_4^+ et AlH_4^- (symbolisés par AX_4 selon VSEPR) ont chacune la forme d'un tétraèdre.



Lors de ces réactions, la géométrie de l'atome N de NH_3 ne change pas, les doublets l'entourant restant dirigés suivant les axes d'un tétraèdre. En revanche, la géométrie de Al change : les doublets l'entourant, initialement dirigés dans les directions des axes d'un triangle équilatéral (AlH_3), sont finalement dirigés dans les directions des axes d'un tétraèdre (AlH_4^-). On dit de Al qu'il devient « tétraédrique » :



c) De la même façon la réaction entre la base de Lewis $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ et l'acide de Lewis AlH_3 donne un composé d'addition : $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{AlH}_3$, résultant de l'établissement d'une liaison de covalence dative, et dont la structure est donnée ci-dessous.



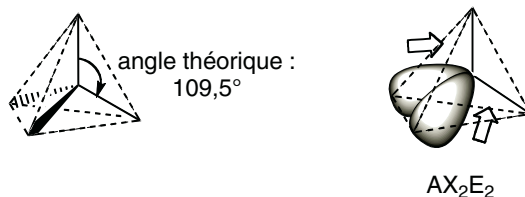
La modification de géométrie autour de Al est analogue à celle décrite dans la question b).

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.6

- Les définitions d'une base et d'un acide de Lewis, ainsi que d'une réaction « acide-base » de Lewis.
- La complémentarité des approches selon Lewis, VSEPR et hybridation des orbitales, pour analyser les répercussions de la géométrie des réactifs sur le déroulement d'une réaction. Cela relève de la **stéréochimie**.

3.7* Distorsions angulaires

Tous les composés proposés sont symbolisés par AX_2E_2 selon VSEPR. La géométrie de base est un tétraèdre ; l'angle théorique entre les liaisons est $109,5^\circ$. À cause des deux paires non liantes, la forme des molécules est un triangle isocèle. L'effet de répulsion des deux paires non liantes sur les deux paires liantes a tendance à réduire cet angle.



a) Classons les éléments par électronégativité décroissante :

Élément	F	O	Cl	S
Électronégativité	4,0	3,5	3,0	2,5

- Comparons SCl_2 (I) et OCl_2 (III) : ils diffèrent par l'atome central.
- I : Cl est plus électronégatif que S, donc les paires liantes sont plus proches des atomes liés Cl, que de l'atome central S.
- III : O est plus électronégatif que Cl, donc les paires liantes sont plus proches de l'atome central O, que des atomes liés Cl.



La répulsion mutuelle des paires liantes au sein de III tend fortement à écarter les liaisons car ces paires sont proches l'une de l'autre. Cet effet contrebalance l'influence des paires non liantes et l'angle β (111°) est supérieur à l'angle théorique de $109,5^\circ$. En revanche, les paires liantes sont plus éloignées l'une de l'autre dans I et l'angle α (103°) reste inférieur à $109,5^\circ$.

- Comparons OF_2 (II) et OCl_2 (III) : ils diffèrent par les atomes liés.
- II : F est plus électronégatif que O, donc les paires liantes sont plus proches des atomes liés F, que de l'atome central O.
- III : comme déjà mentionné, les paires liantes sont plus proches de l'atome central O que des atomes Cl.



• La liaison covalente

Au sein de II, comme c'était le cas dans I, l'éloignement des paires liantes de l'atome central ne s'oppose pas à l'effet de resserrement des paires non liantes au point qu'un angle de liaison supérieur à la valeur théorique de $109,5^\circ$ soit observé. L'angle γ (105°) est ainsi inférieur à $109,5^\circ$, contrairement à β (111°).

b) Même discussion que dans la première partie de la question a). Les composés diffèrent par l'atome central qui est successivement : O ; S ; Se ; Te, correspondant aux éléments successifs rencontrés en descendant dans le groupe 16. Quand on passe de H_2O à H_2Te , l'électronégativité de l'atome central diminue donc de façon monotone, et les paires liantes s'éloignent de cet atome central : l'angle de liaison se resserre, ce qui est effectivement observé.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.7

L'effet de l'électronégativité des atomes engagés dans les liaisons pour interpréter les différences des valeurs d'angles de liaison au sein de composés analogues.

3.8** Complexes de métaux de transition

a) Les complexes sont des composés de coordination. Ils sont constitués d'un atome ou d'un ion métallique central qui se comporte comme un acide de Lewis, auquel sont fixées par des liaisons de covalence dative des bases de Lewis appelées **ligands**. Dans les exemples proposés, les ligands sont NH_3 , CN^- et F^- . Les doublets libres susceptibles d'être cédés par ces ligands sont représentés ci-dessous par \leftarrow :



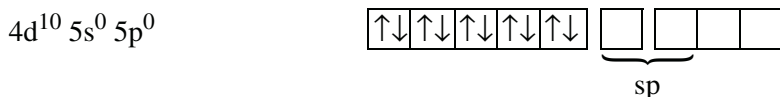
b) *Rappel* : Un métal de transition appartenant à la période n possède une sous-couche $(n - 1) d$, soit incomplète (groupes 3 à 10), soit saturée de ses 10 électrons (groupes 11 et 12).

Les explications qui suivent s'appuient sur la théorie de la liaison de valence et de l'hybridation des orbitales atomiques.

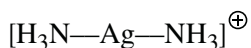
(i) $Ag(NH_3)_2^+$ (Ag^+ , 2 NH_3)

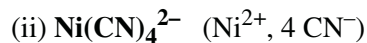
Ag ($Z = 47$) a pour configuration électronique $[Kr] 4d^{10} 5s^1$

Ag^+ a pour configuration externe :



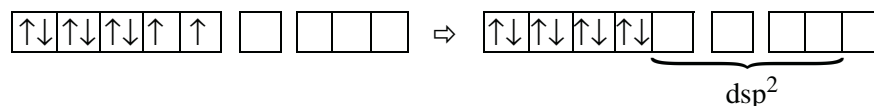
Deux liaisons de covalence datives s'établissant avec deux molécules de NH_3 , l'hybridation des O.A. de l'argent est de type sp . Les liaisons covalentes sont alignées de part et d'autre de l'ion Ag^+ .



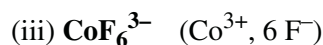
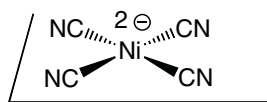


Ni ($Z = 28$) a pour configuration électronique : $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$

Ni^{2+} a pour configuration externe : $3d^8 4s^0 4p^0$:

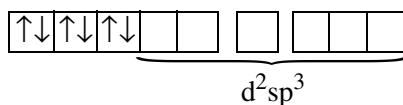


Pour que quatre liaisons datives puissent s'établir, l'hybridation des O.A. du nickel est de type dsp^2 . Les quatre orbitales hybrides dsp^2 étant coplanaires, perpendiculaires et dirigées selon les diagonales d'un carré, les liaisons de coordination s'établissent dans ces directions.

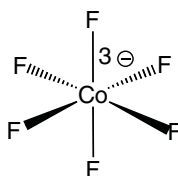


Co ($Z = 27$) a pour configuration électronique : $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$

Co^{3+} a pour configuration externe : $3d^6 4s^0 4p^0$. Comme précédemment pour Ni^{2+} , il faut supposer l'appariement des électrons 3d :



Six liaisons datives s'établissant, l'hybridation des O.A. du cobalt est de type d^2sp^3 . Les six orbitales hybrides d^2sp^3 étant dirigées selon les axes d'un octaèdre, il en est de même des liaisons de coordination.



Conclusion. Pour rendre compte de la géométrie observée, les O.A. des doublets non liants ($n - 1$) d n'ont pas été prises en compte dans l'hybridation. Ces derniers n'ont donc pas d'influence sur l'architecture des complexes. Les doublets non liants ($n - 1$) d se comportent comme s'ils n'appartenaient pas à la couche de valence ; on dit de ces doublets qu'ils sont « inertes ».

Remarque. Certains auteurs ont considéré que la méthode VSEPR s'étendait aux métaux de transition, à condition de ne pas tenir compte des paires inertes. En réalité, cela n'est pas systématique, comme le mentionne Gillespie lui-même encore très récemment, dans un article paru en 2008.

• La liaison covalente

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.8

- La constitution d'un complexe : atome ou ion métallique central, auquel sont liés par coordination des ligands.
- L'absence d'influence des doublets non liants ($n - 1$) d sur la forme d'un complexe d'un métal de transition de la période n .

3.9* Enthalpie de liaison et photorupture des liaisons C-Cl et C-F

La longueur d'onde *maximale* d'une radiation électromagnétique susceptible de provoquer la photorupture (ou photolyse) d'une liaison, est celle du photon d'énergie égale à l'énergie de la liaison considérée.

L'énergie d'un photon de longueur d'onde λ est : $E = hc_0/\lambda$, où h est la constante de Planck et c_0 la célérité de la lumière dans le vide.

L'énergie d'une liaison est : $\Delta H^0/N_A$, où ΔH^0 est l'enthalpie molaire de la liaison et N_A est la constante d'Avogadro. On a donc :

$$\frac{hc_0}{\lambda} = \frac{\Delta H^0}{N_A}$$

$$\lambda = \frac{hc_0 N_A}{\Delta H^0}$$

Application numérique : $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s ; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ ; $c_0 = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ ; $\Delta H^0(\text{C-F}) = 485 \cdot 10^3$ J.mol⁻¹ ; $\Delta H^0(\text{C-Cl}) = 327 \cdot 10^3$ J.mol⁻¹.

Pour la liaison C-F :

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 6,022 \cdot 10^{23}}{485 \cdot 10^3} = 2,468 \cdot 10^{-7} \text{ m,} \quad \text{soit : } \boxed{\lambda = 246,8 \text{ nm}}$$

Pour la liaison C-Cl, un calcul analogue donne :

$$\boxed{\lambda = 366,1 \text{ nm}}$$

Dans les deux cas, les radiations appartiennent aux ultra-violets ($\lambda < 400$ nm).

Remarque.

En réalité, la photorupture est provoquée par des photons de longueurs d'onde inférieures aux valeurs ci-dessus, c'est-à-dire par des photons véhiculant une énergie supérieure à l'énergie de liaison car le rendement de la photolyse est inférieur à 100 %.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.9

- L'énergie d'un photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde : $E = hc_0/\lambda$.
- L'énergie nécessaire à la rupture d'une liaison peut être fournie par un photon. C'est la base de la photochimie.

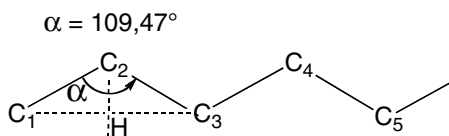
3.10** Longueur de liaison C-C et longueur d'une chaîne $-(\text{CH}_2)_n-$

Au sein d'une chaîne d'hydrocarbure saturé, les atomes de carbone sont hybridés selon sp^3 (symbole : AX_4). Les doublets liants entourant chaque atome C sont orientés suivant les axes d'un tétraèdre, formant entre eux l'angle théorique de $109,47^\circ$.

Soit la chaîne $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-$, étirée au maximum. Pour illustrer la disposition des atomes de carbone et des liaisons C-C, la photo suivante d'un modèle moléculaire comportant les cinq premiers atomes de carbone a été prise (C en noir ; H en blanc) :



Cela correspond au schéma :



Les atomes numérotés pairs sont alignés ; il en est de même des atomes numérotés impairs.

La longueur $x = \text{C}_1\text{C}_3$, est telle que :

$$\frac{x}{2} = \text{HC}_3 = \text{C}_2\text{C}_3 \times \sin \frac{\alpha}{2} = \ell_{\text{C-C}} \times \sin \frac{\alpha}{2}$$

La chaîne $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-$ comporte 9 atomes de carbone ; il y a 4 intervalles entre atomes numérotés impairs. La longueur maximale de cette chaîne est alors :

$$\ell_{\text{max}} = 4 \times x = 4 \times 2 \times \ell_{\text{C-C}} \times \sin \frac{\alpha}{2}$$

Application numérique : $\ell_{\text{C-C}} = 154 \text{ pm}$; $\alpha = 109,47^\circ$

$$\ell_{\text{max}} = 4 \times 2 \times 154 \times \sin \frac{109,47}{2} = 1005,92 \text{ pm}$$

$$\boxed{\ell_{\text{max}} \approx 1 \text{ nm}}$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.10

- L'orientation géométrique des doublets autour d'un atome de carbone sp^3 .
- La résolution d'un problème de géométrie élémentaire où sont reliées longueur de chaîne et longueur de liaison.

• La liaison covalente

3.11 * Moment de liaison et polarisation d'une liaison

En raisonnant pour une liaison comme pour une molécule diatomique, le caractère ionique partiel se déduit du moment de liaison μ et de la longueur de liaison ℓ par :

$$\delta = \frac{\mu}{e \times \ell}$$

Application numérique : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Liaison C-O : $\mu = 1,2 \times 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$; $\ell_{\text{C-O}} = 143 \text{ pm}$

$$\delta = \frac{1,2 \times 3,336 \cdot 10^{-30}}{1,602 \cdot 10^{-19} \times 143 \cdot 10^{-12}} = 0,1747$$

soit : $\delta(\text{C-O}) = 17,5 \%$

Liaison C=O : $\mu = 2,7 \times 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$; $\ell_{\text{C=O}} = 120 \text{ pm}$

$$\delta = \frac{2,7 \times 3,336 \cdot 10^{-30}}{1,602 \cdot 10^{-19} \times 120 \cdot 10^{-12}} = 0,4685$$

soit : $\delta(\text{C=O}) = 46,9 \%$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.11

- La similitude entre polarisation d'une liaison et polarisation d'une molécule diatomique.

3.12*** Moment dipolaire d'une molécule polyatomique

- a) Le moment dipolaire $\vec{\mu}$ d'une molécule polyatomique est la somme vectorielle des moments de liaison.

Pour chaque dichlorobenzène, le moment dipolaire sera donc calculé comme la somme vectorielle des deux moments de liaison $\vec{\mu}$ (C-Cl) dont on suppose qu'ils sont égaux à μ_{CB} . Les schémas ci-dessous indiquent la composition des moments de liaison pour chacun des trois dichlorobenzènes.

1,2-dichlorobenzène	1,3-dichlorobenzène	1,4-dichlorobenzène
		$\vec{\mu} = \vec{0}$

Le 1,4-dichlorobenzène est apolaire ($\vec{\mu} = \vec{0}$).

Pour les 1,2- et 1,3 dichlorobenzènes, considérons les triangles rectangles AHB. Au sein de ces triangles,

$$AH = \frac{\mu}{2} = \mu_{CB} \times \cos \frac{\theta}{2}$$

$$\mu = 2 \mu_{CB} \times \cos \frac{\theta}{2}$$

Application numérique : $\mu_{CB} = 1,57 \text{ D}$

1,2 dichlorobenzène : $\theta = 60^\circ$; $\mu = 2 \times 1,57 \times \cos \frac{60}{2}$ soit : $\boxed{\mu = 2,72 \text{ D}}$ ($\mu_{\text{exp}} = 2,25 \text{ D}$)

1,3 dichlorobenzène : $\theta = 120^\circ$; $\mu = 2 \times 1,57 \times \cos \frac{120}{2}$ soit : $\boxed{\mu = 1,57 \text{ D}}$ ($\mu_{\text{exp}} = 1,48 \text{ D}$)

b) L'écart par rapport aux valeurs expérimentales est de $\approx 20 \%$ pour le 1,2 dichlorobenzène, et de $\approx 6 \%$ pour le 1,3 dichlorobenzène. Le modèle adopté pour le calcul est donc d'autant moins valide que les liaisons C-Cl sont proches.

Il faut par conséquent considérer que l'interaction mutuelle entre les liaisons polarisées C-Cl, interaction d'autant plus marquée que ces dernières sont voisines, confère à leur moment de liaison $\vec{\mu}$ (C-Cl) une valeur différente de $\vec{\mu}_{CB}$, contrairement à l'hypothèse du calcul ci-dessus.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.12

- Savoir composer des vecteurs (ici des moments de liaison).
- Apprendre à interpréter l'écart entre une mesure et le résultat d'un calcul selon un modèle, en se questionnant sur la validité du modèle.

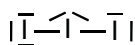
3.13*** Géométrie de quelques espèces triatomiques. Résonance

a) Ion triiodure I_3^-

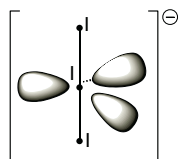
I appartient au groupe 17, et possède donc 7 électrons de valence.

Pour I_3^- : nombre d'électrons de valence : $3 \times 7 + 1 = 22$, soit 11 paires.

La représentation de Lewis de cet ion est :



Il est symbolisé par AX_2E_3 . La géométrie de base est une bipyramide à base triangulaire. Les doublets libres se trouvant dans le plan équatorial, la forme est linéaire.



• La liaison covalente

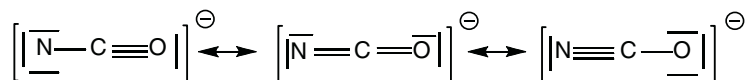
Remarque : L'hypervalence de l'iode central traduit son hybridation sp^3d .

b) L'ion cyanate NCO^- , le dioxyde de carbone CO_2 et l'ion azoture N_3^- comportent chacun 22 électrons. Ce sont des espèces isoélectroniques.

Ion cyanate NCO^-

N appartient au groupe 15 (5 électrons de valence), C au groupe 14 (4 électrons de valence) et O au groupe 16 (6 électrons de valence). Le nombre total d'électrons de valence est : $5 + 4 + 6 + 1 = 16$, soit 8 paires.

Trois représentations de Lewis de cet ion peuvent être proposées :

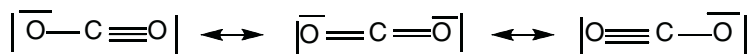


NCO^- est symbolisé par AX_2 . Sa géométrie de base et sa forme sont linéaires. Il y a résonance entre les trois formes mésomères limites ci-dessus.

Dioxyde de carbone CO_2

Le nombre total d'électrons de valence est : $4 + 2 \times 6 = 16$, soit 8 paires.

Trois représentations de Lewis de cette molécule peuvent être proposées :

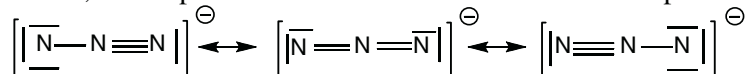


Comme NCO^- , CO_2 est symbolisé par AX_2 . La molécule est linéaire et siège d'une résonance entre les trois formes mésomères limites écrites ci-dessus.

Ion azoture N_3^-

Le nombre total d'électrons de valence est : $3 \times 5 + 1 = 16$, soit 8 paires.

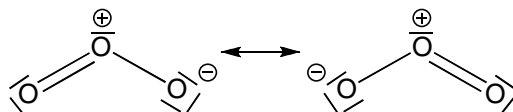
Comme précédemment, trois représentations de Lewis de cette molécule peuvent être proposées :



Comme NCO^- et CO_2 , N_3^- est symbolisé par AX_2 , où A est l'atome d'azote central. De façon analogue aux précédentes molécules, N_3^- est linéaire et siège d'une résonance. On relève d'ailleurs la similitude entre les formes mésomères limites des trois composés.

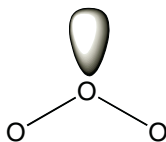
c) O appartenant au groupe 16, et ayant donc 6 électrons de valence, le nombre total d'électrons de valence est : $3 \times 6 = 18$, soit 9 paires.

Deux représentations de Lewis de O_3 peuvent être proposées :



La molécule est symbolisée par AX_2E (A est l'atome O central). La géométrie de base est un triangle équilatéral, mais la forme de la molécule est un triangle isocèle. La résonance entre les deux formes

mésomères explique que les liaisons O–O sont de longueurs égales et que $\ell_{\text{O-O}}$ (128 pm) est intermédiaire entre la longueur d'une simple liaison O–O (147 pm dans H–O–O–H) et celle d'une double liaison O=O (121 pm dans O₂).



Remarque.

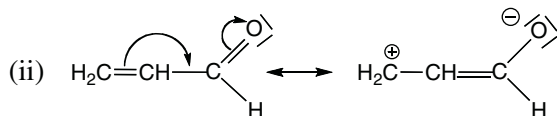
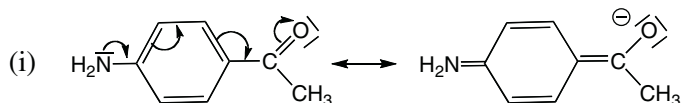
On doit attendre un angle de liaison un peu inférieur à 120°, en raison de la répulsion du doublet libre sur les paires liantes. Cete prévision est conforme à l'expérience, l'angle de liaison valant 116,13°.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.13

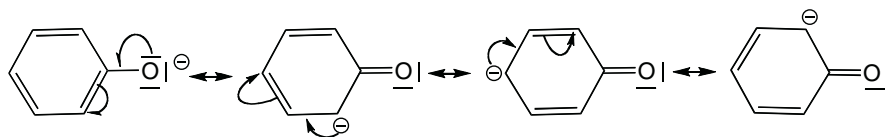
- La variété de structures, avec résonance ou non, avec hypervalence ou non, que peuvent présenter des édifices triatomiques.
- L'obtention de plusieurs structures de Lewis acceptables signifie qu'il y a résonance.

3.14** Résonance au sein de composés organiques

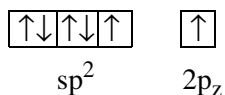
a) Les formes mésomères limites demandées sont :



(iii) Le composé étudié est le phénate de sodium C₆H₅O⁻ Na⁺. C'est l'ion phénate C₆H₅O⁻ qui est le siège de la résonance.

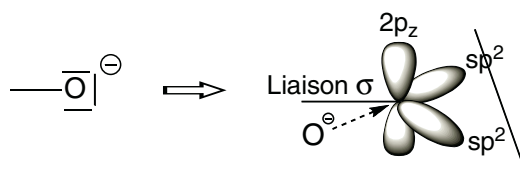


Pour qu'il y ait mésométrie, l'oxygène doit se trouver en état d'hybridation sp². La configuration de ses 6 électrons externes s'écrit alors :



• La liaison covalente

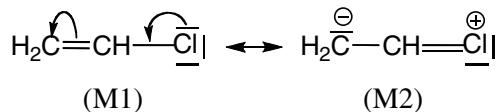
- L'électron célibataire sp^2 sert à établir la liaison σ avec l'atome de carbone.
- Quant à l'électron célibataire $2p_z$, il peut, au sein des formes mésomères :
 - soit établir la liaison π avec l'atome de carbone,
 - soit, apparié avec l'électron responsable de la charge négative, constituer un doublet libre perpendiculaire au plan de la molécule, susceptible de participer à la délocalisation électronique. Dans ce cas, les trois paires libres entourant l'atome d'oxygène, représentées par trois tirets analogues, ne sont pas équivalentes. Deux d'entre elles, les paires sp^2 , sont dans le plan, la troisième, $2p_z$, est perpendiculaire au plan, comme l'indique le croquis ci-dessous.



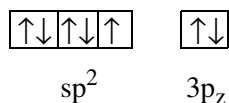
Rappelons toutefois que les formes mésomères ne sont pas des structures stables existantes, et que la molécule réelle présente une structure intermédiaire où les électrons π et p sont délocalisés.

b) Hybridation du chlore :

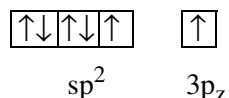
Les déplacements électroniques justifiant les formes mésomères du chlorure de vinyle sont :



Comme précédemment avec l'oxygène, il faut supposer que le chlore est en état d'hybridation sp^2 . La forme mésomère (M1) est compatible avec une configuration excitée des 7 électrons externes ; l'électron célibataire sp^2 sert à former la liaison σ C-Cl et le doublet libre $3p_z$ participe à la délocalisation électronique de part et d'autre du plan :



La forme mésomère (M2) est compatible avec la configuration suivante de Cl^+ , qui permet la formation de la double liaison ($\sigma + \pi$) avec l'atome de carbone :



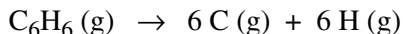
Mésomérie et électronégativité du chlore :

Le chlore participe à la mésomérie en raison de la délocalisation d'électrons p dont les orbitales sont perpendiculaires au plan de la molécule.

• La liaison covalente

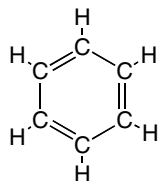
Évaluation de l'énergie de résonance par les enthalpies d'atomisation.

L'atomisation entraîne la rupture de toutes les liaisons de la molécule :



Pour alléger l'écriture, notons $\Delta_{\text{at}}H_1$, l'enthalpie molaire standard d'atomisation mesurée expérimentalement ($\Delta_{\text{at}}H_1 = + 5535 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Cette grandeur peut être calculée en affectant au benzène la structure d'une des formes mésomères ci-dessus :



Notons $\Delta_{\text{at}}H_2$ la valeur calculée. $\Delta_{\text{at}}H_2$ est la somme des enthalpies des liaisons présentes dans la formule ci-dessus (revoir la définition de l'enthalpie de liaison dans le § 3.3) :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{at}}H_2 &= 3 \times \Delta H^0(\text{C}-\text{C}) + 3 \times \Delta H^0(\text{C}=\text{C}) + 6 \times \Delta H^0(\text{C}-\text{H}) = 3 \times 346 + 3 \times 622,6 + 6 \times 415 \\ &\approx 5396 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Comme le montre la figure 3.3,

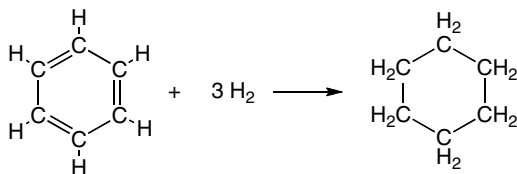
$$E_r = \Delta_{\text{at}}H_1 - \Delta_{\text{at}}H_2 = 5535 - 5396$$

$$\text{soit : } \boxed{E_r = 139 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Évaluation de l'énergie de résonance par les enthalpies d'hydrogénation.

L'enthalpie molaire standard d'hydrogénation du benzène C_6H_6 en cyclohexane C_6H_{12} a été mesurée expérimentalement. Comme précédemment, nous allègerons l'écriture en notant : $\Delta_{\text{hyd}}H_1 = - 210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Un calcul peut être effectué pour l'hydrogénation d'une forme mésomère selon :



En appelant $\Delta_{\text{hyd}}H_2$ l'enthalpie molaire standard d'hydrogénation calculée, on a :

$$\Delta_{\text{hyd}}H_2 = \sum(\text{enthalpies des liaisons rompues}) - \sum(\text{enthalpies des liaisons créées})$$

$$\Delta_{\text{hyd}}H_2 = 3 \times \Delta H^0(\text{C}=\text{C}) + 3 \times \Delta H^0(\text{H}-\text{H}) - 6 \times \Delta H^0(\text{C}-\text{H}) - 3 \times \Delta H^0(\text{C}-\text{C})$$

$$\Delta_{\text{hyd}}H_2 = 3 \times 622,6 + 3 \times 436 - 6 \times 415 - 3 \times 346 \approx - 352 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Comme le montre la figure 3.3,

$$E_r = \Delta_{\text{hyd}}H_1 - \Delta_{\text{hyd}}H_2 = -210 + 352$$

soit : $E_r = 142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Conclusion. Les résultats sont en accord, et conduisent à : $E_r \approx 140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.15

- Ce que représente l'énergie de résonance.
- L'énergie de résonance ne peut pas être mesurée directement. Sa détermination est toujours indirecte.
- La définition d'une enthalpie de liaison.
- Le calcul d'une enthalpie de réaction à partir des enthalpies de liaison.

4

INTERACTIONS NON COVALENTES (IONIQUE, VAN DER WAALS, LIAISON HYDROGÈNE)

RAPPELS DE COURS

Les interactions entre ions, les interactions de Van der Waals et la liaison hydrogène sont d'origine électrique.

4.1 INTERACTION ION-ION

● Force et énergie de Coulomb

L'intensité F de la force d'interaction entre deux ions dont les charges respectives sont, en valeur absolue, z_1e et z_2e , est donnée par la **loi de Coulomb** :

$$F = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \times \frac{1}{d^2} \quad (4.1)$$

où d est la distance de séparation des ions, ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r est la permittivité relative ou constante diélectrique du milieu environnant.

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1} ; \epsilon_r (\text{vide}) = 1 ; \epsilon_r (\text{air}) = 1,0005.$$

La relation 4.1 donne aussi bien l'intensité de la force d'attraction entre un cation C^{z_1+} et un anion A^{z_2-} , que l'intensité de la force de répulsion entre deux cations C^{z_1+} et C^{z_2+} ou entre deux anions A^{z_1-} et A^{z_2-} .

L'énergie potentielle de chacun des ions dans le champ électrique de l'autre est une **énergie de Coulomb** E_c . Par convention : E_c vaut 0 quand les ions sont séparés ($d \rightarrow \infty$) ; E_c est négative si l'interaction est attractive, positive si l'interaction est répulsive. Dans le cas de l'interaction attractive, on a :

$$E_c = -F \times d = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \times \frac{1}{d} \quad (4.2)$$

L'interaction ion-ion est une interaction à longue portée.

● Interaction ion-ion dans un solvant

L'interaction ion-ion, qui est une interaction forte dans le vide ($\epsilon_r = 1$), est atténuée dans un autre milieu, et ce d'autant plus que la constante diélectrique ϵ_r de ce dernier est élevée. Quand les ions

sont dissous, le solvant joue, selon la valeur de sa constante diélectrique, le rôle d'un écran plus ou moins efficace aux interactions coulombiennes.

Par exemple, dans l'eau, solvant de constante diélectrique élevée ($\epsilon_r \approx 80$), l'attraction entre ions de charge opposée est atténuée d'un facteur 80 par rapport au vide. Dès que les ions sont selon leur charge, séparés par une ou plusieurs couches de molécules d'eau, leur attraction mutuelle devient négligeable. Les ions sont alors « libres », c'est-à-dire indépendants l'un de l'autre, mais néanmoins hydratés.

Un solvant de constante diélectrique inférieure à 40 ne sépare pas tous les ions de charge opposée, une partie d'entre eux restent associés en **paires d'ions** en équilibre avec des ions libres. La proportion de paires d'ions augmente quand ϵ_r décroît.

On fait ainsi la distinction entre les **solvants dissociants** ($\epsilon_r > 40$) et les solvants partiellement ou non dissociants ($\epsilon_r \leq 40$).

Dans les milieux biologiques, les conditions d'environnement local des ions sont souvent analogues à celles d'un solvant peu dissociant. Il existe des paires d'ions appelées **ponts salins** qui jouent un rôle tant sur la structure, que sur la réactivité.

4.2 INTERACTION ION-DIPÔLE

L'énergie d'interaction E_{i-d} entre :

- un ion de charge ze assimilé à une charge ponctuelle,
- et un dipôle de moment dipolaire permanent $\vec{\mu}$,

situés à la distance d de l'un de l'autre et colinéaires, s'exprime par :

$$E_{i-d} = -\frac{ze\mu}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \times \frac{1}{d^2} \quad (4.3)$$

ϵ_0 et ϵ_r ont la même signification que ci-dessus. Le dipôle est supposé de taille négligeable par rapport à la distance de séparation d .

Le dipôle s'oriente naturellement de façon à ce que le pôle le plus proche de l'ion soit celui de charge opposée à celle de l'ion. L'interaction est donc attractive et la valeur de E_{i-d} est négative.

L'interaction ion-dipôle s'établit notamment lors de la solvation des ions par les molécules d'un solvant polaire. Dans l'eau, ce phénomène est appelé **hydratation** des ions.

4.3 INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

● Interaction dipôle-dipôle (Keesom)

Deux dipôles voisins s'orientent mutuellement. Leur interaction, de type dipôle-dipôle, est aussi appelée **interaction de Keesom**, ou effet d'orientation. Lorsque l'orientation mutuelle se produit dans un milieu fluide soumis à l'agitation thermique, l'énergie correspondante E_K est donnée par :

$$E_K = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \times \frac{1}{kT} \times \frac{1}{d^6} \quad (4.4)$$

ϵ_0 et ϵ_r ont la même signification que ci-dessus, μ_1 et μ_2 sont les normes des moments dipolaires permanents des dipôles en interaction, k est la constante de Boltzman ($k = 1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T est la température en K.

● *Interaction dipôle-dipôle induit (Debye)*

Une molécule (1) se comportant comme un dipôle permanent induit un dipôle au sein d'une molécule voisine (2) si le nuage électronique de cette dernière est susceptible de se déformer, c'est-à-dire si elle est « polarisable ».

L'aptitude d'une molécule à être polarisée est mesurée par sa **polarisabilité** α , telle que:

$$\vec{\mu}'_1 = \alpha \vec{E} \quad (4.5)$$

où $\vec{\mu}'_1$ est le moment dipolaire induit au sein de (2) par le champ électrique \vec{E} dû au dipôle permanent (1). α/ϵ_0 ayant la dimension d'un volume, le paramètre $\alpha'(\text{m}^3) = \alpha/4\pi\epsilon_0$, appelé volume de polarisabilité, est également utilisé.

Si les deux molécules (1) et (2) à proximité l'une de l'autre sont respectivement polaires et polarisables, elles induisent mutuellement un dipôle au sein de leur voisine. À leurs moments dipolaires permanents $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$, s'ajoutent les moments dipolaires induits $\vec{\mu}'_{11}$ et $\vec{\mu}'_{12}$. Le moment dipolaire total respectif de chacune des molécules est alors $\vec{\mu}'_1 = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}'_{11}$ et $\vec{\mu}'_2 = \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}'_{12}$.

L'interaction mutuelle résultante est appelée **interaction de Debye**, ou effet d'induction. L'énergie correspondante E_D est donnée par :

$$E_D = -\frac{\alpha_2 \mu'_1{}^2 + \alpha_1 \mu'_2{}^2}{(4\pi \epsilon_0 \epsilon_r)^2} \times \frac{1}{d^6} \quad (4.6)$$

α_1 et α_2 sont les polarisabilités de chacune des deux molécules ; ϵ_0 et ϵ_r ont la même signification que ci-dessus.

● *Interaction dipôle instantané-dipôle induit (London)*

Compte tenu des fluctuations électroniques, toute molécule apolaire possède à un instant donné un moment dipolaire instantané. Les molécules polaires sont le siège du même phénomène, le moment dipolaire instantané s'additionnant à chaque instant au moment dipolaire permanent.

Les dipôles instantanés induisent d'autres dipôles au sein des molécules voisines. Il en résulte, à tout instant, des moments dipolaires induits transitoires au sein de toutes les molécules.

L'interaction mutuelle attractive résultante est appelée **interaction de London**, ou effet de dispersion. L'énergie de London E_L entre deux molécules (1) et (2) est donnée par :

$$E_L = -\frac{3 \alpha_1 \alpha_2}{2 (4\pi \epsilon_0 \epsilon_r)^2} \times \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \times \frac{1}{d^6} \quad (4.7)$$

où I_1 et I_2 sont les énergies d'ionisation de chacune des deux molécules. Les autres paramètres ont les significations données ci-dessus.

L'interaction de London :

- augmente avec le nombre d'électrons et donc avec la masse molaire des molécules en interaction,
- est favorisée par le rapprochement des molécules, et dépend donc de leur forme (les formes allongées sont plus favorables au rapprochement que les formes sphériques),
- augmente quand les atomes constituant les molécules sont polarisables, c'est-à-dire contiennent beaucoup d'électrons.

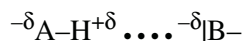
● Commentaires sur les interactions de Van der Waals

- Les interactions de Van der Waals sont à courte portée ; dans tous les cas, en milieu fluide, l'énergie varie en $1/d^6$.
- Aux très courtes distances se manifestent des forces de répulsion. La distance d'équilibre entre deux molécules soumises aux interactions de Van der Waals correspond au minimum de l'énergie potentielle d'interaction (attraction + répulsion) en fonction de la distance intermoléculaire (cf. exercice 4.4).
- Ce sont des interactions faibles, d'énergie comprise entre 0,2 et 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Elles sont omniprésentes, et par leur effet cumulatif sont responsables en très grande partie de la cohésion de la matière.

4.4 LIAISON HYDROGÈNE

● Définition

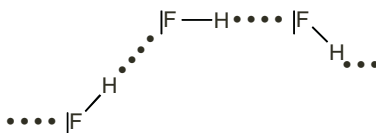
La **liaison hydrogène** (ou liaison H) est une interaction électrostatique entre deux molécules via un atome d'hydrogène. Ce dernier, lié de façon covalente à un atome A petit et électronégatif, est polarisé positivement. Il interagit avec un atome B d'une molécule voisine si B, petit et électronégatif, est polarisé négativement et porteur d'au moins un doublet libre. On représente la liaison H par un pointillé :



A et B sont généralement l'un des trois atomes : N, O ou F.

Exemple

au sein du fluorure d'hydrogène, il s'établit :



● Caractéristiques

- La longueur H \cdots B est de l'ordre de 100 à 200 pm, soit une longueur totale A-H \cdots B de 200 à 300 pm.

- L'énergie d'interaction est comprise entre 10 et 50 kJ.mol⁻¹.
- La liaison H peut être non linéaire, mais la configuration linéaire A–H... B est la plus stable ; la liaison H a donc un caractère directionnel, ce qui lui confère un rôle structurant.
- La liaison H peut être intermoléculaire ou intramoléculaire.
- La liaison H est très sensible à l'élévation de température.
- *Exemples de présence de la liaison hydrogène*
- La liaison H est présente dans l'eau dont la molécule est un double accepteur et un double donneur de liaisons hydrogène. Elle est responsable de la structure de la glace (cavités, densité inférieure à celle de H₂O (l), etc.)
- La liaison H contribue à la structure des molécules biologiques (cf. § 4.5).
- La liaison H contribue à la structure de polymères tels que les polyamides.

4.5 LES INTERACTIONS NON COVALENTES EN BIOLOGIE

Les interactions non covalentes sont la clé de la flexibilité et de la spécificité nécessaires au déroulement des processus biologiques. Elles permettent l'association de deux ou plusieurs molécules, ou de parties de molécules, afin que puissent s'exercer certaines fonctions. Leur caractère réversible autorise le réemploi de molécules « précieuses » pour le vivant comme les enzymes, les hormones, les vitamines.

La liaison hydrogène est la plus répandue, responsable en particulier de l'hybridation de l'ADN et de la structure en hélice ou en feuillets des chaînes peptidiques.

Les attractions ioniques sont également très présentes car, à pH 7-8, les chaînes latérales des acides aspartique et glutamique, déprotonées, sont chargées négativement, et celles de l'arginine, de l'histidine ou de la lysine, protonées, sont chargées positivement. Cependant, l'environnement salin des groupes chargés atténue les attractions électrostatiques dès que la distance entre les parties chargées augmente.

En revanche, il existe une interaction non covalente de grande importance en milieu biologique qui n'a pas été décrite ci-dessus car elle s'explique par des considérations thermodynamiques qui ne relèvent pas de cet ouvrage. Il s'agit de l'**effet hydrophobe**. Cet effet se traduit par le rapprochement énergétiquement favorable de groupes apolaires ou hydrophobes ; cette association minimise le nombre de cavités que l'eau, qui est repoussée par les groupes apolaires, forme pour les inclure, et ce en renforçant sa structure. L'impact des interactions hydrophobes sur la conformation d'une protéine est de rassembler une bonne part des chaînes latérales apolaires à l'intérieur de la molécule repliée ou ramassée en pelote.

Parmi les interactions de Van der Waals, les attractions de London, inhérentes aux parties apolaires, sont considérées comme généralement moins importantes en milieu biologique que les trois interactions citées ci-dessus.

Bien qu'isolément les interactions non covalentes soient faibles, l'association d'un grand nombre d'entre elles crée une organisation robuste, comme celle qui est responsable de la

conformation des protéines. Certains solvants ou une élévation de température peuvent cependant rompre les interactions non covalentes; la protéine alors dépliée est dénaturée.

ÉNONCÉS DES EXERCICES

Rappel sur la force des liaisons (cf. livre CG/SM, tableau 5.1, p. 127) :

Liaisons (ou interactions) fortes : énergie $> 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Liaisons (ou interactions) faibles : énergie $< 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Données pour l'ensemble des exercices :

Permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,602.10^{-19} \text{ C}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann : $k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

$1 \text{ eV} = 1,602.10^{-19} \text{ J}$

$1 \text{ D (debye)} = 3,336.10^{-30} \text{ C.m}$

4.1* Interaction ion-ion

Soient deux ions Na^+ et Cl^- en solution dans l'eau à 20°C , séparés l'un de l'autre d'une distance moyenne de 350 pm.

- Calculer l'intensité de la force d'attraction coulombienne entre Na^+ et Cl^- , ainsi que l'énergie correspondante exprimée en kJ.mol^{-1} . La constante diélectrique de l'eau à 20°C vaut $\epsilon_r = 80,1$.
- Comparer aux valeurs dans le vide.
- Dans chaque cas, préciser si l'interaction électrostatique entre Na^+ et Cl^- est forte ou faible.
- Que devient l'énergie d'interaction entre Na^+ et Cl^- en solution dans l'eau lorsque la distance de séparation est de 1 nm ?

4.2** Interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit

On considère du gaz ammoniac à la température de 273 K, et à une pression telle que la distance moyenne de séparation d entre les molécules est de 500 pm.

- Calculer l'énergie d'interaction dipôle-dipôle entre deux molécules NH_3 (g), sachant que leur moment dipolaire permanent est : $\mu = 1,47 \text{ D}$; exprimer l'énergie en kJ.mol^{-1} .
- Calculer, en Debye, le moment dipolaire induit au sein d'une molécule NH_3 (g) par une molécule voisine. Le volume de polarisabilité de NH_3 est $\alpha' = 2,22.10^{-30} \text{ m}^3$. Calculer ensuite l'énergie d'interaction dipôle-dipôle induit entre deux molécules NH_3 (g) ; l'exprimer en kJ.mol^{-1} .
- Les interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit sont-elles les seules existant au sein de NH_3 (g) ?

Précision. Chaque molécule NH_3 sera considérée comme un dipôle ponctuel, produisant à une distance d un champ électrique donné par :

$$E = \frac{2 \mu}{4 \pi \epsilon_0 d^3}$$

4.3** Énergie de London au sein d'un gaz

Les interactions de Van der Waals s'exercent au sein des gaz. Cependant aux conditions usuelles de température et de pression, beaucoup de gaz occupent un volume tel que ces interactions sont quasiment négligeables, ce qui permet d'appliquer le modèle du gaz parfait (dont la principale caractéristique est : absence d'interactions au sein des atomes ou molécules).

En revanche, la réduction du volume d'une quantité donnée de gaz rapproche les molécules et peut conduire à abandonner le modèle du gaz parfait et à adopter le modèle du gaz réel proposé par Van der Waals. Pour évaluer l'incidence de la variation de volume d'un gaz sur l'interaction de London, exprimer la variation relative de l'énergie de cette interaction au sein d'un gaz dont le volume est multiplié par un facteur k . Faire le calcul pour $k = 0,1$.

4.4*** Potentiel de Lennard-Jones et rayon de Van der Waals

La somme des énergies d'attraction de Van der Waals ($E_K + E_D + E_L$) varie en $1/d^6$. Aux faibles valeurs de d , se manifestent, outre les attractions, des forces répulsives entre noyaux, et entre électrons des atomes respectifs. L'énergie de répulsion peut être modélisée par une fonction dite « potentiel de Lennard-Jones » en $1/d^n$, n étant supérieur à 6 ; une des valeurs les plus fréquemment utilisées est $n = 12$. L'énergie potentielle totale d'un système de deux molécules est alors de la forme :

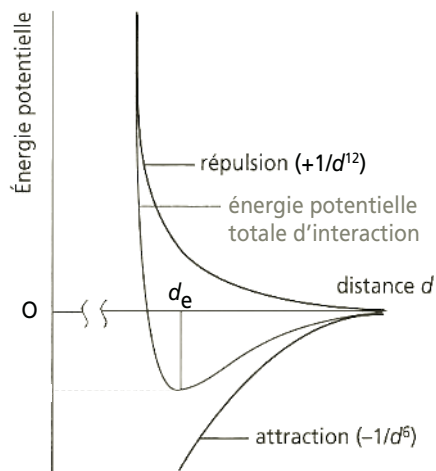
$$E = -\frac{A}{d^6} + \frac{B}{d^{12}} \quad (4.8)$$

La variation de E avec la distance d entre les molécules est représentée sur la figure ci-dessous. Le minimum de cette courbe correspond à la position d'équilibre des deux molécules.

L'équation 4.8 peut être formulée :

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 \right] \quad (4.9)$$

- Quel est le sens physique de σ ?
- Dériver l'équation 4.9 par rapport à d . Exprimer la distance à l'équilibre d_e en fonction de σ et calculer la valeur de E_e à l'équilibre. Quel est le sens physique de ϵ ?
- Si les « molécules » sont des atomes de gaz noble, ou des molécules diatomiques homonucléaires (H_2 , N_2 , etc.), on appelle **rayon de Van der Waals** la



quantité égale à la moitié de la distance d_e de séparation à l'équilibre. Calculer les rayons de Van der Waals des atomes Ar ($\sigma = 340$ pm) et Xe ($\sigma = 410$ pm).

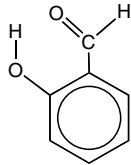
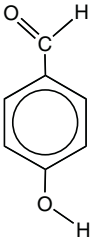
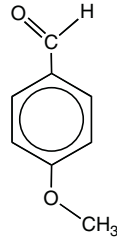
4.5* Interactions de Van der Waals et constantes physiques

Les températures de fusion (pF) et d'ébullition (pE), ainsi que les masses molaires des dihalogènes sont données dans le tableau ci-dessous. Préciser leur état physique dans les conditions usuelles de température et de pression, et commenter l'évolution des pF et pE quand on passe du difluor au diiode.

	M ($g \cdot mol^{-1}$)	pF ($^{\circ}C$)	pE ($^{\circ}C$)
F ₂	38,0	-219,6	-188,1
Cl ₂	70,9	-101,5	-34,04
Br ₂	159,8	-7,2	58,8
I ₂	253,8	113,7	184,4

4.6* Liaison hydrogène et températures de changement d'état

- a) Le diéthyléther (C₂H₅OC₂H₅) et le 1-butanol (C₄H₉OH) ont même formule brute (C₄H₁₀O). Le premier bout à 34,5 °C, le second à 117 °C. Expliquer cette différence.
- b) Expliquer les différences entre les points de fusion des composés suivants :

Composé	I	II	III
Formule			
Nom	2-hydroxybenzaldéhyde	4-hydroxybenzaldéhyde	4-méthoxybenzaldéhyde
pF ($^{\circ}C$)	-7	116	-1

4.7** Liaison hydrogène en phase gazeuse

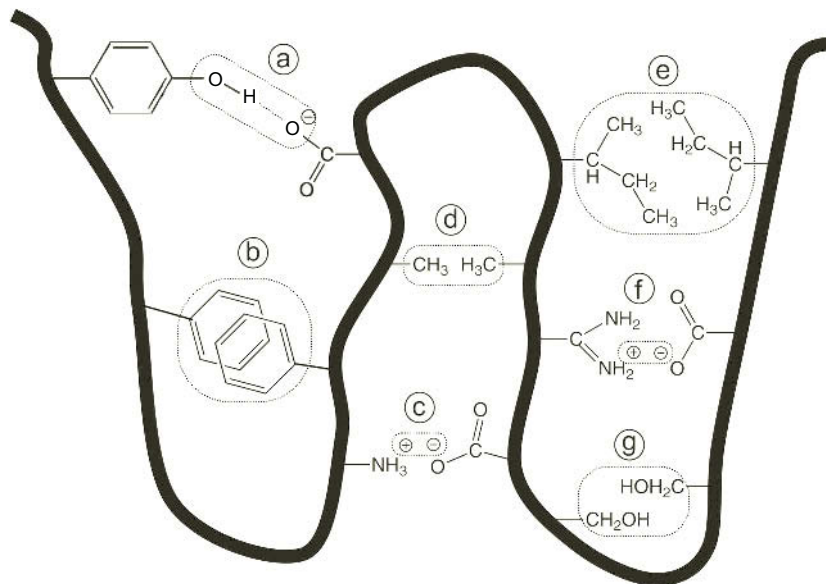
La densité d du fluorure d'hydrogène gazeux diminue quand la température augmente :

t ($^{\circ}C$)	21,4	38,0	88
d	1,78	1,04	0,71

En attribuant à l'air la masse molaire moyenne de $29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et en considérant que l'air comme le fluorure d'hydrogène se comportent comme le gaz parfait, interpréter cette observation.

4.8* Interactions non covalentes responsables du repliement des protéines

La figure ci-dessous résume les différentes interactions non covalentes susceptibles de contribuer à la structure tridimensionnelle d'une protéine. Les identifier.



DU MAL À DÉMARRER ?

- 4.1 Revoir les interactions ion-ion (§ 4.1).
- 4.2 Revoir les interactions de Van der Waals (§ 4.3).
- 4.3 Se souvenir que la dimension d'un volume est L^3 (cube d'une longueur).
- 4.4 Rechercher les dimensions de σ et ϵ . Revoir la dérivée de la fonction x^{-n} .
- 4.5 et 4.6 Réfléchir à la relation entre température de changement d'état d'un corps pur et forces intermoléculaires en phases condensées (solide et liquide).
- 4.7 Se souvenir que des liaisons hydrogène s'établissent au sein de HF, et qu'elles sont « fortes » car le fluor est le plus électronégatif de tous les éléments.
- 4.8 Porter une attention particulière à l'effet hydrophobe.

4.1* Interaction ion-ion

L'intensité de la force d'attraction et l'énergie coulombienne (F_1 et E_{c1}) entre Na^+ et Cl^- sont obtenues en utilisant les formules 4.1 et 4.2.

Application numérique : $z_1 = 1$; $z_2 = 1$; $\epsilon_r = 80,1$; $d = 350 \cdot 10^{-12}$ m.

$$F_1 = \frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4\pi \times 8,854 \cdot 10^{-12} \times 80,1 \times (350 \cdot 10^{-12})^2} \quad \boxed{F_1 = 2,35 \cdot 10^{-11} \text{ N}}$$

$$E_{c1} = -F_1 \times d = -2,35 \cdot 10^{-11} \times 350 \cdot 10^{-12} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 10^{-3} \quad \boxed{E_{c1} \approx -5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Les valeurs de ces grandeurs dans le vide (F_2 et E_{c2}) sont obtenues en multipliant F_1 et E_{c1} par la constante diélectrique de l'eau, $\epsilon_r = 80,1$.

Application numérique :

$$F_2 = 2,35 \cdot 10^{-11} \times 80,1 \quad \boxed{F_2 = 1,88 \cdot 10^{-9} \text{ N}}$$

$$E_{c2} = -5 \times 80,1 \quad \boxed{E_{c2} \approx -400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$|E_{c2}| > 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'interaction ion-ion dans le vide est une interaction forte. Cette interaction est responsable de la cohésion des cristaux ioniques ; dans ce cas, l'énergie, appelée « énergie réticulaire », tient compte de l'ensemble des interactions attractives et répulsives des cations et anions présents.

$|E_{c1}| < 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans l'eau, l'interaction est faible.

$d = 1 \text{ nm}$, soit 10^{-9} m. La formule 4.2 montre que E_c est inversement proportionnelle à d . On en déduit la nouvelle valeur de E_{c1} pour $d = 1 \text{ nm}$:

$$E_{c1} = -5 \times \frac{350 \cdot 10^{-12}}{10^{-9}} = -5 \times 0,35 \quad \boxed{E_{c1} \approx -1,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Pour une augmentation de la distance de séparation de près d'un facteur 3, l'atténuation de l'énergie coulombienne n'est que de 35 %. Cela caractérise une interaction à longue portée.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 4.1

- Les expressions de la force et de l'énergie coulombienne.
- L'atténuation de ces grandeurs quand on passe du vide à l'eau, en relation avec le caractère dissociant du solvant eau.
- La longue portée de l'interaction coulombienne.

4.2** Interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit

L'énergie E_K d'interaction dipôle-dipôle entre des molécules séparées par une distance d en milieu fluide est donnée par la formule 4.4. Lorsque les molécules sont identiques et dans le vide, E_K s'exprime par :

$$E_K = -\frac{2 \mu^4}{3 (4\pi \epsilon_0)^2} \times \frac{1}{kT} \times \frac{1}{d^6}$$

Application numérique : $\mu = 1,47 \text{ D} = 1,47 \times 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$; $d = 500 \text{ pm}$; $T = 273 \text{ K}$.

$$E_K = -\frac{2 \times (1,47 \times 3,336 \cdot 10^{-30})^4}{3 \times (4 \times \pi \times 8,854 \cdot 10^{-12})^2} \times \frac{1}{1,38 \cdot 10^{-23} \times 273} \times \frac{1}{(500 \cdot 10^{-12})^6} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 10^{-3}$$

$$E_K = -0,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Le moment dipolaire induit au sein d'une molécule par un champ électrique \vec{E} dépend de sa polarisabilité (formule 4.5) :

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}$$



Le même symbole E est utilisé pour l'énergie et pour le champ électrique.

$\vec{\mu}_i$ et \vec{E} sont colinéaires ; de plus $\alpha = 4 \pi \epsilon_0 \alpha'$.

On a donc : $\mu_i = 4 \pi \epsilon_0 \alpha' E$

Le champ électrique E généré par une molécule de NH_3 , considérée comme un dipôle ponctuel de moment dipolaire permanent μ , est, à une distance d :

$$E = \frac{2 \mu}{4 \pi \epsilon_0 d^3}$$

On en déduit : $\mu_i = \frac{2 \mu \alpha'}{d^3}$

Application numérique : $\alpha' = 2,22 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$; $\mu = 1,47 \text{ D}$; $d = 500 \text{ pm}$.

$$\mu_i = \frac{2 \times 1,47 \times 2,22 \cdot 10^{-30}}{(500 \cdot 10^{-12})^3}$$

Soit : $\mu_i = 0,05 \text{ D}$

L'énergie E_D d'interaction dipôle-dipôle induit est donnée par la formule 4.6. Lorsque les molécules sont identiques et dans le vide, E_D s'exprime par :

$$E_D = -\frac{2 \alpha \mu'^2}{(4\pi \epsilon_0)^2} \times \frac{1}{d^6} = -\frac{2 \alpha' \mu'^2}{4\pi \epsilon_0} \times \frac{1}{d^6}$$

μ' est le moment dipolaire total (permanent + induit). En considérant $\vec{\mu}$ et $\vec{\mu}_i$ colinéaires, $\mu' = \mu + \mu_i$.

Application numérique : $\alpha' = 2,22 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$; $\mu' = 1,47 + 0,05 = 1,52 \text{ D}$; $d = 500 \text{ pm}$.

$$E_D = -\frac{2 \times 2,22 \cdot 10^{-30} \times (1,52 \times 3,336 \cdot 10^{-30})^2}{4 \times \pi \times 8,854 \cdot 10^{-12}} \times \frac{1}{(500 \cdot 10^{-12})^6} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 10^{-3}$$

$$E_D = -0,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

c) Aux interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit se superposent les interactions dipôle instantané-dipôle induit (London, énergie E_L) qui sont présentes au sein de tout ensemble d'atomes ou de molécules. L'énergie potentielle totale des interactions attractives de Van der Waals est la somme : $E_K + E_D + E_L$.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 4.2

- La différence entre les interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit.
- La différence entre moment dipolaire permanent et moment dipolaire induit, ainsi que la différence d'ordre de grandeur entre ces deux moments dipolaires.
- La coexistence, au sein d'un ensemble de molécules polaires, des trois interactions de Van der Waals dont les énergies s'additionnent.

4.3** Énergie de London au sein d'un gaz

Selon la relation 4.7, l'énergie E_L de l'interaction de London est proportionnelle à $1/d^6$, c'est-à-dire à d^{-6} , où d représente la distance intermoléculaire moyenne entre les particules (atomes ou molécules) du gaz. Par ailleurs, un gaz est une phase diluée dont le volume V est proportionnel à d^3 . Donc :

$$d \propto V^{1/3}$$

$$E_L = \lambda \times d^{-6} = \lambda' \times (V^{1/3})^{-6} = \lambda' \times V^{-2}$$

où λ et λ' sont des constantes de proportionnalité.

Si le gaz passe d'un état (1) où son volume est V_1 , à un état (2) où son volume est $V_2 = k \times V_1$,

$$(E_L)_2 = \lambda' \times V_2^{-2} = \lambda' \times k^{-2} \times V_1^{-2} = k^{-2} \times (E_L)_1$$

$$\frac{(E_L)_2}{(E_L)_1} = k^{-2}$$

Application numérique : $k = 0,1$ (le gaz est comprimé 10 fois ; le facteur 10 est le facteur de compression).

$(E_L)_2 = 100 \times (E_L)_1$; l'énergie de London est multipliée par 100.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 4.3

- La variation de l'énergie d'interaction de London en $1/d^6$.
- Comprimer un gaz rapproche les molécules les unes des autres et augmente leur énergie potentielle mutuelle. En particulier, l'énergie de London est multipliée par le carré du facteur de compression. Le modèle « gaz parfait » valide pour un gaz occupant un certain volume peut ainsi devenir non adapté lorsque le volume de ce gaz est réduit.

4.4* Potentiel de Lennard-Jones et rayon de Van der Waals**

a) Dans l'équation 4.9, σ est homogène à une longueur, et ϵ à une énergie.

Cette relation peut être écrite :

$$E = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{d}\right)^6 \left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^6 - 1 \right]$$

Si $d = \sigma$, $E = 0$;

si $d > \sigma$, $\sigma/d < 1$ et $E < 0$; inversement, si $d < \sigma$, $\sigma/d > 1$ et $E > 0$.

Par conséquent σ représente la distance minimale au-delà de laquelle le système est énergétiquement favorable ($E \leq 0$). Autrement dit :

σ est la distance minimale d'approche des deux molécules.

b) En dérivant l'équation 4.9, on obtient :

$$\frac{dE}{dd} = 24 \epsilon \sigma^6 d^{-7} (1 - 2 \sigma^6 d^{-6})$$

À l'équilibre : l'énergie E est minimale et vaut E_e ;

$dE/dd = 0$ et $d = d_e$. Par conséquent :

$$1 - 2 \sigma^6 d_e^{-6} = 0$$

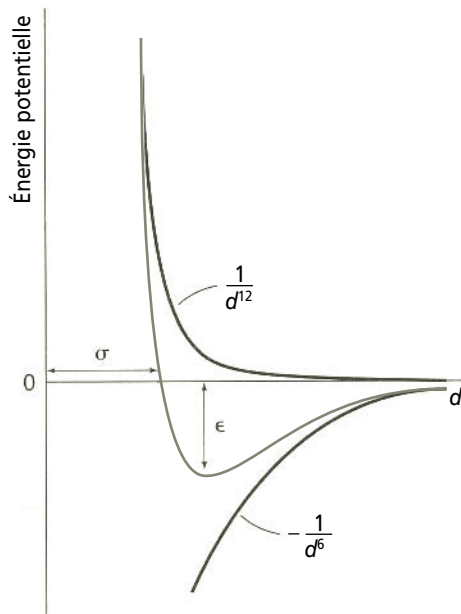
$$d_e = \sigma (2)^{1/6}$$

La valeur de E_e est obtenue en remplaçant d par sa valeur à l'équilibre : $d_e = \sigma (2)^{1/6}$ dans l'équation 4.9. On obtient :

$$E_e = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\sigma(2)^{1/6}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sigma(2)^{1/6}}\right)^6 \right] = 4\epsilon \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{2} \right]$$

$$E_e = -\epsilon$$

ϵ est donc la valeur absolue de l'énergie potentielle du système à l'équilibre, appelée également « profondeur du puits de potentiel ».



c) Le rayon de Van der Waals r_{vdW} est égal à la moitié de d_e .

$$r_{\text{vdW}} = \frac{\sigma (2)^{1/6}}{2} = \sigma (2)^{-5/6} = 0,561 \times \sigma$$

Application numérique :

Ar ($\sigma = 340$ pm) ; $r_{\text{vdW}}(\text{Ar}) = 191$ pm

Xe ($\sigma = 410$ pm) ; $r_{\text{vdW}}(\text{Xe}) = 230$ pm

Remarque : Le terme en $1/d^{12}$ n'est pas très bien adapté pour représenter les interactions répulsives de « molécules » autres que les atomes de gaz noble. Pour une approche plus précise, on améliore le modèle en lui substituant un terme en $e^{-ad/\sigma}$.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 4.4

- La distance d_e entre deux molécules voisines est telle que l'énergie potentielle du système, somme de l'énergie des attractions de Van der Waals (négative) et de l'énergie des répulsions à très courte distance (positive), soit minimale.
- L'évolution de l'énergie potentielle en fonction de d peut être modélisée par le modèle de Lennard-Jones.
- Il est souvent nécessaire d'améliorer le modèle de Lennard-Jones en remplaçant la fonction en $1/d^{12}$ (modélisant l'énergie de répulsion) par une fonction exponentielle.

4.5* Interactions de Van der Waals et constantes physiques

Dans les conditions usuelles de température et de pression : F_2 et Cl_2 sont des gaz ; Br_2 est un liquide et I_2 est un solide.

L'augmentation monotone des températures de changement d'état quand on passe de F_2 à I_2 traduit l'augmentation des interactions intermoléculaires.

Comme les molécules considérées sont apolaires, elles ne subissent que des interactions de London (dipôle instantané-dipôle induit). L'augmentation de ces dernières est due à :

- l'augmentation des masses molaires, et donc des nombres d'électrons, en passant de F_2 à I_2 ;
- l'augmentation de la polarisabilité des atomes d'halogènes quand on descend dans le groupe 17 de la classification périodique.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 4.5

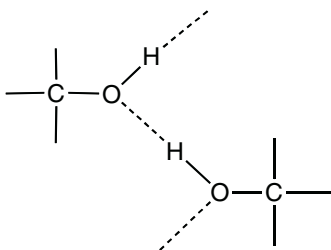
- Les valeurs des constantes physiques reflètent l'importance des interactions intermoléculaires.
- L'interaction de London croît avec la masse moléculaire.
- L'interaction de London croît avec la polarisabilité des atomes appartenant aux molécules.

4.6* Liaison hydrogène et températures de changement d'état

- a) Le 1-butanol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{H}$ est beaucoup moins volatil que le diéthyléther. Les interactions intermoléculaires au sein du 1-butanol liquide sont donc beaucoup plus fortes qu'au sein du diéthyléther liquide.

Les deux composés comportent autant d'atomes identiques. Les molécules ont des formes allongées voisines et des polarités qu'on peut estimer semblables. Les interactions de Van der Waals ne doivent donc pas beaucoup différer en phase liquide.

La différence de volatilité ne peut donc résulter que de la cohésion supplémentaire due aux liaisons hydrogène intermoléculaires au sein du 1-butanol liquide, qui n'existent pas dans le diéthyléther :



- b) $pF(\text{II}) > pF(\text{I})$: Le groupe $-\text{OH}$ de I s'associe à l'oxygène du carbonyle de la même molécule par **liaison hydrogène intramoléculaire**. Le groupe $-\text{OH}$ de II s'associe à l'oxygène du carbonyle d'une molécule voisine par **liaison hydrogène intermoléculaire**. La phase solide de II présente donc une plus grande cohésion que celle de I.

$pF(\text{II}) > pF(\text{III})$: La molécule III n'a pas de groupe $-\text{OH}$ susceptible de donner des liaisons hydrogène. Au sein de la phase solide, il n'existe que des interactions de Van der Waals, contrairement à la phase solide de II où des liaisons hydrogène se superposent aux interactions de Van der Waals.

$pF(\text{I}) \approx pF(\text{III})$: Les liaisons intermoléculaires dans les phases solides de I et de III sont d'énergie comparable. Donc au sein de I, comme au sein de III, n'existent que des interactions de Van der Waals. Cela confirme le fait que les groupes $-\text{OH}$ des molécules de I sont engagés dans des liaisons hydrogène seulement intramoléculaires.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 4.6

- Les composés dont les molécules sont susceptibles d'être associées par liaisons hydrogène intermoléculaires, présentent des températures de fusion et d'ébullition plus élevées que celles de molécules similaires ne subissant que des interactions de Van der Waals.

4.7** Liaison hydrogène en phase gazeuse

Rappel 1 : La **densité d'un gaz** est le rapport de la masse volumique du gaz à la masse volumique de l'air, les deux masses volumiques étant mesurées dans les mêmes conditions de température et de pression. Lorsque les gaz suivent le modèle du gaz parfait, la densité est indépendante de la température et de la pression.

Rappel 2 : Lorsqu'un gaz est un mélange (toujours homogène), sa « masse molaire » est la moyenne des masses molaires des gaz i le constituant, pondérées par leur fraction molaire x_i . Ainsi :

$$M(\text{air}) = x_{\text{N}_2} \times M(\text{N}_2) + x_{\text{O}_2} \times M(\text{O}_2) + x_{\text{Ar}} \times M(\text{Ar}) + \dots$$

L'expérience montre que la densité du fluorure d'hydrogène diminue avec la température.

Cela peut être expliqué en proposant que le fluorure d'hydrogène, qui est un corps pur, soit constitué d'un mélange d'agrégats $(\text{HF})_n$ où les monomères HF sont associés par liaisons hydrogène. En effet, F étant très électronégatif, les liaisons hydrogène présentes en phase liquide peuvent être partiellement conservées en phase vapeur, tout en étant progressivement détruites lorsque la température augmente ; l'élévation de température induit donc à la fois une diminution des valeurs de n et une diminution du nombre d'agrégats.

Cette hypothèse est cohérente avec la diminution de densité, car cette dernière reflète une diminution de la masse molaire moyenne \bar{M} qu'on peut attribuer au fluorure d'hydrogène gazeux constitué, à toute température, d'une distribution d'agrégats de compositions n_i différentes, et de monomères ($n_i = 1$). Posons :

$$\bar{M} = \bar{n} \times M(\text{HF})$$

\bar{n} est le nombre moyen de monomères par entité ; $M(\text{HF})$ est la masse molaire du monomère.

Le calcul de \bar{n} permet d'estimer la quantité de liaisons H conservées en phase vapeur. Le fluorure d'hydrogène et l'air se comportant comme le gaz parfait, ils ont le même volume molaire V_m à chaque température. On a :

$$d = \frac{\bar{M}/V_m}{M(\text{air})/V_m} = \frac{\bar{M}}{M(\text{air})} \quad \text{soit : } \bar{M} = M(\text{air}) \times d$$

$$\bar{n} = \frac{\bar{M}}{M(\text{HF})} = \frac{M(\text{air})}{M(\text{HF})} \times d$$

Application numérique : $M(\text{air}) = 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{HF}) = 20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$\bar{n} = \frac{29}{20} \times d = 1,45 \times d$$

t ($^{\circ}\text{C}$)	21,4	38,0	88
d	1,78	1,04	0,71
\bar{M} ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	51,62	30,16	20,60
\bar{n}	2,58	1,51	1,03

Discussion :

– les valeurs de \bar{n} portées dans le tableau ne sont pas entières, ce qui valide l'hypothèse de l'existence d'une distribution d'agrégats de compositions n_i différentes et de monomères.

Chapitre 4 • Interactions non covalentes (ionique, Van der Waals, liaison hydrogène)

- la décroissance de \bar{n} quand t croît traduit la disparition des agrégats. À 88 °C, il ne subsiste presque plus de liaisons H en phase gazeuse ($\bar{n} \approx 1$).

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 4.7

- L'existence de liaisons hydrogène au sein de HF (g) en raison de la forte électronégativité du fluor.
- L'incidence de ce phénomène sur la densité du gaz et sur la variation de cette dernière avec la température.

4.8* Interactions non covalentes responsables du repliement des protéines

Les différentes interactions non covalentes représentées sur la figure sont :

- liaison hydrogène entre un groupe hydroxyle neutre et un groupe carboxylate chargé négativement ;
- interaction hydrophobe entre noyaux aromatiques, appelé « empilement » (« stacking » en anglais), due à la répulsion mutuelle de l'eau solvant ;
- attraction électrostatique, dépendant fortement de la distance ;
- interaction hydrophobe ;
- interaction hydrophobe ;
- attraction électrostatique, dépendant fortement de la distance ;
- interactions de Van der Waals (Keesom, Debye et London).

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 4.8

- L'importance des interactions non covalentes en biologie.
- La distinction entre les interactions de Van der Waals qui, quand elles s'exercent en solution, s'établissent sans répulsion du solvant, et l'effet hydrophobe, d'importance fondamentale en milieu vivant.

SOLUTIONS AQUEUSES DE COMPOSÉS IONIQUES

5

RAPPELS DE COURS

5.1 RAPPELS SUR LES SOLUTIONS ET SUR LES COMPOSÉS IONIQUES

Une solution aqueuse (non saturée) d'un composé ionique est un mélange homogène dont le **solvant** (majoritaire) est l'eau et le **soluté** (minoritaire) est un composé ionique.

Le terme « composé ionique » s'applique aux solides cristallins ioniques. Dans la pratique courante, ce sont, selon la terminologie d'Arrhenius (*cf.* § 6.1) des « sels » (NaCl, K₂SO₄, etc.) ou certaines « bases » (NaOH, KOH, etc.). Il n'existe pas d'acides courants qui soient des solides ioniques. Certains composés ioniques peuvent comporter des cations de nature différente, comme les **aluns** (par exemple : AlK(SO₄)₂, alun de potassium).

La dissolution dans l'eau de cristaux ioniques donne naissance aux solutions aqueuses ioniques où les cations et anions constitutifs du cristal, hydratés, sont dispersés au sein de la solution.

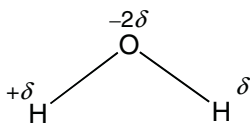
Si les ions dissous sont suffisamment éloignés les uns des autres pour être sans interaction électrostatique mutuelle, la solution est qualifiée de **solution idéale**. On tend vers cette situation aux très faibles concentrations. Toute solution non idéale est une **solution réelle**.

5.2 L'EAU ET SES PARTICULARITÉS

● La molécule d'eau isolée

La géométrie de base de la molécule H₂O est tétraédrique (AX₂E₂). La forme de H₂O est un triangle isocèle, l'atome O portant deux doublets libres dirigés de part et d'autre du plan de la molécule. Les liaisons O–H mesurent 96 pm et l'angle entre ces liaisons vaut 104,5°.

La différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'hydrogène est telle que les liaisons O–H sont polarisées (charges partielles + δ sur les atomes H et -2δ sur l'atome O). La molécule H₂O possède ainsi un moment dipolaire permanent de 1,85 D (*cf.* § 3.3).



● L'eau liquide

L'**eau liquide** est un réseau tridimensionnel de molécules H_2O associées par liaisons hydrogène, qui se rompent et se reforment aléatoirement en permanence. Si, malgré ces liaisons, l'eau est fluide, c'est en raison de leur très courte durée de vie (en moyenne une picoseconde par liaison hydrogène, soit 10^{-12} s).

Sur le plan structural, l'organisation due aux liaisons hydrogène fait de l'eau un liquide peu dense : 51 % du volume occupé par l'eau liquide ne contient pas de matière.

Sur le plan thermodynamique, les liaisons hydrogène confèrent à l'eau un caractère très cohésif qui se traduit par des températures d'ébullition et de fusion, ainsi que des enthalpies de changement d'état, anormalement élevées par rapport aux composés hydrogénés des éléments du groupe 16.

Sur le plan diélectrique, l'eau affaiblit notablement les champs électriques dus aux ions dissous, en raison de sa constante diélectrique élevée : $\epsilon_r = 80,1$ à 20°C , et $78,3$ à 25°C (cf. § 4.1).

Par ailleurs, l'eau est le siège d'une auto-ionisation qui engendre une quantité infime d'ions H_3O^+ et OH^- . Le peu d'ions formés est illustré par les rapports suivants :

$[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}] = [\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-9}$ (à 25°C). La conduction électrique dans un liquide étant due à la migration des ions sous l'influence du champ électrique imposé, l'eau ultra-pure qui ne contient quasiment pas d'ions se comporte comme une substance isolante (conductivité : $\sigma = 5,48 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$). En revanche, les eaux usuelles, soit naturelles, soit à usage domestique ou industriel, sont chargées de sels minéraux et conduisent le courant électrique (cf. § 5.5).

L'eau liquide est très polaire car, au moment dipolaire permanent de chaque molécule, s'ajoutent les effets de polarisation mutuels des molécules les unes sur les autres. Cela confère un moment dipolaire moyen de 3 D aux molécules d'eau en phase liquide. Cette propriété est cruciale pour le rôle de solvant que joue l'eau sur notre planète.

5.3 L'EAU HYDRATE ET DISSOUT LES IONS

● Dissolution d'un cristal ionique

Un **cristal ionique** est un assemblage régulier des cations et d'anions (figure 5.1). La cohésion de l'édifice est due aux attractions électrostatiques. La stœchiométrie est telle que l'ensemble est électriquement neutre.

Comment l'eau, mise en contact avec un cristal soluble, le dissout-elle ?

Au contact des ions, la structure de l'eau est perturbée car les molécules d'eau, polaires, s'orientent de façon à

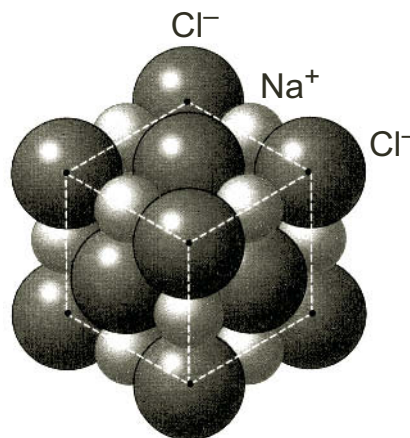


Figure 5.1
Organisation régulière des cations Na^+ et des anions Cl^- au sein de la maille du cristal de chlorure de sodium NaCl .
Les ions sont assimilés à des sphères, et la tangence cation-anion a lieu le long de l'arête de la maille.

5.3. L'eau hydrate et dissout les ions

présenter leur pôle négatif (atome O) vers les cations, et leurs pôles positifs (atomes H) vers les anions. Il y a **hydratation** des ions (figure 5.2).

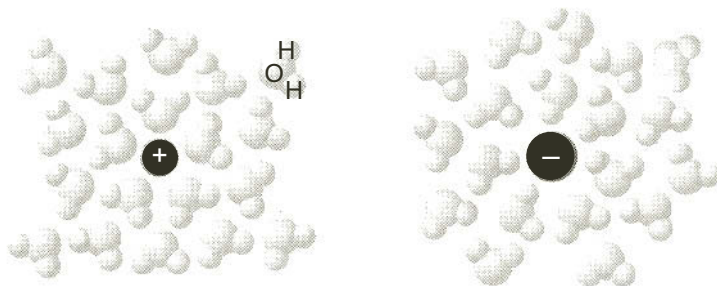


Figure 5.2.
Orientation des molécules d'eau d'hydratation autour d'un cation et autour d'un anion

Les couches d'eau (ou sphères) d'hydratation qui entourent les ions écartent ces derniers les uns des autres. Dès lors, la constante diélectrique élevée de l'eau cause une atténuation drastique des attractions anion-cation (*cf.* § 4.1), le cristal s'effondre et les **ions libres** sont dispersés en solution.

● *Hydratation des ions en solution*

Sous le terme « ions libres », il faut comprendre « ions indépendants les uns des autres », mais néanmoins hydratés ; les molécules d'eau d'hydratation restent en effet au voisinage des ions, même dans la solution, en raison des interactions ion-dipôle (*cf.* § 4.2).

Le nombre de molécules d'eau de la première sphère d'hydratation, s'appelle **degré d'hydratation primaire**.

La stabilité de l'ion hydraté est mesurée par l'**enthalpie molaire standard d'hydratation** de l'ion $\Delta_{\text{hyd}}H_m^0$.

Les molécules d'eau d'hydratation s'échangent en permanence avec les molécules d'eau solvant. Le temps de résidence moyen d'une molécule d'eau d'hydratation au voisinage d'un ion varie considérablement avec la nature et la charge de l'ion.

Ce paramètre est important pour la cinétique des réactions mettant en jeu des ions (*cf.* CG/CS p. 35).

● *Sel hydraté*

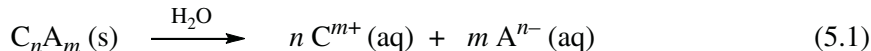
Quand un sel solide est cristallisé à partir d'une solution par évaporation de l'eau, il peut cristalliser avec une quantité stœchiométrique de molécules d'eau. Le sel est dit « hydraté ». Le degré d'hydratation est mentionné dans le nom, et la masse molaire tient compte des molécules d'eau d'hydratation.

Exemple 5.1

Le sulfate d'aluminium octadécahydraté est : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. Sa masse molaire est égale à : $M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) + 18 \times M(\text{H}_2\text{O})$, soit $666,42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

● *Équation de dissolution des composés ioniques en solution aqueuse*

Par convention, la dissolution dans l'eau d'un cristal ionique solide C_nA_m s'écrit :



(s) = solide ; (aq) = hydraté en solution. Si C_nA_m est hydraté à l'état solide, les molécules d'eau d'hydratation peuvent être omises dans l'écriture de cette équation.

Lorsque la solution est saturée, soit parce qu'elle est très concentrée, soit parce que le composé ionique est peu soluble, il s'établit un équilibre entre la phase solide et la phase solution ; cela se traduit, dans l'équation 5.1, par le remplacement de la flèche (\longrightarrow) par une double flèche (\rightleftharpoons) (cf. § 8.2 et équation 8.4).

● *Électroneutralité*

Une solution est toujours électriquement neutre : le nombre (ou la concentration des charges positives) est égale au nombre (ou à la concentration) des charges négatives. Le nombre de charges générées par un ion quelconque i^{z+} ou i^{z-} est égale à son « **nombre de charge** » z .

Ainsi l'électroneutralité de la solution d'un composé ionique C_nA_m est exprimée par la relation :

$$m \times [C^{m+}] = n \times [A^{n-}]$$

où $[C^{m+}]$ et $[A^{n-}]$ sont les concentrations molaires des ions C^{m+} et A^{n-} , respectivement (cf. § 5.4).

5.4 EXPRESSIONS COURANTES DE LA COMPOSITION D'UNE SOLUTION

La composition d'une solution est toujours donnée par une **grandeur intensive**, c'est-à-dire ne dépendant ni du volume, ni de la masse, ni de la quantité de matière de l'échantillon considéré.

Exemple 5.2

Soit un vinaigre commercial portant la mention « 6 % d'acidité » ; une telle information sur la composition permet de comparer entre eux divers vinaigres, et est naturellement indépendante de la capacité de la bouteille (50 cL, 75 cL ou 1 L).

Les grandeurs utilisées les plus couramment pour exprimer une composition sont répertoriées ci-dessous.

● *Fraction molaire*

Soit n_i la quantité de matière d'un constituant i quelconque de la solution. La **fraction molaire** x_i de ce constituant s'exprime par le rapport de n_i à la quantité de matière totale n (nombre total de moles) :

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{et} \quad \sum_i x_i = 1 \quad (5.2)$$

n_i et n sont exprimées en mol. x_i est sans dimension.

5.4. Expressions courantes de la composition d'une solution

● Fraction massique

Soit $masse(i)$ la masse d'un constituant i de la solution. La **fraction massique** w_i de ce constituant s'exprime par le rapport de sa masse à la masse totale m de la solution :

$$w_i = \frac{masse(i)}{m} = \frac{masse(i)}{\sum_i masse(i)} \quad \text{et} \quad \sum_i w_i = 1 \quad (5.3)$$

$masse(i)$ et m sont exprimées dans la même unité de masse. w_i est sans dimension.

En pratique, on utilise surtout le **% en masse** : $w_i \times 100$.

Exemple 5.3

Une solution commerciale concentrée d'acide nitrique à 70 % contient 70 g de HNO_3 dans 100 g de solution, c'est-à-dire 70 g de HNO_3 pour 30 g d'eau.

● Concentration molaire

La **concentration molaire** c_i d'un constituant i est la quantité de matière de i par unité de volume de solution.

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (5.4)$$

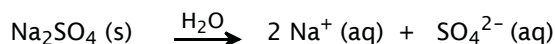
c_i est en mol.L^{-1} avec n_i en mol et V en L.

Lorsque la dissolution du constituant i génère plusieurs espèces X dans la solution, les concentrations molaires des espèces sont notées $[X]$. Ainsi, après dissolution de C_nA_m selon l'équation 5.1, on peut écrire :



Exemple 5.4

Soit une solution de sulfate de sodium telle que : $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Sachant que :



les concentrations des ions sont :

$$[\text{Na}^+] = 2 \times 5.10^{-2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \times 5.10^{-2} = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

● Concentration massique

La **concentration massique** t_i d'un constituant i est la masse de i par unité de volume de solution.

$$t_i = \frac{masse(i)}{V} \quad (5.5)$$

t_i est en g.L^{-1} si $masse(i)$ est en g et V en L.



Les concentrations molaire et massique dépendent de la température, car le volume de la solution dépend de la température. Les fioles jaugées, utilisées pour constituer des solutions, sont calibrées à la température précise de 20 °C. Elles ne doivent pas être chauffées.

● **Molalité**

La **concentration molaire**, ou **molalité** m_i d'un constituant i est la quantité de matière de i par kilogramme de solvant.

$$m_i = \frac{n_i}{\text{masse}(\text{solvant})} \quad (5.6)$$

m_i est en mol.kg^{-1} si n_i est en mol et $\text{masse}(\text{solvant})$ en kg.

À grande dilution, la solution est peu différente du solvant, sa masse volumique vaut pratiquement 1 g.cm^{-3} , par conséquent : $c_i \approx m_i$.

5.5 CONDUCTIVITÉ DES SOLUTIONS IONIQUES¹

● **Passage du courant au sein d'une solution**

Lorsqu'un champ électrique \vec{E} est appliqué entre deux électrodes plongées dans une solution ionique, les ions migrent respectivement vers l'électrode de signe opposé, en entraînant leurs molécules d'eau d'hydratation. Les cations migrent dans le sens du champ, les anions dans le sens inverse. Les ions contribuent ainsi au passage du courant dans le même sens (figure 5.3).

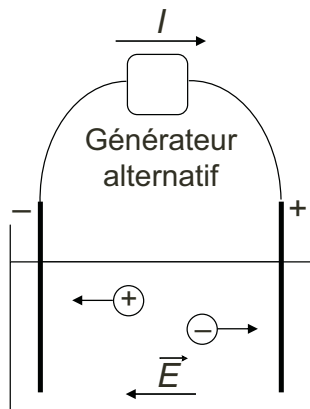


Figure 5.3. Migration des ions dans une solution sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} dû à la différence de potentiel entre les deux électrodes. Le courant électrique en solution est constitué du déplacement des cations (charges positives) dans le sens du champ et de celui des anions (charges négatives) dans le sens contraire du champ. À chaque alternance du courant les électrodes changent de signe, ce qui évite l'accumulation des ions au voisinage des électrodes.

Les ions en solution conduisant le courant électrique, toute substance susceptible de générer des ions libres en solution est appelée **électrolyte**. Un électrolyte qui se dissout entièrement sous forme d'ions libres est appelé **électrolyte fort**. C'est le cas des cristaux ioniques solubles (cf. équation 5.1).

1. La conductivité des solutions ioniques n'ayant pas été traitée dans l'ouvrage CG/CS, ce paragraphe est plus développé que ne le seraient de simples rappels de cours, compte tenu de l'importance théorique et pratique des notions introduites.

5.5. Conductivité des solutions ioniques

● Conductivité d'une solution

Sous l'effet du frottement au sein du solvant, chaque ion i atteint rapidement une vitesse maximale constante \vec{v}_i , telle que :

$$\vec{v}_i = \mu_i \vec{E}$$

où μ_i est la **mobilité** ; μ_i mesure la vitesse limite dans un champ électrique de 1 V.m^{-1} . v_i étant en m.s^{-1} et E en V.m^{-1} , μ_i s'exprime en $\text{m}^2. \text{s}^{-1}. \text{V}^{-1}$.

La **conductivité** σ de la solution s'exprime par :

$$\sigma = \sum_i c_i z_i \mu_i F \quad (5.7)$$

où, pour chaque ion i : c_i est la concentration molaire (en mol.m^{-3}), z_i le nombre de charge (grandeur arithmétique sans signe), et μ_i la mobilité (en $\text{m}^2. \text{s}^{-1}. \text{V}^{-1}$) ; F est la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$). σ s'exprime en $\Omega^{-1}. \text{m}^{-1}$, ou S.m^{-1} , le siemens S étant le nom de l'unité Ω^{-1} .

● Conductivité molaire ionique

Dans la relation 5.7, chacun des termes constituant la conductivité d'une solution est le produit, pour un ion i donné, de sa concentration molaire c_i par un facteur caractérisant la migration de l'ion sous l'effet d'un champ électrique unitaire, à la température et dans le milieu considérés : $z_i \mu_i F$. Ce facteur représente la **conductivité molaire** λ_i de l'ion i :

$$\lambda_i = z_i \mu_i F$$

avec λ_i en $\text{S.m}^2. \text{mol}^{-1}$.

La relation 5.7 devient :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i \quad (5.8)$$

La mobilité dépend de la taille de l'ion hydraté, de la viscosité du solvant, mais également des interactions avec les autres ions. À grande dilution, lorsque la solution se comporte idéalement, les ions sont suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas exercer d'interactions mutuelles. La conductivité molaire possède alors, pour un ion donné, sa valeur maximale, appelée **conductivité molaire à dilution infinie**, et symbolisée par λ^0 . Quand la solution n'est plus une solution infiniment diluée, mais une solution réelle, la conductivité molaire des ions diminue : $\lambda < \lambda^0$.

● Conductivité molaire d'un électrolyte

La conductivité molaire d'un composé ionique $C_n A_m$, se dissolvant selon l'équation 5.1 s'exprime par :

$$\Lambda(C_n A_m) = n \lambda(C^{m+}) + m \lambda(A^{n-})$$

Exemple 5.5 : À 298 K,

(i) $\lambda^0(\text{Na}^+) = 5,010 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 7,635 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

Par conséquent : $\Lambda^0(\text{NaCl}) = \lambda^0(\text{Na}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-) = 12,645 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

(ii) $\lambda^0(\text{K}^+) = 7,348 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 16,004 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

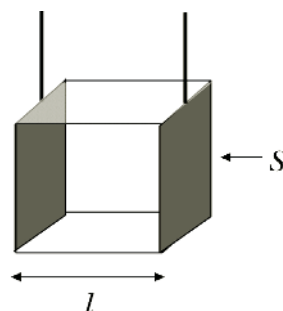
Par conséquent : $\Lambda^0(\text{K}_2\text{SO}_4) = 2 \times \lambda^0(\text{K}^+) + \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 30,7 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$



En ce qui concerne les ions dont le nombre charge est supérieur à 1, les bases de données indiquent souvent les conductivités ioniques en les rapportant au nombre de charge unitaire. Par exemple, on trouve : pour l'ion magnésium : $\lambda^0(1/2 \text{ Mg}^{2+}) = 5,305 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; pour l'ion sulfate : $\lambda^0(1/2 \text{ SO}_4^{2-}) = 8,002 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces valeurs de conductivité portaient autrefois le nom de conductivités équivalentes. La valeur de la conductivité molaire s'obtient en multipliant ces valeurs par le nombre de charge, comme ci-dessus pour SO_4^{2-} : $\lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 2 \lambda^0(1/2 \text{ SO}_4^{2-})$.

● **Conductimétrie**

Les mesures de conductivité se font avec un dispositif appelé « **cellule de conductimétrie** ». Une portion de solution est isolée entre deux électrodes de platine maintenues à distance fixe l'une de l'autre. Le platine poli des électrodes est recouvert de platine pulvérulent de façon à augmenter la surface de contact des électrodes avec la solution.



La géométrie de la portion de solution sur laquelle porte la mesure est caractérisée par la constante de cellule : $K_{\text{cell}} = l / S$, ou $K'_{\text{cell}} = S / l$. Cette dernière est mesurée grâce à une solution étalon de KCl à 1 ; 0,1 ou 0,01 mol.L⁻¹.

La cellule est reliée à un conductimètre qui impose une tension entre les électrodes et mesure, soit la résistance R de la portion de solution, soit sa conductance $G = 1/R$. La tension entre les électrodes est inférieure à la tension d'électrolyse, et les mesures se font en courant alternatif, comme mentionné sur la figure 5.3.

Comme pour une portion de conducteur métallique, la **résistance** et la **conductance** sont liées à la conductivité par :

$$R = \frac{1}{G} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{l}{S} = \frac{K_{\text{cell}}}{\sigma} = \frac{1}{\sigma K'_{\text{cell}}} \quad (5.9)$$

R est en Ω , G est en S, σ en S.m⁻¹ ; la constante de cellule est, soit K_{cell} en m⁻¹, soit K'_{cell} en m.

La conductimétrie a de nombreuses applications : déterminations de concentrations par mesure directe ou par dosage, étude de sels peu solubles, etc.

● *Remarque importante concernant les unités*

Les unités mentionnées ci-dessus s'inscrivent dans le système international (SI). Une des difficultés des calculs de conductivité est la rémanence d'unités plus anciennes, mais plus adaptées à la pratique.

Les constantes de cellule sont alors exprimées en cm ou en cm^{-1} , les conductivités molaires (λ ou Λ) en $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ et la conductivité σ en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les concentrations molaires devraient donc être en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$. L'habitude est cependant de conserver l'unité usuelle de $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. C'est pourquoi on peut trouver les formules suivantes valables uniquement avec les unités que nous venons de mentionner :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times \frac{c_i}{1000}$$

soit, si un seul sel est dissous :

$$\Lambda_{\text{sel}} = \frac{1000 \sigma}{c_{\text{sel}}}$$

COMPLÉMENT : NOMS ET FORMULES DES IONS LES PLUS COURANTS

Il est recommandé de connaître parfaitement le tableau suivant.

Tableau 5.1
Principaux ions classés en fonction de leur nombre de charge.

z	Cations	Anions
1	H^+ : hydron (appellation d'usage : proton) H_3O^+ : hydronium Li^+ : lithium Na^+ : sodium K^+ : potassium Rb^+ : rubidium Cs^+ : césium Cu^+ : cuivre(I) Ag^+ : argent NH_4^+ : ammonium	H^- : hydrure OH^- : hydroxyde F^- : fluorure Cl^- : chlorure Br^- : bromure I^- : iodure NO_2^- : nitrite NO_3^- : nitrate HS^- : hydrogénosulfure ClO^- : hypochlorite ClO_3^- : chlorate ClO_4^- : perchlorate HSO_3^- : hydrogénosulfite HSO_4^- : hydrogénosulfate HCO_3^- : hydrogénocarbonate H_2PO_4^- : dihydrogénophosphate CH_3COO^- : éthanoate MnO_4^- : permanganate CN^- : cyanure

Tableau 5.1
Suite.

z	Cations	Anions
2	Mg ²⁺ : magnésium Ca ²⁺ : calcium Sr ²⁺ : strontium Ba ²⁺ : baryum Mn ²⁺ : manganèse(II) Fe ²⁺ : fer(II) Co ²⁺ : cobalt(II) Ni ²⁺ : nickel(II) Cu ²⁺ : cuivre (II) Zn ²⁺ : zinc Pd ²⁺ : palladium(II) Cd ²⁺ : cadmium Sn ²⁺ : étain(II) Pb ²⁺ : plomb(II)	O ²⁻ : oxyde S ²⁻ : sulfure SO ₃ ²⁻ : sulfite SO ₄ ²⁻ : sulfate S ₂ O ₃ ²⁻ : thiosulfate CO ₃ ²⁻ : carbonate Cr ₂ O ₇ ²⁻ : dichromate HPO ₄ ²⁻ : hydrogénophosphate
3	Al ³⁺ : aluminium Cr ³⁺ : chrome(III) Fe ³⁺ : fer(III) Co ³⁺ : cobalt(III) Au ³⁺ : or(III) Bi ³⁺ : bismuth(III) Ce ³⁺ : cérium(III)	PO ₄ ³⁻ : phosphate (ou orthophosphate) N ³⁻ : nitrure
4	Sn ⁴⁺ : ion étain(IV) Pt ⁴⁺ : platine(IV) Ce ⁴⁺ : cérium(IV) Ti ⁴⁺ : titane(IV) Zr ⁴⁺ : zirconium(IV)	C ⁴⁻ : carbure

ÉNONCÉS DES EXERCICES

Rappel. La quantité de matière n dans un échantillon de masse m d'un corps pur de masse molaire M s'exprime par :

$$n = \frac{m}{M}$$

avec n en mol, m en g, M en g.mol⁻¹.

Pour l'ensemble des exercices :

Le calcul des masses molaires sera effectué en utilisant les données de la classification périodique (fin de l'ouvrage).

5.1* Concentration molaire et électroneutralité d'une solution ionique

On constitue deux solutions de 100 mL chacune, par dissolution de :

- a) 0,111 g de chlorure de calcium anhydre,
- b) 58,5 mg de perchlorate d'aluminium nonahydraté (cristallisé avec 9 H₂O).

Calculer pour chacune d'elles, la concentration molaire du sel et celle de ses ions constitutifs. Contrôler l'électroneutralité de ces solutions.

5.2* Préparation d'une solution, incertitudes et erreurs

Un expérimentateur doit préparer 50 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à $5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Il dispose de nitrate d'argent commercial solide à 99,998 %, d'eau purifiée au laboratoire, d'une fiole jaugée de $50 \pm 0,05 \text{ mL}$ et d'une balance précise au mg dans la plage de pesée de 1 à 100 g.

- a) Expliquer le mode opératoire à suivre ; calculer les incertitudes relative et absolue sur la concentration massique de la solution ainsi constituée.
- b) Calculer la concentration molaire de cette solution. Le calcul sera effectué en arrondissant la masse molaire du nitrate d'argent à $170 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Déterminer ensuite l'incertitude qui résulte de l'utilisation de cette valeur arrondie au lieu de la valeur plus précise de $169,88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, puis calculer les incertitudes relative et absolue sur la concentration molaire de la solution.

5.3** Constitution d'une solution acide diluée à partir de l'acide concentré

On dispose d'une solution d'acide nitrique commercial à 70 %. Elle sera utilisée pour constituer les solutions diluées des questions suivantes.

- a) Comment procéder pour constituer 200 mL d'une solution de concentration $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide nitrique ?
- b) Comment procéder pour constituer 200 g d'une solution de molalité $0,15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ en acide nitrique ?
- c) Mêmes questions pour constituer respectivement 200 mL d'acide nitrique à $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et 200 g d'acide nitrique de molalité $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

5.4* Mélanges de solutions ioniques

Les questions a) et b) sont indépendantes. Pour chacune des questions, les volumes seront supposés additifs.

- a) On mélange volume à volume deux solutions, contenant respectivement $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfate de fer (III) et $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de perchlorate de magnésium. Calculer la concentration de chaque ion dans la solution finale. Vérifier l'électroneutralité de la solution.

Précision. La solution est suffisamment acidifiée pour que l'hydroxyde de fer (III) ne précipite pas. Les ions provenant de l'acide ajouté ne seront pas pris en considération.

- b) Quels volumes de solutions contenant respectivement $0,5$ et $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorure de sodium doit-on mélanger pour obtenir 2 L d'une solution de NaCl à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

5.5* Dilutions

Les questions a) et b) sont indépendantes.

a) (i) Quelle masse de thiosulfate de sodium pentahydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) doit-on peser pour constituer 250 mL d'une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$?

(ii) Quel volume de la solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ doit-on diluer dans 500 mL pour obtenir une solution à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$?

b) On dispose des éléments suivants :

- une solution de sulfate de potassium à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$,
- des fioles jaugées de 100, 200 et 500 mL,
- des pipettes jaugées en verre de 5, 10 et 20 mL.

Quelle fiole et quelle pipette doit-on utiliser pour constituer par dilution une solution où la concentration des ions potassium est $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$?

5.6* Conductivité d'une solution ionique

Une solution aqueuse, exempte de dioxyde de carbone dissous, contient du chlorure de baryum à la concentration $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et du chlorure de potassium à la concentration $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

a) Calculer la résistance et la conductance de cette solution mesurées avec une cellule de constante 1,15 cm. On négligera les ions H_3O^+ et OH^- provenant de l'autoionisation de l'eau.

b) Quelle erreur sur la conductivité commet-on en négligeant la contribution des ions H_3O^+ et OH^- à la conductivité totale ? Conclure.

Données. $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,35 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0(1/2 \text{Ba}^{2+}) = 63,63 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$;

$\lambda^0(\text{K}^+) = 73,48 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$;

$\lambda^0(\text{OH}^-) = 198,3 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$.

5.7** Variation de la conductivité avec la concentration ionique

Le tableau ci-dessous donne la conductivité molaire du chlorure de sodium en fonction de sa concentration.

$c_{\text{NaCl}} (\text{mol.L}^{-1})$	1	0,1	0,01	0,005	0,001	$5 \cdot 10^{-4}$	dilution infinie
$\Lambda (\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1})$	8,58	10,67	11,84	12,06	12,37	12,44	12,645

Étudiant la conductivité d'électrolytes forts, le chimiste allemand Kohlrausch (1840 – 1910) a montré empiriquement qu'en solution pas trop concentrée la conductivité molaire variait avec la racine carrée de la concentration c selon la loi :

$$\Lambda = \Lambda^0 - B\sqrt{c}$$

où Λ^0 est la conductivité molaire à dilution infinie, et B un coefficient positif dépendant de l'électrolyte. Dans quel domaine de concentration cette loi est-elle suivie pour le chlorure de sodium, et quelle est la valeur de B correspondante ?

5.8** Salinité d'une eau de mer étudiée par conductimétrie

L'objectif est de déterminer la composition d'une eau de mer en ses constituants majoritaires, le chlorure de sodium et le chlorure de magnésium. On immerge dans cette eau une cellule de conductimétrie dont la constante de cellule vaut $K_{\text{cell}} = 1 \text{ cm}^{-1}$, et avec laquelle on mesure une résistance de $21 \text{ } \Omega$. Par ailleurs, la salinité totale est mesurée après évaporation et dessiccation ; le résidu sec, qui contient les sels anhydres, représente 31 g.L^{-1} .

Déduire de ces mesures la concentration molaire des deux sels supposés seuls présents.

Données. À la température ambiante, et dans les conditions de concentration saline de l'eau de mer : $\Lambda_{\text{NaCl}} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Lambda_{\text{MgCl}_2} = 15,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.9* Dureté des eaux minérales

La dureté est un paramètre caractéristique important de l'eau. Elle est mesurée par le titre hydrotimétrique, sachant que 1°TH équivaut à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Le tableau ci-dessous indique la minéralisation caractéristique d'eaux minérales courantes. Calculer la dureté de chacune, et qualifier ces eaux selon les critères indiqués ci-dessous.

<i>Eau minérale</i>		St Yorre	Evian	Salvetat	Volvic	Arvie	Contre-xéville
<i>Minéralisation caractéristique (mg.L⁻¹)</i>	<i>Calcium</i>	90	78	253	9,9	170	486
	<i>Magnésium</i>	11	24	11	6,1	92	84

$^\circ\text{TH}$	de 0 à 10	de 10 à 20	de 20 à 30	de 30 à 40	au-delà de 40
<i>Qualification de l'eau</i>	très douce	douce	moyennement dure	dure	très dure

DU MAL À DÉMARRER ?

5.1 Utiliser la formule 5.4 en exprimant la quantité de matière en fonction de la masse pesée.

5.2 Partir de la relation 5.5. Revoir les calculs d'erreurs enseignés en travaux pratiques.

5.3 Bien réfléchir à la signification du pourcentage en masse. Construire le raisonnement autour des définitions de la concentration molaire, et de la molalité (concentration molale).

- 5.4 a) Calculer la concentration des sels dans le mélange, puis écrire les équations de dissolution pour calculer les concentrations des ions. b) Exprimer la conservation de la matière.
- 5.5 S'appuyer sur la conservation de la matière lors d'une dilution.
- 5.6 Utiliser les relations 5.8 et 5.9 après avoir répertorié les ions en solution et avoir exprimé leur concentration et leur conductivité molaire dans SI.
- 5.7 Utiliser la représentation graphique de $\Lambda = f(\sqrt{c})$.
- 5.8 Poser les deux équations exprimant la concentration massique totale de l'eau, et sa conductivité. Compte tenu des données, raisonner avec les sels et non avec les ions.
- 5.9 Convertir les concentrations massiques en concentrations molaires.

Corrigés des exercices

5.1* Concentration molaire et électroneutralité d'une solution ionique

Principe. Pour chacun des sels considérés, si m est la masse dissoute, V le volume de la solution et M la masse molaire, la concentration molaire est donnée par la relation 5.4 :

$$c_{\text{sel}} = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V}$$

Quant à la concentration de chaque ion constitutif du sel, elle est obtenue en multipliant c_{sel} par le coefficient stœchiométrique de l'ion dans l'équation de dissolution.

a) Solution de chlorure de calcium (CaCl_2)

$$c_{\text{CaCl}_2} = \frac{m}{M \times V}$$



Concentrations des ions calcium et chlorure :

$$[\text{Ca}^{2+}] = c_{\text{CaCl}_2} \quad [\text{Cl}^-] = 2 \times c_{\text{CaCl}_2}$$

Application numérique : $m = 0,111 \text{ g}$; $M(\text{CaCl}_2) \approx 111 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$

$$c_{\text{CaCl}_2} = \frac{0,111}{111 \times 0,1} \quad \text{soit : } \boxed{c_{\text{CaCl}_2} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

Vérification de l'électroneutralité : la concentration des charges positives ($2 \times [\text{Ca}^{2+}]$) est bien égale à celle des charges négatives ($1 \times [\text{Cl}^-]$) ; ces concentrations valent :

$$2 \times [\text{Ca}^{2+}] = 1 \times [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b) Solution de perchlorate d'aluminium (Al(ClO₄)₃)

$$c_{\text{Al(ClO}_4)_3} = \frac{m}{M \times V}$$



Concentrations des ions aluminium et perchlorate :

$$[\text{Al}^{3+}] = c_{\text{Al(ClO}_4)_3} \quad [\text{ClO}_4^-] = 3 \times c_{\text{Al(ClO}_4)_3}$$

Application numérique : $m = 58,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$; $V = 0,1 \text{ L}$;

$$M(\text{Al(ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}) = M(\text{Al(ClO}_4)_3) + 9 \times M(\text{H}_2\text{O}) \approx 487,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_{\text{Al(ClO}_4)_3} = \frac{58,5 \cdot 10^{-3}}{487,4 \times 0,1} \quad \text{soit : } \boxed{c_{\text{Al(ClO}_4)_3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\boxed{[\text{Al}^{3+}] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{ClO}_4^-] = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Vérification de l'électroneutralité : la concentration des charges positives ($3 \times [\text{Al}^{3+}]$) est bien égale à celle des charges négatives ($1 \times [\text{ClO}_4^-]$) ; ces concentrations valent :

$$3 \times [\text{Al}^{3+}] = 1 \times [\text{ClO}_4^-] = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 5.1

- Le calcul de la concentration molaire d'un sel, et de la concentration de ses ions constitutifs en solution.
- La vérification de l'électroneutralité (qui permet de s'assurer qu'il n'y a pas eu d'erreurs de calcul dans la concentration des ions).
- La calcul de la masse molaire d'un sel hydraté (qui prend en compte les molécules d'eau d'hydratation).

5.2* Préparation d'une solution, incertitudes et erreurs

a) Le nitrate d'argent est AgNO₃. La concentration massique désirée est :

$$t_{\text{AgNO}_3} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si V est le volume de solution à préparer, et m_{AgNO_3} la masse de nitrate d'argent qu'elle doit contenir, la relation 5.5 permet d'écrire :

$$m_{\text{AgNO}_3} = t_{\text{AgNO}_3} \times V$$

Application numérique : $t_{\text{AgNO}_3} = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 50 \text{ mL} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ L}$

$$m_{\text{AgNO}_3} = 50 \times 5 \cdot 10^{-2} \quad \text{soit : } \boxed{m_{\text{AgNO}_3} = 2,5 \text{ g}}$$

Chapitre 5 • Solutions aqueuses de composés ioniques

Mode opératoire. Assimiler le degré de pureté du produit commercial à 100 % fait commettre une erreur de : $100 - 99,998 = 2.10^{-3} \%$. Cette erreur étant très faible, l'expérimentateur pourra peser 2,5 g de AgNO_3 commercial, puis il les dissoudra à l'aide de l'eau purifiée dans la fiole de 50 mL à 20 °C.

Incertitudes relative et absolue sur la concentration massique.

Sachant que $t_{\text{AgNO}_3} = m_{\text{AgNO}_3} / V$, l'incertitude relative $\Delta t_{\text{AgNO}_3} / t_{\text{AgNO}_3}$ s'exprime en fonction des erreurs expérimentales relatives par :

$$\frac{\Delta t_{\text{AgNO}_3}}{t_{\text{AgNO}_3}} = \frac{\Delta m_{\text{AgNO}_3}}{m_{\text{AgNO}_3}} + \frac{\Delta V}{V}$$

L'erreur relative sur m_{AgNO_3} est la somme des erreurs relatives sur la pureté du produit ($2.10^{-3} \%$) et sur la pesée. Compte tenu des informations données dans le texte sur la précision de la pesée et sur la précision du volume de la fiole jaugée, on a donc :

$$\frac{\Delta t_{\text{AgNO}_3}}{t_{\text{AgNO}_3}} = \frac{2.10^{-3}}{100} + \frac{1.10^{-3}}{2,5} + \frac{0,05}{50} = 2.10^{-5} + 4.10^{-4} + 10^{-3} \approx 1,4.10^{-3}, \text{ soit } 0,14 \%$$

L'incertitude absolue est :

$$\Delta t_{\text{AgNO}_3} = 50 \times 1,4.10^{-3} = 0,07 \text{ g.L}^{-1}$$

$$t_{\text{AgNO}_3} = 50,00 \pm 0,07 \text{ g.L}^{-1}$$

b) La concentration molaire c_{AgNO_3} se déduit des relations 5.4 et 5.5 :

$$c_{\text{AgNO}_3} = \frac{n_{\text{AgNO}_3}}{V} = \frac{m_{\text{AgNO}_3}}{M(\text{AgNO}_3) \times V} = \frac{t_{\text{AgNO}_3}}{M(\text{AgNO}_3)}$$

Application numérique : $t_{\text{AgNO}_3} = 50 \text{ g.L}^{-1}$; $M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ g.mol}^{-1}$

$$c_{\text{AgNO}_3} = 50 / 170 = 0,2941 \text{ mol.L}^{-1}$$

Incertitudes relative et absolue sur la concentration molaire.

L'incertitude relative sur c_{AgNO_3} s'exprime par :

$$\frac{\Delta c_{\text{AgNO}_3}}{c_{\text{AgNO}_3}} = \frac{\Delta t_{\text{AgNO}_3}}{t_{\text{AgNO}_3}} + \frac{\Delta M(\text{AgNO}_3)}{M(\text{AgNO}_3)}$$

L'erreur commise en arrondissant la valeur de $M(\text{AgNO}_3)$ à 170 g.mol^{-1} (au lieu de $169,88 \text{ g.mol}^{-1}$) est de :

$$\frac{\Delta M(\text{AgNO}_3)}{M(\text{AgNO}_3)} = \frac{170 - 169,88}{170} \times 100 = 0,07 \%$$

Cette erreur est du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales. L'incertitude relative sur c_{AgNO_3} vaut :

$$\frac{\Delta c_{\text{AgNO}_3}}{c_{\text{AgNO}_3}} = \frac{0,14}{100} + \frac{0,07}{100} = 0,21 \%$$

L'incertitude absolue est :

$$\Delta c_{\text{AgNO}_3} = 0,2941 \times 2,1 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$c_{\text{AgNO}_3} = 0,2941 \pm 0,0006 \text{ mol.L}^{-1}$$



Le nombre de chiffres significatifs dans un résultat numérique doit être compatible avec l'incertitude sur la grandeur considérée.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 5.2

- Toute détermination d'une grandeur à partir des mesures expérimentales comporte une incertitude due aux incertitudes et aux erreurs de mesure.
- Toute détermination d'une grandeur par un calcul où interviennent des valeurs approchées comporte des incertitudes dues aux approximations effectuées.
- Constituer une solution s'accompagne toujours de l'évaluation de l'incertitude sur la valeur numérique exprimant sa composition. Cette dernière doit être donnée avec un nombre de chiffres significatifs compatible avec l'incertitude absolue.

5.3** Constitution d'une solution acide diluée à partir de l'acide concentré

Une solution d'acide nitrique à 70 % contient 70 g d'acide dans 100 g de solution, c'est-à-dire 70 g d'acide pour 30 g d'eau.

La masse molaire de l'acide nitrique est : $M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ g.mol}^{-1}$.

a) Dans 200 mL, soit 0,2 L, d'une solution à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, il y a :

$$0,2 \times 0,15 = 0,03 \text{ mol de HNO}_3$$

Soit m (en g) la masse d'acide concentré à peser et à diluer avec de l'eau dans une fiole jaugée de 200 mL pour obtenir la solution désirée. La masse m doit représenter 0,03 mol de HNO_3 . Donc :

$$\frac{70}{100} \times m = 0,03 \quad \text{soit : } m = 2,7 \text{ g}$$

b) Pour constituer les 200 g de solution de molalité $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$, il faudra additionner, à un prélèvement d'acide concentré de masse m_1 (en g), une quantité d'eau de masse m_2 (en g) telle que :

$$m_1 + m_2 = 200 \quad (\text{équation 1})$$

Chapitre 5 • Solutions aqueuses de composés ioniques

De plus, la solution doit être telle que le rapport de la quantité de matière de HNO_3 à la masse d'eau soit égal à : $0,15 / 1000$. Sachant que, dans le prélèvement d'acide concentré, $70 m_1/100$ est la masse de HNO_3 et $30 m_1/100$ celle de l'eau, on peut écrire :

$$\frac{\frac{70 m_1/100}{63}}{(30 m_1/100) + m_2} = \frac{0,15}{1000} \quad (\text{équation 2})$$

L'ensemble des équations 1 et 2 est un système de deux équations à deux inconnues dont la résolution donne :

$$m_1 = 2,675 \text{ g} \quad m_2 = 197,325 \text{ g}$$

- c) La solution de 200 mL d'acide nitrique à $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ est 1000 fois plus diluée que la solution préparée à la question a). Pour la constituer à partir de l'acide commercial, il faudra donc diluer dans une fiole de 200 mL une masse m' d'acide concentré égale à $m / 1000$, et correspondant à $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de HNO_3 ; donc :

$$m' = 2,7 \text{ mg}$$

À une concentration aussi faible, la masse de HNO_3 contenue dans la solution vaut :

$$3 \cdot 10^{-5} \times 63 = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ g} \quad (\text{soit } 1,89 \text{ mg})$$

La solution est donc constituée en grande majorité d'eau, sa masse volumique est très voisine de celle de l'eau pure, soit 1 g.mL^{-1} , et sa masse vaut quasiment 200 g. Dans ces conditions, concentration molaire et molalité peuvent être assimilées l'une à l'autre.

$$\text{La solution à } 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ de } \text{HNO}_3 \text{ possède une molalité de } 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}.$$

Remarque. La constitution de solutions diluées à partir de solutions concentrées se fait par pesées et non par prises d'essai de volumes donnés de la solution concentrée, et ce pour deux raisons : (i) la pesée est très précise ; (ii) les pipettes automatiques, permettant la mesure des volumes requis, sont calibrées pour l'eau et ne sont pas adaptées à l'aspiration de volumes précis de solutions denses et visqueuses comme les acides concentrés.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 5.3

- La façon de constituer une solution diluée à partir d'une solution concentrée commerciale (utile surtout pour les acides minéraux commerciaux, et l'ammoniaque).
- La distinction entre concentration molaire et concentration molale (molalité).

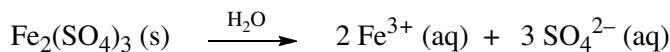
5.4* Mélanges de solutions ioniques

- a) Mélanger volume à volume deux solutions signifie mélanger des volumes V égaux de chacune des solutions. Le volume du mélange étant $2V$, la concentration de chaque soluté est divisée par deux par rapport à sa valeur dans les solutions de départ.

Dans le mélange, on a donc :

$$c_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad c_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

Les équations de dissolution sont :



On en déduit :

$[\text{Fe}^{3+}] = 2 \times c_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$	$[\text{SO}_4^{2-}] = 3 \times c_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$
$[\text{Mg}^{2+}] = 1 \times c_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	$[\text{ClO}_4^-] = 2 \times c_{\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Électroneutralité.

Concentration des charges positives : $3 \times [\text{Fe}^{3+}] + 2 \times [\text{Mg}^{2+}] = 3,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Concentration des charges négatives : $2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + 1 \times [\text{ClO}_4^-] = 3,1 \text{ mol.L}^{-1}$

L'égalité de ces quantités traduit l'électroneutralité de la solution.

b) Mélange à constituer : 2 L de NaCl à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, contenant $0,2 \times 2 \text{ mol}$ de NaCl.

Solutions fournies :

Solution 1 : NaCl à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; volume prélevé V_1 , contenant $0,5 \times V_1 \text{ mol}$ de NaCl

Solution 2 : NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; volume prélevé V_2 , contenant $0,1 \times V_2 \text{ mol}$ de NaCl

Les volumes V_1 et V_2 recherchés (et exprimés en L) sont donc tels que :

$$V_1 + V_2 = 2 \quad (\text{équation 1})$$

Les quantités de matière sont conservées, autrement dit la quantité de matière de NaCl dans le mélange est égale à la somme des quantités de matière de NaCl dans chacun des volumes V_1 et V_2 prélevés. Cela s'écrit :

$$0,2 \times 2 = 0,5 \times V_1 + 0,1 \times V_2 \quad (\text{équation 2})$$

La résolution du système à deux inconnues des deux équations 1 et 2 conduit à :

$V_1 = 0,5 \text{ L}$	$V_2 = 1,5 \text{ L}$
-----------------------	-----------------------

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 5.4

- Mélanger des solutions sans qu'il y ait réaction chimique conserve les quantités de matière, mais dilue les espèces présentes.

5.5* Dilutions

- a) (i)** La quantité de matière n de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ requise pour préparer un volume donné V (en L) de concentration c (en mol.L^{-1}) est : $n = V \times c$; c'est également le rapport m/M , où m est la masse de thiosulfate de sodium pentahydraté à peser et M sa masse molaire.

$$n = V \times c = \frac{m}{M}$$

$$m = V \times c \times M$$

Chapitre 5 • Solutions aqueuses de composés ioniques

Application numérique :

$$V = 0,25 \text{ L} ; c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} ; M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}) = 248,2 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m = 0,25 \times 0,1 \times 248,2 \quad \text{soit : } \boxed{m = 6,205 \text{ g}}$$

(ii) Diluer c'est ajouter de l'eau à la la prise d'essai d'une solution mère pour constituer une solution fille moins concentrée que la solution mère.

La quantité de matière du (ou des) soluté(s) contenue dans la prise d'essai est celle qu'on retrouve dans la solution fille. Soit :

- V_0 le volume de la prise d'essai, et c_0 la concentration de la solution mère,
- V_1 et c_1 les volume et concentration de la solution fille. On a :

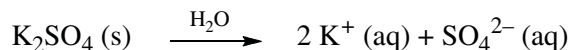
$$V_0 \times c_0 = V_1 \times c_1$$

$$V_0 = V_1 \times \frac{c_1}{c_0}$$

Application numérique : $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_1 = 500 \text{ mL}$ (V_1 peut rester en mL dans ce calcul, V_0 est ainsi obtenu directement en mL) ; $c_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$V_0 = 500 \times \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,1} \quad \text{d'où : } \boxed{V_0 = 25 \text{ mL}}$$

b) Il s'agit d'un problème pratique, tel qu'il peut se poser au laboratoire. On veut obtenir une solution où $[\text{K}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Sachant que la dissolution du sulfate de potassium s'écrit :



la concentration $c_{\text{K}_2\text{SO}_4}$ de la solution désirée est :

$$c_{\text{K}_2\text{SO}_4} = [\text{K}^+] / 2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Selon le volume V_1 de la fiole choisie, la quantité de matière $n_{\text{K}_2\text{SO}_4} = V_1 \times c_{\text{K}_2\text{SO}_4}$ de la solution fille est donnée dans le tableau ci-dessous.

V_1 (L)	$n_{\text{K}_2\text{SO}_4}$ (mol)	V_0 (L)
0,100	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}
0,200	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-3}$
0,500	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$

La solution mère étant à la concentration $c_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, le volume V_0 de chaque prise d'essai à diluer dans chacune des fioles est tel que :

$$V_0 = \frac{n_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{c_0}$$

Les valeurs de V_0 sont portées dans le tableau ci-dessus.

Seul le volume $V_0 = 5.10^{-3} \text{ L} = 5 \text{ mL}$ correspond à celui d'une des pipettes mises à disposition. La seule possibilité est donc de constituer :

500 mL de solution fille par dilution de 5 mL de la solution mère.

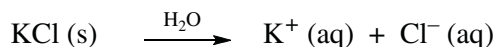
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 5.5

- Lors d'une dilution, la quantité de matière contenue dans la prise d'essai de la solution mère (indice 0) est conservée dans la solution fille (indice 1) :

$$V_0 \times c_0 = V_1 \times c_1$$

5.6* Conductivité d'une solution ionique

Les équations de dissolution sont :



- a) Comme le montre la relation 5.9, le calcul de la résistance R , ou de la conductance G , de la portion de solution isolée par la cellule de conductimétrie requiert le calcul préalable de la conductivité σ de la solution (sachant que la constante de cellule donnée ici est S/l). Selon la relation 5.8 :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$$

Examinons successivement les valeurs des concentrations et des conductivités molaires de chacun des ions, qui seront exprimées dans SI.

Concentrations des ions.

Sachant que : $c_{\text{BaCl}_2} = 5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_{\text{KCl}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, on en déduit :

$$[\text{Cl}^-] = (2 \times 5.10^{-5}) + 10^{-4} = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 2.10^{-4} \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = 5.10^{-5} \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$[\text{K}^+] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-4} \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$$

Conductivités molaires des ions.

Trois remarques doivent d'abord être formulées :

- la solution sera supposée suffisamment diluée pour considérer que $\lambda \approx \lambda^0$,
- la conductivité molaire de Ba^{2+} est : $\lambda^0(\text{Ba}^{2+}) = 2 \times \lambda^0(1/2 \text{Ba}^{2+})$,
- $1 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1} = 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} = 0,1 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Chapitre 5 • Solutions aqueuses de composés ioniques

Les valeurs des conductivités molaires ioniques des ions en solution sont donc :

Ion	$\lambda^0 / 10^{-3} \text{ (S.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
Cl^-	7,635
Ba^{2+}	12,726
K^+	7,348
H_3O^+	34,98
OH^-	19,83

Conductivité de la solution.

Appliquons la relation 5.8 en négligeant la contributions des ions H_3O^+ et OH^- :

$$\sigma = \lambda^0(\text{Cl}^-) \times [\text{Cl}^-] + \lambda^0(\text{Ba}^{2+}) \times [\text{Ba}^{2+}] + \lambda^0(\text{K}^+) \times [\text{K}^+]$$

$$\sigma = 7,635 \cdot 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-4} \times 10^3 + 12,726 \cdot 10^{-3} \times 5 \cdot 10^{-5} \times 10^3 + 7,348 \cdot 10^{-3} \times 10^{-4} \times 10^3$$

$$\sigma = 7,635 \times 2 \cdot 10^{-4} + 12,726 \times 5 \cdot 10^{-5} + 7,348 \times 10^{-4}$$

$$\sigma = 2,898 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$$

Conductance et résistance mesurées avec la cellule de constante K'_{cell} .

$$K'_{\text{cell}} = 1,15 \text{ cm} = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

De la relation 5.9, on tire :

$$G = \sigma K'_{\text{cell}} \quad \text{et} \quad R = 1/G$$

$$G = 2,898 \cdot 10^{-3} \times 1,15 \cdot 10^{-2} \quad \text{soit : } \boxed{G = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ S}}$$

$$R = 1/3,33 \cdot 10^{-5} \quad \text{soit : } \boxed{R \approx 30000 \text{ } \Omega}$$

b) La solution de chlorure de baryum et de chlorure de potassium est neutre sur le plan acido-basique.

Donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-7} \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$. La conductivité due à ces ions est :

$$\sigma' = 34,98 \times 10^{-7} + 19,83 \times 10^{-7} = 5,48 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1} \quad (5,48 \text{ } \mu\text{S.m}^{-1})$$

On remarque que la valeur de σ' est celle de la conductivité de l'eau pure qui ne contient que H_3O^+ et OH^- à la concentration $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ (cf. § 5.2).

L'erreur commise en négligeant σ' ($\approx 5,5 \cdot 10^{-6}$) devant σ ($\approx 3 \cdot 10^{-3}$) vaut :

$$\frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 10^{-3}} \times 100 \quad \text{soit : } \boxed{0,2 \text{ \%}} \quad (\text{ce qui est faible})$$

Conclusion.

Bien que peu concentrée, la solution étudiée n'est pas assez diluée pour que les ions H_3O^+ et OH^- contribuent de façon notable à la conductivité totale, et ce malgré leur conductivité molaire élevée par rapport aux autres ions. L'approximation faite dans la question a) de négliger ces ions était légitime.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 5.6

- Le calcul de la conductivité d'une solution ionique.
- L'attention à porter aux unités des conductivités molaires, des concentrations, et des constantes de cellule conductimétriques.
- La conductivité de l'eau pure est due aux ions H_3O^+ et OH^- résultant de l'auto-ionisation de l'eau et présents à la concentration très faible de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

5.7** Variation de la conductivité avec la concentration ionique

Lorsque la relation empirique de Kohlrausch ($\Lambda = \Lambda^0 - B\sqrt{c}$) est valide, la fonction $\Lambda = f(\sqrt{c})$ est représentée par une droite de pente négative, égale à $-B$. Il faut donc exploiter graphiquement les données de l'exercice.

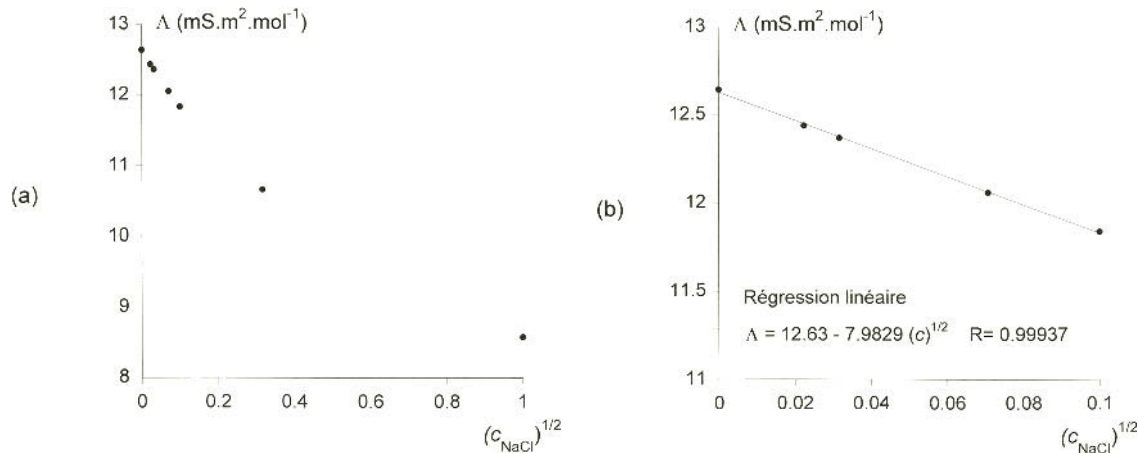
Complétons le tableau de données d'une ligne où est porté $\sqrt{c_{\text{NaCl}}}$. La valeur $c = 0$ est attribuée à la « dilution infinie ».

$c_{\text{NaCl}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	1	0,1	0,01	0,005	0,001	$5 \cdot 10^{-4}$	0
$\sqrt{c_{\text{NaCl}}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}^{1/2}$	1,000	0,316	0,100	0,0707	0,0316	0,0224	0
$\Lambda \text{ (mS.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$	8,58	10,67	11,84	12,06	12,37	12,44	12,645

Le tableau montre qu'à la concentration de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, on commence à s'écarter du modèle de solution idéale (dilution infinie) ; en effet, Λ diffère déjà de (Λ^0) de 2 %. Cela est dû au fait que les interactions entre ions, même dans l'eau, s'exercent à longue distance, faisant diverger les solutions ioniques de l'idéalité à des concentrations relativement faibles.

Portons Λ en fonction de $\sqrt{c_{\text{NaCl}}}$.

Chapitre 5 • Solutions aqueuses de composés ioniques



La décroissance paraît linéaire pour les cinq premiers points, mais s'écarte de la linéarité pour les concentrations 0,1 et 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (graphe a).

Si on dilate les échelles sur les axes des abscisses et sur les axes des ordonnées, l'observation est meilleure (graphe b). La linéarité pour les cinq premiers points (de 0 à 10^{-2} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est confirmée.

La régression linéaire donne $\Lambda^0 = 12,63 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est égal (à 0,1 % près) à la valeur $\Lambda^0 = 12,645 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ indiquée dans le tableau. B est donné par la pente :

$$B \approx 8.10^{-3} \frac{\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}}{(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{1/2}}$$

La formule de Kohlrausch est donc vérifiée pour les solutions NaCl de concentrations $c_{\text{NaCl}} \leq 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Remarque. La formule empirique de Kohlrausch a pu être retrouvée par le calcul (par Debye et Hückel, ainsi qu'Onsager), l'écart à l'idéalité étant modélisé par la théorie de Debye et Hückel (cf. CG/CS, pp. 40–42). Le calcul exprime les coefficients d'activité des ions dans la solution réelle par la loi limite de Debye et Hückel qui est, de fait, valable jusqu'aux forces ioniques de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mais pas au-delà. Or dans une solution de NaCl seul présent, la force ionique $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ est égale à la concentration molaire.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 5.7

- L'idéalité (ou dilution infinie) est un modèle dont les solutions ioniques s'écartent à des concentrations faibles ($\approx 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour un électrolyte 1:1).
- La formule empirique de Kohlrausch n'est valable que dans le domaine de concentration où la loi limite de Debye et Hückel est valide.
- La pratique de la régression linéaire, soit avec la calculatrice en mode « statistiques », soit avec l'ordinateur et un logiciel de tracé de courbes.

5.8 Salinité d'une eau de mer étudiée par conductimétrie**

Les constituants majoritaires de l'eau de mer, NaCl et MgCl₂, sont supposés ici seuls présents. On en recherche les concentrations molaires c_{NaCl} et c_{MgCl_2} .

Si t_{tot} désigne la salinité totale, on peut écrire :

$$t_{\text{tot}} = c_{\text{NaCl}} \times M(\text{NaCl}) + c_{\text{MgCl}_2} \times M(\text{MgCl}_2) \quad (\text{équation 1})$$

où $M(\text{NaCl})$ et $M(\text{MgCl}_2)$ sont les masses molaires de chacun des sels.

De plus, la conductivité de l'eau de mer se déduit de la résistance mesurée par :

$$\sigma = \frac{K_{\text{cell}}}{R}$$

La relation 5.8 :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$$

s'écrit dans le cas de l'eau de mer étudiée ici :

$$\sigma = \Lambda_{\text{NaCl}} \times c_{\text{NaCl}} + \Lambda_{\text{MgCl}_2} \times c_{\text{MgCl}_2} \quad (\text{équation 2})$$

Les concentrations c_{NaCl} et c_{MgCl_2} sont solutions du système des deux équations 1 et 2, à deux inconnues.

Application numérique : $M(\text{NaCl}) = 58,45 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{MgCl}_2) = 95,21 \text{ g.mol}^{-1}$; $t_{\text{tot}} = 31 \text{ g.L}^{-1}$; $\Lambda_{\text{NaCl}} = 8,9.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\Lambda_{\text{MgCl}_2} = 15,6.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Si c_{NaCl} et c_{MgCl_2} sont exprimées en mol.L^{-1} , les concentrations en mol.m^{-3} s'écrivent : $c_{\text{NaCl}} \times 10^3$ et $c_{\text{MgCl}_2} \times 10^3$, de telle sorte que :

$$\Lambda_{\text{NaCl}} \times c_{\text{NaCl}} = 8,9.10^{-3} \times c_{\text{NaCl}} \times 10^3 = 8,9 \times c_{\text{NaCl}}$$

$$\Lambda_{\text{MgCl}_2} \times c_{\text{MgCl}_2} = 15,6.10^{-3} \times c_{\text{MgCl}_2} \times 10^3 = 15,6 \times c_{\text{MgCl}_2}$$

Chapitre 5 • Solutions aqueuses de composés ioniques

$$R = 21 \, \Omega ; K_{\text{cell}} = 1 \, \text{cm}^{-1} = 100 \, \text{m}^{-1} ; \text{donc} : \sigma \, (\text{S} \cdot \text{m}^{-1}) = \frac{100}{21}$$

Les équations 1 et 2 deviennent par conséquent :

$$31 = 58,45 \times c_{\text{NaCl}} + 95,21 \times c_{\text{MgCl}_2} \quad (\text{équation 1})$$

$$\frac{100}{21} = 8,9 \times c_{\text{NaCl}} + 15,6 \times c_{\text{MgCl}_2} \quad (\text{équation 2})$$

La résolution du système conduit à :

$$c_{\text{NaCl}} = 0,469 \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{MgCl}_2} = 3,8 \cdot 10^{-2} \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Remarque 1. Les valeurs des conductivités molaires Λ des sels sont éloignées des valeurs à dilution infinie Λ^0 car l'eau de mer est une solution concentrée, surtout en NaCl, et fort éloignée de la dilution infinie :

$$\Lambda_{\text{NaCl}} = 8,9 \cdot 10^{-3} \, \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ alors que } \Lambda_{\text{NaCl}}^0 = 12,645 \cdot 10^{-3} \, \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\Lambda_{\text{MgCl}_2} = 15,6 \cdot 10^{-3} \, \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ alors que } \Lambda_{\text{MgCl}_2}^0 = 25,88 \cdot 10^{-3} \, \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Remarque 2. La conductimétrie est une méthode utilisée en pratique pour contrôler la salinité, la dureté ou la qualité d'une eau : eau de mer, eau de rivière, eau courante, aquariophilie, rejets industriels, etc. Les constructeurs proposent des conductimètres compacts et portables pour des mesures *in situ*.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 5.8

- La résolution d'un problème de conductimétrie en raisonnant avec les sels (NaCl et MgCl_2) et non les ions (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-).
- La conductimétrie est un des outils de contrôle de l'eau pour ses utilisations domestiques et industrielles, comme pour l'environnement.

5.9* Dureté des eaux minérales

La minéralisation caractéristique est une concentration massique t . Pour obtenir la concentration molaire c des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , on divise t par leur masse molaire M :

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} = \frac{t}{M}$$

1°TH étant équivalent à $10^{-4} \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,1 \, \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , il suffit, pour chaque eau minérale, de diviser la somme des concentrations molaires des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} exprimées en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ par 0,1 pour obtenir le titre hydrotimétrique.

Application numérique : $M(\text{Ca}) = 40,08 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Mg}) = 24,31 \text{ g.mol}^{-1}$

Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous.

<i>Eau minérale</i>		St Yorre	Evian	Salvetat	Volvic	Arvie	Contre-xéville
<i>Concentration molaire (mmol.L⁻¹)</i>	<i>Calcium</i>	2,25	1,95	6,31	0,25	4,24	12,13
	<i>Magnésium</i>	0,45	0,99	0,45	0,25	3,78	3,46
<i>Concentration totale (mmol.L⁻¹)</i>		2,70	2,94	6,76	0,50	8,02	15,59
<i>°TH</i>		27	29,4	67,6	5	80,2	≈ 156
<i>Eau qualifiée de :</i>		moyen ^{nt} dure	moyen ^{nt} dure	très dure	très douce	très dure	très dure

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 5.9

- La « dureté » d'une eau est due à la présence des ions calcium et magnésium. Elle est mesurée par le titre hydrotimétrique.

6

ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE. pH, K_A ET pK_A

RAPPELS DE COURS

6.1 ACIDES ET BASES : MODÈLES ET DÉFINITIONS

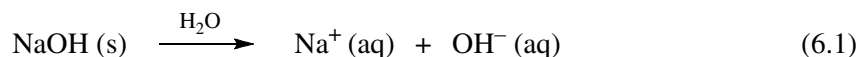
Les acides et les bases sont connus depuis l'Antiquité par leurs effets. Sur le plan conceptuel, seules méritent d'être retenues les quatre approches théoriques développées de la fin du XIX^e siècle jusqu'aux années 1960 : les théories d'**Arrhenius** (1887) et de **Brønsted-Lowry** (1923), ainsi que le modèle de **Lewis** (1923) complété de la classification de Pearson en 1963 (acides et bases durs et mous).

En chimie des solutions, la théorie la plus adaptée est celle de Brønsted-Lowry, à condition de conserver l'approche d'Arrhenius pour les bases que sont les hydroxydes métalliques.

● *Définition d'Arrhenius pour les bases fortes courantes*

Une **base d'Arrhenius** est un composé ionique comportant des ions hydroxyde OH^- , qui sont dispersés lors de la dissolution par l'eau.

La soude NaOH et la potasse KOH (très solubles dans l'eau), la baryte $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (assez soluble), ainsi que la chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et la magnésie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (peu solubles), sont les plus connues et les plus utilisées des bases d'Arrhenius. Elles sont appelées **bases fortes** car ce sont des électrolytes forts :

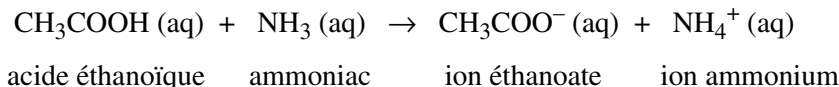


● *Définitions de la théorie de Brønsted-Lowry*

- Un **acide de Brønsted** est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ ; c'est un donneur de proton.
- Une **base de Brønsted** est une espèce chimique capable de capter un proton H^+ ; c'est un accepteur de proton.
- Un **amphotère** (ou **ampholyte**) est une espèce chimique susceptible de se comporter comme un acide ou comme une base.

La perte du proton H^+ par l'acide ne se fait qu'en présence de la base qui le fixe. Il y a simultanément **déprotonation** de l'acide et **protonation** de la base. La particule élémentaire H^+ est donc échangée sans être libérée dans les solutions.

- Une **réaction acide-base** est une réaction de **transfert de proton** du donneur (acide) à l'accepteur (base). Par exemple :



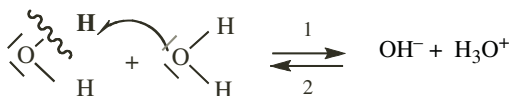
Remarque. $\text{NH}_3 (\text{g})$ est le gaz ammoniac ; $\text{NH}_3 (\text{aq})$ est la solution aqueuse d'ammoniac. Le terme « ammoniac » est réservé aux solutions concentrées d'ammoniac dans l'eau.

6.2 AUTOPROTOLYSE DE L'EAU

• Équilibre d'autoprotolyse

La structure de la molécule H_2O confère à l'eau un caractère amphotère.

L'auto-ionisation de l'eau liquide, interprétée à la lumière de la théorie de Brønsted, est le transfert d'un proton d'une molécule d'eau qui joue le rôle d'un acide à une autre molécule d'eau qui joue le rôle d'une base (sens 1 ci-dessous). Le transfert de proton inverse entre H_3O^+ et OH^- ayant lieu simultanément (sens 2), on écrit :



Les processus aller et retour se déroulant à la même vitesse, l'eau liquide est le siège de l'équilibre d'**autoprotolyse** :



• Produit ionique de l'eau

Sachant que :

– 1 L d'eau a une masse de 1000 g et que $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,

– $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}] = [\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-9}$ à 25 °C (cf. § 5.2),

les concentrations de H_2O , H_3O^+ (ion hydronium) et OH^- (ion hydroxyde) sont, dans l'eau pure à 25 °C :

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-9} \times 55,56 = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'existence de l'équilibre d'autoprotolyse 6.2 impose que les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- ne puissent pas varier indépendamment. Ce sont des grandeurs liées par le **produit ionique** de l'eau dont la valeur est calculée à partir des concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ dans l'eau pure :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25 \text{ °C} \quad (6.3)$$

En réalité, dans cette expression, $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont des nombres purs, c'est-à-dire des nombres qui mesurent les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- , mais qui sont sans dimension et donc sans unité. Ils sont obtenus en faisant le rapport de la concentration molaire de l'ion à la concentration molaire standard $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, opération appelée normalisation. K_e est également un nombre pur et n'a pas d'unité.

Dans ces conditions, il est mathématiquement possible de prendre le logarithme de K_e . On définit ainsi pK_e :

$$pK_e = -\log_{10} K_e \quad \text{ou} \quad K_e = 10^{-pK_e}$$

- *Rétrogradation de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau*

Comme tout équilibre, l'équilibre d'autoprotolyse 6.2 est susceptible d'être déplacé. L'apport dans l'eau d'un acide ou d'une base, c'est-à-dire d'ions H_3O^+ ou OH^- , le fait rétrograder. Ce phénomène est l'**effet d'ion commun**. Les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- engendrés par l'autoprotolyse de l'eau deviennent alors inférieures à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. *Cela est un point fondamental à retenir.*

6.3 pH

- *Définition*

En solution pas trop concentrée, le pH est donné par la formule approchée :

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] \quad \text{ou} \quad [H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (6.4 \text{ a et b})$$

où $[H_3O^+]$ est la concentration molaire normalisée des ions H_3O^+ .

Plus le milieu est concentré en ions, moins les formules 6.4 sont exactes. Si on veut calculer le pH avec une précision de l'ordre de quelques centièmes d'unité pH, notamment aux concentrations supérieures à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, il faut tenir compte des interactions entre ions. Seule la formule définissant le pH sans restriction de concentrations convient alors :

$$pH = -\log_{10} a_{H_3O^+} \quad (6.4.c)$$

où $a_{H_3O^+}$ est l'**activité** des ions H_3O^+ . Cette grandeur sans dimension est le produit de la concentration normalisée des ions H_3O^+ par un coefficient d'activité $\gamma_{H_3O^+}$. Ce dernier prend en compte les déviations à l'idéalité et peut être calculé de façon assez satisfaisante grâce au modèle de Debye et Hückel jusqu'aux concentrations de $\approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (cf. CG/CS § 1.3 et 2.5).

Important : la mesure du pH grâce à une **électrode de verre** fournit la valeur exacte du pH, telle qu'il est défini par la formule 6.4.c.

- *Échelle de pH en solution aqueuse*

Pour la grande majorité des applications pratiques, l'échelle de pH s'étend de 0 à 14.

- Dans l'eau pure à 25 °C, $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$: milieu neutre, $\text{pH} = 7$.
- Si $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$: milieu acide, $\text{pH} < 7$.
- Si $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$: milieu basique, $\text{pH} > 7$.

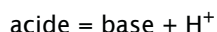
6.4 FORCES DES ACIDES ET DES BASES DANS L'EAU

Pour comparer les forces des acides et des bases, on compare leur action sur l'eau.

- *Couple acide/base et réaction acide-base*

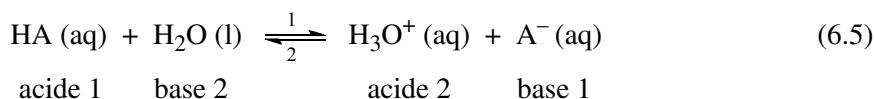


Tout **couple acide/base** est tel que :



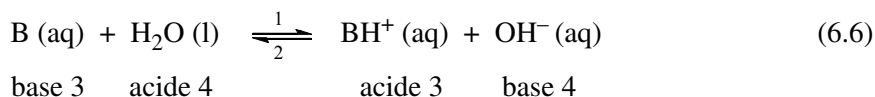
Il ne s'agit là que d'une relation stœchiométrique. Il ne se produit pas de transfert de proton entre deux formes acide et basique conjuguées. Il n'y a transfert de proton, et donc **réaction acide-base**, qu'entre un acide et une base appartenant à deux couples différents. La dissolution des acides et des bases de Brønsted dans l'eau est une réaction acide-base :

- Dissolution d'un acide HA dans l'eau :



Couples acide/base en jeu : (1) : HA/A⁻ ; (2) H₃O⁺/H₂O.

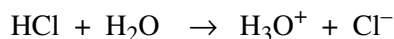
- Dissolution d'une base de Brønsted (B) dans l'eau :



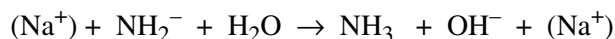
Couples acide/base en jeu : (3) : BH⁺/B ; (4) H₂O /OH⁻

- *Acides et bases forts*

- Un **acide fort** dans l'eau est totalement converti en H₃O⁺ et en sa base conjuguée ; par exemple, le chlorure d'hydrogène HCl, gaz dont la solution dans l'eau est l'**acide chlorhydrique** :



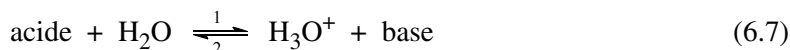
- Une **base forte** de Brønsted dans l'eau est totalement convertie en OH⁻ et en son acide conjugué. La réaction sur l'eau des amidures alcalins et alcalino-terreux montre que l'ion amidure NH₂⁻, par exemple, est une base forte :



Dans un couple acide/base, si la forme acide est forte, sa **base** conjuguée est **indifférente** (elle ne se comporte pas comme une base dans l'eau) ; inversement, si la forme basique est forte, son **acide** conjugué est **indifférent** (pas de rôle acide dans l'eau). Ainsi, au sein des couples HCl/Cl⁻ et NH₃/NH₂⁻, Cl⁻ est une base indifférente et NH₃ un acide indifférent (NH₃ se comporte, en fait, comme une base ; c'est la base conjuguée de l'ion ammonium NH₄⁺ au sein d'un autre couple : NH₄⁺/NH₃).

• *Acides et bases faibles. K_A , K_B et pK_A*

- Un **acide** est **faible** si sa dissolution dans l'eau conduit à l'établissement d'un équilibre :



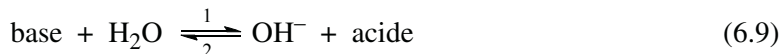
En solution pas trop concentrée, la **constante d'acidité** K_A s'exprime par :

$$K_A(\text{acide/base}) = \frac{[\text{base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]} \quad (6.8)$$

$$pK_A = -\log_{10} K_A = \log_{10} \frac{1}{K_A} \quad \text{ou} \quad K_A = 10^{-pK_A}$$

Tout couple acide/base « faible » en solution aqueuse possède une constante K_A inférieure à 1, et un $pK_A > 0$.

- Une **base** est **faible** si sa dissolution dans l'eau conduit à l'établissement d'un équilibre :



La **constante de basicité** K_B est :

$$K_B = \frac{[\text{acide}][\text{OH}^-]}{[\text{base}]} \quad \text{avec} \quad pK_B = -\log_{10} K_B$$

K_B est reliée à la constante d'acidité K_A du couple acide/base concerné par :

$$K_A K_B = K_e \quad \boxed{pK_A + pK_B = 14 \text{ à } 25 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

- Certains acides sont des **polyacides** faibles, certaines bases sont des **polybases** faibles. Un polyacide est susceptible de subir des déprotonations successives, une polybase, des protonations successives.

Le tableau 6.1 explicite ces réactions dans le cas de l'acide phosphorique H₃PO₄ (triacide) et de l'ion phosphate PO₄³⁻ (tribase). Les pK_A correspondants sont : $pK_{A1}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$; $pK_{A2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$; $pK_{A3}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,4$. Notons que les formes intermédiaires H₂PO₄⁻ et HPO₄²⁻ sont des amphotères.

Tableau 6.1

Équilibres traduisant les acidités successives de l'acide phosphorique H_3PO_4 et les basicités successives de l'ion phosphate PO_4^{3-} .

H_3PO_4 est un triacide	PO_4^{3-} est une tribase
$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$	$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HPO_4^{2-}$
$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2PO_4^-$
$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3PO_4$

● Échelle d'acido-basicité

Les valeurs de pK_A servent à comparer, soit les acides faibles entre eux, soit les bases faibles entre elles.

- Un acide « faible » est d'autant plus fort que sa déprotonation est probable, c'est-à-dire que sa constante d'acidité K_A est élevée et que son pK_A est proche de 0. Inversement, plus le pK_A d'un acide « faible » est élevé et proche de 14, plus ce dernier est faible.

Exemple 6.1

Sachant que $pK_A(CCl_3COOH/CCl_3COO^-) = 0,7$ et que $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,75$, l'acide trichloréthanoïque CCl_3COOH est plus fort que l'acide éthanoïque CH_3COOH .

- Une base « faible » est d'autant plus forte que sa protonation est probable, c'est-à-dire que sa constante de basicité K_B est élevée et son pK_B proche de 0 ; le pK_A du couple acide/base est alors proche de 14 ($pK_A = 14 - pK_B$).

Exemple 6.2

Sachant que $pK_A(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) = 10,8$ et que $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$, $C_2H_5NH_2$ est une base plus forte que NH_3 . Cela est confirmé par les valeurs des K_B ; pour $C_2H_5NH_2$, $pK_B = 3,2$, soit $K_B = 6,3 \cdot 10^{-4}$; pour NH_3 , $pK_B = 4,8$, soit $K_B = 1,6 \cdot 10^{-5}$ (valeur inférieure à $6,3 \cdot 10^{-4}$).

- Quant aux polyacides et aux polybases, leurs formes successives sont toujours de plus en plus faibles.

Exemple 6.3

Les pK_A successifs croissants des formes de l'acide phosphorique :

$$pK_{A1} = 2,1 ; pK_{A2} = 7,2 ; pK_{A3} = 12,4$$

montrent que : (i) les acides successifs : H_3PO_4 ; $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-} sont de plus en plus faibles ; (ii) les bases successives PO_4^{3-} ; HPO_4^{2-} ; $H_2PO_4^-$ sont de plus en plus faibles (tableau 6.1).

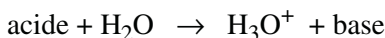
- L'ensemble des couples acide/base sont classés en fonction de leur pK_A (annexe 1). Les couples qui bornent l'échelle d'acido-basicité dans l'eau sont les couples H_3O^+/H_2O ($pK_A = 0$) et H_2O/OH^- ($pK_A = 14$). Tous les pK_A sont ainsi compris entre 0 et 14.

● *Loi de dilution d'Ostwald*

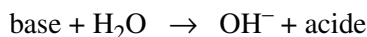
Par définition, les acides faibles de type HA ne se dissolvent pas totalement sous forme d'ions H_3O^+ et A^- (équilibre 6.5) ; similairement, les bases faibles de type B ne se convertissent pas totalement en ions BH^+ et OH^- (équilibre 6.6). Ce ne sont pas des électrolytes forts (cf. § 5.5), mais des **électrolytes faibles**.

Ils obéissent à la **loi de dilution d'Ostwald** qui stipule que l'équilibre de dissociation d'un électrolyte faible en ions se déplace vers la droite par dilution. À très grande dilution, l'équilibre est totalement déplacé vers la droite, il devient une réaction quantitative dans le sens 1. L'électrolyte faible se comporte alors comme un électrolyte fort.

Cette loi, *très importante*, se généralise à tout acide ou toute base faible donnant lieu aux équilibres 6.7 et 6.9 ; à grande dilution, tout acide se comporte comme un acide fort :



et toute base comme une base forte :



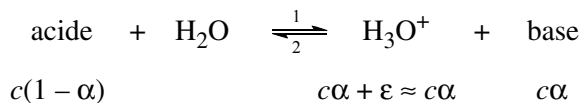
● *Coefficient de dissociation d'un acide et constante d'acidité*

Soit un acide faible, introduit en solution à la concentration c , et donnant lieu à l'équilibre 6.7. On appelle **coefficient de dissociation** α de cet acide le rapport :

$$\alpha = \frac{[\text{base}]}{c} \tag{6.10}$$

La grandeur α mesure la position de l'équilibre dans des conditions expérimentales données. α est compris entre 0 (dissociation négligeable) et 1 (acide se comportant comme un acide fort).

La conservation de la matière à l'équilibre s'écrit : $c = [\text{acide}] + [\text{base}]$. Par conséquent, si : $[\text{base}] = c\alpha$, $[\text{acide}] = c(1 - \alpha)$. Sauf à très grande dilution de l'acide, l'autoprotolyse de l'eau rétrograde suffisamment pour générer une quantité d'ions H_3O^+ négligeable devant l'apport dû à l'acide : $[H_3O^+]_{\text{auto}} = \varepsilon$. On écrit donc :



La relation 6.8 exprimant K_A devient :

$$K_A = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} \quad \text{ce qui donne :} \quad \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{K_A}{c} \tag{6.11.a et b}$$

La relation 6.11.b traduit le fait que la position d'un équilibre est fonction **simultanément** de la constante d'acidité (plus K_A est grande, plus α est grand) **et** de la concentration (plus c est faible, plus α est grand).

6.5 PRÉDOMINANCE ET DIAGRAMME DE DISTRIBUTION

- *Relation d'Henderson-Hasselbalch*

La transformée logarithmique de la relation 6.8 conduit à la **relation d'Henderson-Hasselbalch** :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_A + \log_{10} \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}} \quad \text{soit :} \quad \boxed{\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}} \quad (6.12.a \text{ et } b)$$

Dans une solution de pH donné, la relation 6.12.b permet de calculer le rapport [base]/[acide].

- *Espèce prédominante/majoritaire.*

Des deux formes acide et basique conjuguées, celle qui est en quantité supérieure à l'autre est l'espèce **prédominante**. Si elle est en quantité au moins dix fois supérieure à l'autre, elle est dite **majoritaire**.

Les formes sont en concentration égale lorsque $\text{pH} = \text{p}K_A$ ($[\text{base}]/[\text{acide}] = 10^0 = 1$).

Exemple 6.4

Dans un milieu de pH donné, l'acide éthanoïque ($\text{p}K_A = 4,75$) est partagé entre sa forme acide CH_3COOH et sa forme basique conjuguée CH_3COO^- .

- à $\text{pH} = 3$: $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{3-4,75} = 10^{-1,75}$ donc : $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 10^{-1,75} \approx 56$

La forme acide CH_3COOH est majoritaire.

- à $\text{pH} = 4$: $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 10^{0,75} \approx 5,6$; CH_3COOH est seulement prédominante.

- *Diagramme de prédominance et de distribution*

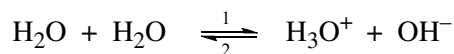
La représentation des domaines de prédominance des espèces en fonction du pH sur un axe est le **diagramme de prédominance**.

On peut également calculer les rapports $[\text{base}]/c$ et $[\text{acide}]/c$ ($c = [\text{acide}] + [\text{base}]$) (cf. CG/CS § 3.6) et tracer les **courbes de distribution** des espèces : $[\text{base}]/c = f(\text{pH})$ et $[\text{acide}]/c = f(\text{pH})$. Ces courbes se coupent au point d'abscisse $\text{pH} = \text{p}K_A$ et d'ordonnée $1/2$. De telles courbes peuvent être généralisées à un polyacide ou à une polybase.

ÉNONCÉS DES EXERCICES

6.1** Tout savoir sur l'autoprotolyse de l'eau

L'autoprotolyse de l'eau est une réaction équilibrée :



- a) L'eau ultra-pure, dont la conductivité vaut $5,48 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ à 25°C , est classée parmi les substances isolantes. Pourtant les ions H_3O^+ et OH^- ont une mobilité et une conductivité molaire ionique très supérieure à celle des autres ions en solution aqueuse : $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 34,98 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0(\text{OH}^-) = 19,83 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$. Comment expliquez-vous la faible conductivité de l'eau ?
- b) (i) L'enthalpie de la réaction d'autoprotolyse (sens 1 de l'équilibre ci-dessus) vaut $\Delta_r H^0 = 57 \text{ kJ}$. Prévoir la façon dont varie le produit ionique et le pH de l'eau pure quand la température augmente ou diminue.
 (ii) Calculer le pH de l'eau pure à 0°C ($K_e = 1,153 \cdot 10^{-15}$) et à 90°C ($K_e = 3,7324 \cdot 10^{-13}$).
- c) Calculer la concentration des ions H_3O^+ et OH^- dus à l'autoprotolyse de l'eau dans une solution aqueuse de soude à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Même question dans une solution d'acide chlorhydrique à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Conclure.

6.2* Calculer avec aisance $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$ et pH

Compléter le tableau suivant, et préciser pour chaque solution si elle est acide ou basique :

$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{OH}^-]$	pH	pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{OH}^-]$
10^{-5}			1,53		
$2,0 \cdot 10^{-2}$			4,2		
$6,08 \cdot 10^{-6}$			6,0		
$5 \cdot 10^{-9}$			5,7		
	10^{-4}		10,2		
	$3,01 \cdot 10^{-2}$		2,15		
	$0,42 \cdot 10^{-8}$		8,9		
	0,0083		11,4		

6.3** Calculer un pH en milieu salin

Calculer le pH d'une solution contenant $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl et $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

6.4* Identifier et classer les acides et les bases faibles

Compléter le tableau suivant. Nommer les espèces chimiques. Puis classer par force croissante les acides entre eux et les bases entre elles.

Espèce	ClO^-	PO_4^{3-}	HF	HCOO^-	CCl_3COOH	H_2S
K_A	$3,2 \cdot 10^{-8}$		$6,3 \cdot 10^{-4}$		0,2	10^{-7}
$\text{p}K_A$		12,4		3,75		

6.5* Détermination du $\text{p}K_A$ de l'acide benzoïque par pH-métrie

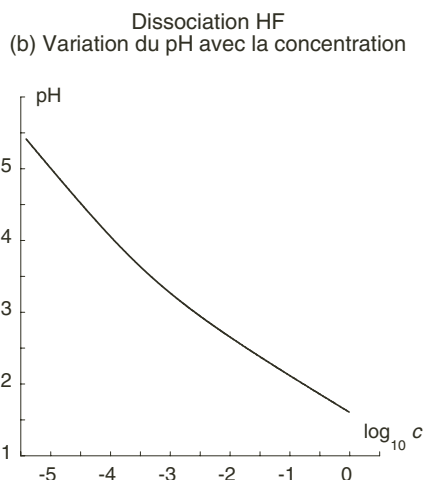
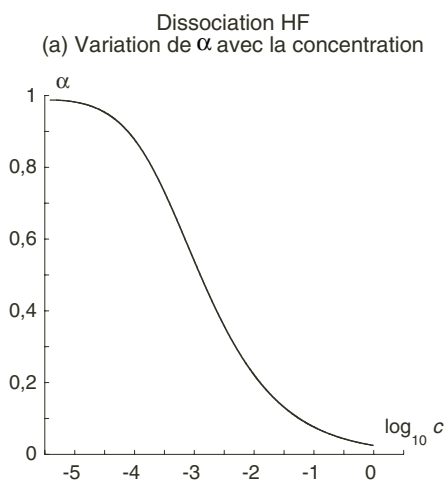
La mesure du pH d'une solution d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ donne $\text{pH} = 3,1$. Montrer que cet acide est un acide faible. Après avoir calculé la concentration des espèces en solution, déterminer $\text{p}K_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)$.

6.6** Protonation d'une base faible, l'ammoniac en solution aqueuse

- Le pourcentage de molécules d'ammoniac protonées dans une solution à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut 11,82 %. En déduire le $\text{p}K_A$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.
- À un litre de la solution précédente, on ajoute 10^{-2} mole de chlorure d'ammonium solide. Que devient le pourcentage de molécules d'ammoniac protonées ?

6.7** Loi de dilution d'Ostwald

La variation du coefficient de dissociation α de l'acide fluorhydrique HF en fonction du logarithme de sa concentration ($\log_{10}c$) est représenté ci-dessous sur le graphe (a). Le graphe (b) donne la variation correspondante du pH des solutions.



- Interpréter les courbes portées sur les deux graphes.
- On peut lire sur le graphe (a) que $\alpha = 0,5$ pour $\log_{10}c = -2,9$. En déduire la valeur de $pK_A(\text{HF}/\text{F}^-)$.
- Calculer la concentration de la solution d'acide fluorhydrique où HF est dissocié à 80 %. En déduire le pH de cette solution.

6.8** Détermination du pK_A de l'acide propanoïque par conductimétrie

La conductivité molaire d'une solution d'acide propanoïque de concentration $c = 0,56685 \text{ mmol.L}^{-1}$ vaut $\Lambda = 5,532 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$, à la température de 25°C . À la même température, la conductivité molaire à dilution infinie vaut $\Lambda^0 = 38,554 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

- Exprimer la constante d'acidité en fonction de c , Λ et Λ^0 , puis calculer le pK_A de l'acide propanoïque.
- Calculer le pH de la solution considérée.

6.9** Que devient une eau pure laissée à l'air libre ?

Une eau ultra-pure sortant de l'appareil de purification est laissée à l'air libre à la température ambiante. La conductivité de l'eau, initialement de $5,48.10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$, croît et se stabilise à $1,25.10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$, et son pH décroît de 7 à 5,5.

- Montrer que ces observations sont compatibles avec le fait que l'eau dissout du dioxyde de carbone de l'atmosphère. Seule la première acidité de l'acide carbonique ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) sera prise en compte.
- Calculer le coefficient de dissociation de l'acide carbonique dans cette eau.
- On constitue une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH} = 2$ avec cette eau comme solvant. Quel est le coefficient de dissociation de l'acide carbonique dans cette solution ? Conclure.

Données. $pK_A(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$.

$$\lambda^0(\text{HCO}_3^-) = 4,45.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 34,98.10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

6.10* Diagramme de prédominance

Donner le diagramme de prédominance des espèces H_2S , HS^- et S^{2-} en fonction du pH. Quelles sont les espèces acido-basiques présentes, et dans quel rapport, dans une solution de $\text{pH} = 12,5$ imposé ?

Données. $pK_A(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$; $pK_A(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$.

DU MAL À DÉMARRER ?

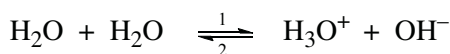
- Calculer la conductivité de l'eau pure. Puis avoir recours aux lois de Le Chatelier sur le déplacement des équilibres.

- 6.2 Utiliser les formules 6.3 et 6.4.
- 6.3 Calculer la force ionique, puis le pH en fonction de $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ (cf. CG/CS § 2.5).
- 6.4 Comparer les $\text{p}K_{\text{A}}$.
- 6.5 Écrire les équilibres, les constantes d'équilibre, puis partir de : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.
- 6.6 Écrire les équilibres, les constantes d'équilibre, puis partir de : $[\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_3} \times \alpha$.
- 6.7 Revoir la loi de dilution d'Ostwald.
- 6.8 Exprimer α en fonction de Λ et de Λ^0 .
- 6.9 Écrire l'équilibre de dissociation de l'acide carbonique et en tirer les conséquences sur la composition de la solution.
- 6.10 Évaluer les domaines de pH où les formes sont respectivement majoritaires.

Corrigés des exercices

6.1 Tout savoir sur l'autoprotolyse de l'eau**

L'autoprotolyse de l'eau est :



- a) La faible conductivité de l'eau pure est due à la concentration très faible des ions H_3O^+ et OH^- générés par l'autoprotolyse :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ soit } 10^{-7} \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}, \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Le calcul confirme en effet le résultat expérimental :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$$

$$\sigma = 34,98.10^{-3} \times 10^{-7} \times 10^3 + 19,83.10^{-3} \times 10^{-7} \times 10^3 = 5,48.10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$$

Remarque. L'eau pure, qui est constituée à 99,99999964 % de molécules H_2O , ne conduit pas le courant électrique. La mesure de la conductivité de l'eau à la sortie d'un appareil de purification est d'ailleurs un moyen de contrôler sa pureté.

En revanche, les eaux usuelles, domestiques et naturelles, contiennent de sels dissous qui les rendent conductrices, d'où les risques d'électrocution.

- b) (i) La loi de Le Chatelier sur le déplacement des équilibres chimiques énonce que, lorsqu'un système à l'équilibre est perturbé, il évolue de manière à minimiser la perturbation.

Chapitre 6 • Acides et bases en solution aqueuse. pH, K_A et pK_A

C'est pourquoi, sous l'influence d'une augmentation de température, un équilibre se déplace dans le sens du processus endothermique (qui absorbe de la chaleur).

Ici, le processus endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$) est la réaction dans le sens 1 ($\Delta_r H^0 = 57 \text{ kJ}$). Une augmentation de température favorise la formation des ions et s'accompagne d'une augmentation des concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}}$ et $[\text{OH}^-]_{\text{auto}}$. Le produit ionique K_e augmente et pK_e diminue. Une diminution de température provoque les phénomènes opposés.

(ii) L'observation confirme la prévision. À $0 \text{ }^\circ\text{C}$, $K_e = 1,153 \cdot 10^{-15}$; à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_e = 3,7324 \cdot 10^{-13}$. Une augmentation de température de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ provoque l'augmentation de K_e d'un facteur supérieur à 300.

Dans l'eau pure :

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = -\log_{10} (K_e)^{1/2} = -\frac{1}{2} \log_{10} K_e$$

On obtient :

Température ($^\circ\text{C}$)	0	25	90
K_e	$1,153 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$3,7324 \cdot 10^{-13}$
pH	7,47	7,0	6,21

c) La soude est une base forte :



Donc : $[\text{OH}^-]_{\text{soude}} = c_{\text{NaOH}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Selon la loi de Le Chatelier, la présence des ions hydroxyde dus à la soude fait rétrograder l'autoprotolyse. On peut donc *a priori* affirmer que $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le produit ionique :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

s'applique aux concentrations totales des ions H_3O^+ et OH^- en solution. Ici :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} \\ [\text{OH}^-] &= [\text{OH}^-]_{\text{soude}} + [\text{OH}^-]_{\text{auto}} \\ 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} &< 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

soit : $[\text{OH}^-] \approx [\text{OH}^-]_{\text{soude}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

Donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

Dans une solution d'acide chlorhydrique à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, l'acide étant un acide fort, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{auto}}$. Le problème se pose de façon totalement symétrique au précédent, aboutissant au même résultat.

Conclusion. La présence d'une base forte ou d'un acide fort, à la concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, réduit la quantité d'ions H_3O^+ et OH^- dus à l'autoprotolyse de l'eau de 10^{-7} à $10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$, soit d'un facteur de 10^5 .

Remarque. En généralisant, si c est la concentration de l'acide ou de la base forts dissous :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} = \frac{K_e}{c} = \frac{10^{-14}}{c} \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Si, pour la même concentration c , l'acide ou la base en solution sont faibles, il faut remplacer c dans les équations ci-dessus par $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}}$ ou $[\text{OH}^-]_{\text{base}}$, qui sont inférieures à c . Néanmoins, l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau recule.

En pratique, sauf si les solutions acides ou basiques ont des concentrations inférieures à $\approx 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, les concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}}$ sont inférieures à $\approx 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ et peuvent être négligées par rapport aux concentrations des autres espèces en solution.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 6.1

- L'autoprotolyse de l'eau ne génère qu'une quantité infime d'ions H_3O^+ et OH^- . L'eau pure est un solvant moléculaire, de très faible conductivité.
- L'autoprotolyse de l'eau est une réaction équilibrée. Comme tous les équilibres chimiques, elle est susceptible d'être déplacée.
- Une élévation de température provoque une augmentation de K_e et une diminution de $\text{p}K_e$, ainsi qu'une diminution du pH de l'eau pure. Une diminution de température a les effets opposés.
- L'ajout d'un acide ou d'une base dans l'eau fait reculer l'autoprotolyse de l'eau. Cet effet est d'autant plus marqué que l'acide ou la base rajoutés sont forts et concentrés.
- Dans la très grande majorité des cas, la concentration des ions H_3O^+ et OH^- générés par l'autoprotolyse s'avère négligeable devant la concentration des autres espèces en solution.

6.2* Calculer avec aisance $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$ et pH

Utiliser les formules 6.3 et 6.4 :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Pour les solutions les plus concentrées, la formule $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$ donne un résultat approché qui reste acceptable à condition d'exprimer la valeur du pH avec une seule décimale (ce qui suffit en général).

$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pH	pH	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$
10^{-5}	10^{-9}	5	1,53	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$3,39 \cdot 10^{-13}$
$2,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	1,7	4,2	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-10}$
$6,08 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-9}$	5,2	6,0	10^{-6}	10^{-8}
$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-6}$	8,3	5,7	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-9}$
10^{-10}	10^{-4}	10	10,2	$6,31 \cdot 10^{-11}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$
$3,32 \cdot 10^{-13}$	$3,01 \cdot 10^{-2}$	12,5	2,15	$7,08 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-12}$
$2,38 \cdot 10^{-6}$	$0,42 \cdot 10^{-8}$	5,6	8,9	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$7,94 \cdot 10^{-6}$
$1,2 \cdot 10^{-12}$	0,0083	11,9	11,4	$4 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Toutes les concentrations sont en mol.L⁻¹.

Les solutions de pH < 7 sont acides, les solutions de pH > 7 sont basiques.

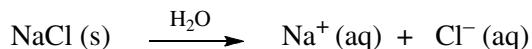
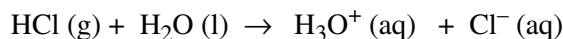
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 6.2

- Les formules : $K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$; $pH = -\log_{10}[H_3O^+]$; $[H_3O^+] = 10^{-pH}$.
- En chimie des solutions, on doit maîtriser les calculs avec les puissances de 10.

6.3** Calculer un pH en milieu salin

Dans la solution : $c_{HCl} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_{NaCl} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

Sachant que :



les concentrations des ions en solution sont :

$$[H_3O^+] = [Na^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1} \quad [Cl^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Les concentrations ioniques sont trop élevées pour que la formule approchée : $pH = -\log_{10}[H_3O^+]$ soit valide. La formulation correcte à utiliser est :

$$pH = -\log_{10} a_{H_3O^+} \quad \text{avec : } a_{H_3O^+} = \gamma_{H_3O^+} [H_3O^+]$$

où $a_{H_3O^+}$ est l'activité, et $\gamma_{H_3O^+}$ le coefficient d'activité, des ions H_3O^+ .

La théorie de Debye et Hückel permet de calculer $\gamma_{H_3O^+}$ (cf. CG/CS § 2.5). La formulation de $\gamma_{H_3O^+}$ dépend de la valeur de la force ionique I de la solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

c_i et z_i représentant, respectivement, la concentration molaire et le nombre de charge de chaque ion i . Ici :

$$I = \frac{1}{2}(0,05 \times 1^2 + 0,05 \times 1^2 + 0,1 \times 1^2) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

I ne dépassant pas $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$ est calculé par la formule de Debye et Hückel étendue :

$$\log_{10} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\frac{0,509 \times z^2 \times \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -\frac{0,509 \times 1^2 \times \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,12$$

D'où : $\text{pH} = -\log_{10} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} - \log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = +0,12 - \log_{10}0,05$ soit : $\boxed{\text{pH} = 1,42}$

Remarque importante. Le cas des milieux salins trop concentrés pour que la formule approchée du pH soit correcte est un cas fréquent en pratique (eaux minérales, eau de mer, sérum sanguin, etc.). Quand le calcul s'avère peu précis parce que le milieu est trop compliqué pour être modélisé de façon satisfaisante, la mesure avec une électrode de verre et un pH-mètre correctement étalonné reste la meilleure solution.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 6.3

- Le calcul d'un pH en milieu ionique concentré doit faire intervenir l'activité des ions H_3O^+ .
- Le coefficient d'activité des ions H_3O^+ peut être calculé par la théorie de Debye et Hückel. Son expression dépend de la force ionique I du milieu.

6.4* Identifier et classer les acides et les bases faibles

Selon les cas, utiliser l'une des deux formules : $\text{p}K_A = -\log_{10}K_A$ ou $K_A = 10^{-\text{p}K_A}$.

Espèce	ClO^-	PO_4^{3-}	HF	HCOO^-	CCl_3COOH	H_2S
Nom	ion hypochlorite	ion phosphate	acide fluorhydrique*	ion méthanoate	acide trichloréthanoïque	acide sulfhydrique*
K_A	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,2	10^{-7}
$\text{p}K_A$	7,5	12,4	3,2	3,75	0,7	7

* en solution aqueuse.

Acides par force croissante (valeurs de $\text{p}K_A$ décroissantes) : H_2S ; HF ; CCl_3COOH .

Bases par force croissante (valeurs de $\text{p}K_A$ croissantes) : HCOO^- ; ClO^- ; PO_4^{3-} .

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 6.4

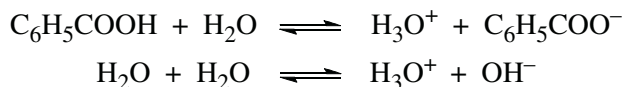
- Un couple acide/base est caractérisé par son pK_A .
- $pK_A = -\log_{10}K_A$; $K_A = 10^{-pK_A}$.
- La forme acide est d'autant plus forte que pK_A est faible (et se rapproche de 0).
- La forme basique est d'autant plus forte que pK_A est élevé (et se rapproche de 14).
- Lorsque la forme acide est plutôt forte, la forme basique est plutôt faible, et inversement.

6.5* Détermination du pK_A de l'acide benzoïque par pH-métrie

Si C_6H_5COOH était un acide fort, il se convertirait totalement en : $H_3O^+ + C_6H_5COO^-$. Comme $c_{C_6H_5COOH} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on aurait $[H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, et le pH de la solution vaudrait 2. Or le pH vaut 3,1 ; cela montre que $[H_3O^+] < c_{C_6H_5COOH}$ et que l'acide est faible.

La résolution du problème posé suppose l'analyse qui suit.

Équilibres en solution.



Espèces en solution. C_6H_5COOH ; $C_6H_5COO^-$; H_3O^+ ; OH^-

Constantes d'équilibre.

$$K_A = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

$$K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$$

Données. $c_{C_6H_5COOH} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; pH = 3,1

Objectif et méthode. Calcul de $[C_6H_5COOH]$, $[C_6H_5COO^-]$, $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, puis de pK_A .

Résolution.

- De pH = 3,1, on tire : $[H_3O^+] = 10^{-3,1}$ soit : $[H_3O^+] = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- Le produit ionique de l'eau permet de calculer $[OH^-]$ (qui est $[OH^-]_{\text{auto}}$) :

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3,1}} = 10^{-10,9} \quad \text{soit : } [OH^-] = 1,26 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

- L'électroneutralité de la solution s'exprime par :

$$[H_3O^+] = [C_6H_5COO^-] + [OH^-]$$

$$[C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \approx [H_3O^+] \quad \text{car } [OH^-] \ll [H_3O^+]$$

donc : $[C_6H_5COO^-] = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

- L'acide benzoïque introduit en solution à la concentration $c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}$ s'est partiellement dissocié et converti en ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. Lorsque l'équilibre est établi, la quantité de matière d'acide benzoïque dissoute est répartie entre les molécules $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ non dissociées et les molécules de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ formées. Cette constatation est appelée « conservation de la matière », et se formule :

$$c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

D'où : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 10^{-2} - 7,94 \cdot 10^{-4}$

$$\boxed{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 9,206 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

- Par conséquent :

$$K_A = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{(7,94 \cdot 10^{-4})^2}{9,206 \cdot 10^{-3}} = 6,85 \cdot 10^{-5}$$

$$\boxed{\text{p}K_A = 4,2}$$

Remarque 1. L'autoprotolyse de l'eau engendre $1,26 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions H_3O^+ et OH^- ce qui ne représente que $1,5 \cdot 10^{-6} \%$ de la quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'acide benzoïque. L'autoprotolyse de l'eau est négligeable devant la dissociation de l'acide.

Remarque 2. Le coefficient de dissociation de l'acide benzoïque dans cette solution vaut :

$$\alpha = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}} = \frac{7,94 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} \approx 8 \cdot 10^{-2}, \text{ soit } 8 \%. \text{ L'acide, qui est à } 92 \% \text{ sous forme}$$

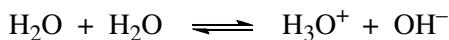
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, est faiblement dissocié.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 6.5

- La méthode de résolution d'un problème d'acido-basicité en solution.
- La nécessité de garder à l'esprit le sens physique des calculs comme des résultats.

6.6** Protonation d'une base faible, l'ammoniac en solution aqueuse

a) *Équilibres en solution.*



Espèces en solution. NH_3 ; NH_4^+ ; H_3O^+ ; OH^-

Constantes d'équilibre.

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Chapitre 6 • Acides et bases en solution aqueuse. pH, K_A et pK_A

Données. $c_{\text{NH}_3} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\alpha = 0,1182 ; \alpha \text{ est ici un coefficient de protonation : } \alpha = [\text{NH}_4^+]/c_{\text{NH}_3}$$

Objectif. Calcul de $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$.

Méthode. Pour calculer K_A , il faut déterminer : $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NH}_3]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Résolution.

- $[\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_3} \times \alpha = 10^{-3} \times 0,1182$ soit : $[\text{NH}_4^+] = 1,182 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

- Électroneutralité : $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

Or : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}}$; cette quantité est négligeable devant $[\text{OH}^-]$,

donc : $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 1,182 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,182 \cdot 10^{-4}} \quad \text{soit : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,46 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Conservation de la matière : $c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_4^+] = 10^{-3} - 1,182 \cdot 10^{-4} \quad \text{soit : } [\text{NH}_3] = 8,818 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

- On reporte les valeurs de $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NH}_3]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans K_A :

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{8,818 \cdot 10^{-4} \times 8,46 \cdot 10^{-11}}{1,182 \cdot 10^{-4}} = 6,31 \cdot 10^{-10}$$

$$\boxed{pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2}$$

b) À un litre de la solution précédente, on ajoute 10^{-2} mole de chlorure d'ammonium solide.

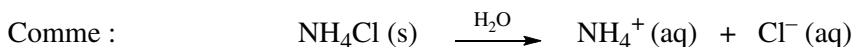
Objectif. Déterminer α' , le coefficient de protonation de NH_3 après cet ajout.

Méthode. Exprimer $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NH}_3]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en fonction de α' et reporter dans l'expression de K_A .

Résolution.

- La concentration totale de l'ion ammonium $[\text{NH}_4^+]$ est la somme de $[\text{NH}_4^+]_1$ due à la dissolution de NH_4Cl et de $[\text{NH}_4^+]_2$ due à la protonation de NH_3 selon l'équilibre (1) :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_1 + [\text{NH}_4^+]_2$$



$$[\text{NH}_4^+]_1 = c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



$$[\text{NH}_4^+]_2 = [\text{OH}^-] = c_{\text{NH}_3} \times \alpha' \quad [\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} \times (1 - \alpha')$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{c_{\text{NH}_3} \times \alpha'}$$

L'ajout de NH_4Cl faisant rétrograder l'équilibre (1), $[\text{NH}_4^+]_2 < 1,182 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui le rend négligeable devant $[\text{NH}_4^+]_1$. Donc :

$$[\text{NH}_4^+] \approx [\text{NH}_4^+]_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Le report des concentrations dans K_A donne :

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{c_{\text{NH}_3} \times (1 - \alpha') \times \frac{10^{-14}}{c_{\text{NH}_3} \times \alpha'}}{10^{-2}} = \frac{10^{-12} \times (1 - \alpha')}{\alpha'} = 6,31 \cdot 10^{-10}$$

On obtient :

$$\alpha' = 1,6 \cdot 10^{-3}$$

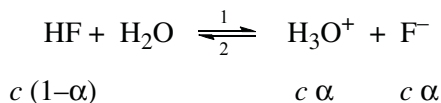
L'ajout de NH_4Cl a fait rétrograder la protonation de NH_3 de 11,82 % à 0,16 %.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 6.6

- Les calculs concernant les bases faibles en solution utilisent la constante K_A qui n'est pas directement la constante de l'équilibre de protonation.
- Comme tout équilibre, l'équilibre acido-basique peut être déplacé. L'ajout d'une espèce figurant dans le membre de droite le fait rétrograder.

6.7** Loi de dilution d'Ostwald

- a) L'acide fluorhydrique HF en solution aqueuse est partiellement dissocié :



La courbe (a) montre que, lorsque $\log_{10} c$ décroît de 0 à -5,5, c'est-à-dire lorsque c diminue de 1 à $\approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, α augmente de $\approx 0,02$ à ≈ 1 . Cette évolution traduit la loi de dilution d'Ostwald (cf. § 6.4) : l'équilibre ci-dessus est déplacé dans le sens 1 par dilution. À très faible concentration ($\approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), $\alpha \approx 1$, HF se comporte comme un acide fort.

Quant au pH, il est donné par : $\text{pH} = -\log_{10} c\alpha$ (en négligeant, aux fortes concentrations, le coefficient d'activité de H_3O^+ et, aux grandes dilutions, la contribution de l'autoprotolyse de l'eau

Chapitre 6 • Acides et bases en solution aqueuse. pH, K_A et pK_A

à $[H_3O^+]$). L'augmentation du pH observée sur la courbe (b) quand c diminue est normale, l'acide étant de plus en plus dilué. Même s'il se comporte à grande dilution comme un acide fort, c est faible, et le produit $c\alpha$ l'est également.

b) Pour calculer $pK_A(HF/F^-)$, exprimons K_A en fonction de α (relation 6.11.a) :

$$K_A = \frac{c \alpha^2}{1-\alpha}, \quad \text{soit : } pK_A = -\log_{10} K_A = -\log_{10} c - \log_{10} \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Application numérique : $\alpha = 0,5$ pour $\log_{10} c = -2,9$

$$pK_A = 2,9 - \log_{10} \frac{0,5^2}{1-0,5} = 2,9 - \log_{10} 0,5 \quad \text{soit : } \boxed{pK_A = 3,2}$$

c) La concentration c s'exprime à partir de la relation 6.11.a :

$$c = \frac{K_A(1-\alpha)}{\alpha^2}$$

Le pH de la solution est : $pH = -\log_{10} c\alpha$

Application numérique : $\alpha = 0,8$ (80 % dissocié) ; $K_A = 10^{-3,2} = 6,31 \cdot 10^{-4}$

$$c = \frac{6,31 \cdot 10^{-4} \times (1-0,8)}{0,8^2} \quad \text{soit : } \boxed{c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$pH = -\log_{10}(2 \cdot 10^{-4} \times 0,8) \quad \text{soit : } \boxed{pH = 3,8}$$

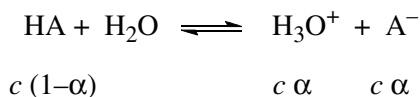
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 6.7

- Le sens physique de la loi de dilution d'Ostwald.
- Un acide faible à grande dilution se comporte comme un acide fort, mais le pH de la solution est peu acide car la concentration est très faible.

6.8** Détermination du pK_A de l'acide propanoïque par conductimétrie

a) L'acide propanoïque est CH_3-CH_2-COOH ; sa base conjuguée est l'ion propanoate $CH_3-CH_2-COO^-$. Pour alléger l'écriture, le couple sera symbolisé par HA/A^- .

L'équilibre de dissociation est :



La constante d'acidité s'écrit : $K_A = \frac{c \alpha^2}{1-\alpha}$

La conductivité σ est due aux ions H_3O^+ et A^- . En négligeant la contribution des ions H_3O^+ et OH^- générés par l'autoprotolyse de l'eau, la relation 5.8 s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{A}^-}[\text{A}^-] = c \alpha (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-})$$

La conductivité molaire de la solution est :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c} = \alpha (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-})$$

Si la mesure est faite à concentration suffisamment faible, ce qui est le cas ici, $\lambda \approx \lambda^0$:

$$\Lambda \approx \alpha (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{\text{A}^-}^0)$$

À dilution infinie, l'acide est totalement dissocié, $\alpha = 1$ (loi de dilution d'Ostwald) :

$$\Lambda^0 = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{\text{A}^-}^0$$

Par conséquent :

$$\Lambda / \Lambda^0 = \alpha$$

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

$$K_A = \frac{c \times (\Lambda / \Lambda^0)^2}{1 - (\Lambda / \Lambda^0)} \quad \text{soit : } \boxed{K_A = \frac{c \times \Lambda^2}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)}}$$

Application numérique : $c = 0,56685 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $\Lambda = 5,532 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$;

$\Lambda^0 = 38,554 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$$K_A = \frac{0,56685 \cdot 10^{-3} \times 5,532^2}{38,554 \times (38,554 - 5,532)} = 1,363 \cdot 10^{-5} \quad \text{d'où : } \boxed{\text{p}K_A = 4,87}$$

Remarque 1, concernant les unités. Dans K_A figure le carré d'une conductivité molaire au numérateur et au dénominateur. Peu importe donc l'unité prise pour les valeurs de Λ et de Λ^0 , à condition que ce soit chaque fois la même. La seule contrainte est que la concentration c soit en mol.L^{-1} , sachant qu'elle est implicitement normalisée (c'est-à-dire divisée par $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) pour figurer dans l'expression de K_A .

Remarque 2. Lorsque les mesures de conductivité molaire sont réalisées avec des solutions s'éloignant de l'idéalité, les calculs doivent comporter des corrections qui dépassent le cadre de ce cours.

b) Le pH de la solution est :

$$\text{pH} = -\log_{10} c \alpha = -\log_{10} \left(c \times \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \right)$$

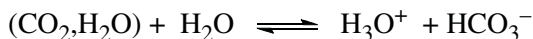
Application numérique . $\text{pH} = -\log_{10} \left(0,56685 \cdot 10^{-3} \times \frac{5,532}{38,554} \right)$ soit : $\boxed{\text{pH} = 4,1}$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 6.8

- La conductimétrie est une méthode d'autant mieux adaptée à la détermination d'un pK_A que les mesures sont réalisées dans des conditions proches de l'idéalité.

6.9 Que devient une eau pure laissée à l'air libre ?**

- a) La dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau est accompagnée de la déprotonation de l'acide carbonique ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) selon :



L'augmentation de conductivité et l'acidification de l'eau observées sont donc qualitativement compatibles avec la dissolution de CO_2 : apparition d'ions, dont H_3O^+ .

Contrôlons maintenant que les données quantitatives sont compatibles avec cette hypothèse.

Commençons par remarquer que les ions H_3O^+ dus à l'acide carbonique font rétrograder l'autoprotolyse de l'eau. De ce fait, la contribution des ions H_3O^+ et OH^- générés par l'autoprotolyse à la conductivité devient inférieure à $5,48 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, ce qui est négligeable devant $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. La quantité des ions H_3O^+ et OH^- générés par l'autoprotolyse peut donc être ignorée dans la suite de l'exercice.

De la valeur : pH = 5,5, on déduit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 10^{-5,5}$$

ou
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 3,16 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3,16 \cdot 10^{-6} \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Si la conductivité est due aux ions H_3O^+ et HCO_3^- , elle s'exprime par :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]$$

La concentration des ions H_3O^+ et HCO_3^- étant faible, on admettra que : $\lambda \approx \lambda^0$. Sachant que :

$$\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 34,98 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \lambda^0(\text{HCO}_3^-) = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

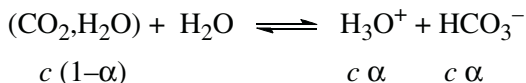
$$\sigma = (34,98 \cdot 10^{-3} \times 3,16 \cdot 10^{-6} \times 10^3) + (4,45 \cdot 10^{-3} \times 3,16 \cdot 10^{-6} \times 10^3)$$

$$\boxed{\sigma \approx 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}$$

Cette valeur est identique à la valeur mesurée.

L'hypothèse de dissolution du dioxyde de carbone est donc vérifiée.

- b) Les quantités de matière exprimées avec le coefficient de dissociation sont :



où c est la concentration totale de dioxyde de carbone dissous.

Deux équations faisant intervenir α peuvent être formulées :

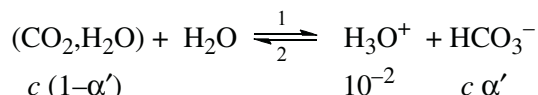
$$(1) \quad K_A = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} = 10^{-6,4} = 4.10^{-7}$$

$$(2) \quad c \alpha = 3,16.10^{-6}$$

En divisant (1) par (2), on obtient : $\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{4.10^{-7}}{3,16.10^{-6}} = 0,127$

soit : $\boxed{\alpha = 0,11}$

c) Soit α' le coefficient de dissociation dans la solution de HCl à pH = 2. Dans cette solution, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On a donc :



$$K_A = \frac{10^{-2} \times c \alpha'}{c(1 - \alpha')} = 4.10^{-7}$$

$$\frac{\alpha'}{1 - \alpha'} = 4.10^{-5} \quad \text{soit : } \boxed{\alpha' = 4.10^{-5}}$$

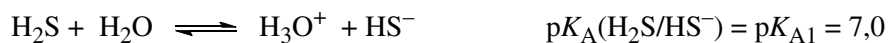
Conclusion. L'équilibre a considérablement rétrogradé (sens 2) ; l'acide carbonique en présence de l'acide chlorhydrique ne contribue plus à l'acidité du milieu.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 6.9

- Une eau, même ultra-purifiée, laissée à l'air libre contient du dioxyde de carbone dissous, ce qui la rend légèrement conductrice et un peu acide.

6.10* Diagramme de prédominance

a) L'acide sulfhydrique H_2S est un diacide dont les équilibres successifs de déprotonation sont :



La relation 6.12.b permet de calculer le rapport des concentrations de deux formes acide et basique d'un couple toutes deux présentes à un pH donné :

$$\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}$$

Chapitre 6 • Acides et bases en solution aqueuse. pH, K_A et pK_A

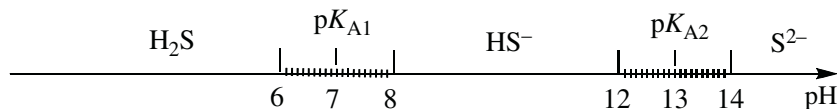
Sachant qu'une forme est majoritaire lorsque sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle de l'autre forme :

- la forme basique est majoritaire si : $\text{pH} - \text{p}K_A > 1$, soit : $\text{pH} > \text{p}K_A + 1$
- la forme acide est majoritaire si : $\text{pH} - \text{p}K_A < -1$, soit : $\text{pH} < \text{p}K_A - 1$

Dans le cas de H_2S , HS^- et S^{2-} , cela donne :

- H_2S est majoritaire pour : $\text{pH} < 7 - 1$, soit : $\text{pH} < 6$;
- HS^- est majoritaire pour : $7 + 1 < \text{pH} < 13 - 1$, soit : $8 < \text{pH} < 12$;
- S^{2-} serait majoritaire à $\text{pH} > 13 + 1$, c'est-à-dire à $\text{pH} > 14$ (pas réalisable en solution aqueuse diluée) ;
- lorsque : $6 < \text{pH} < 8$, les formes H_2S et HS^- sont toutes deux présentes ;
- lorsque : $12 < \text{pH} < 14$, les formes HS^- et S^{2-} sont toutes deux présentes.

Diagramme de prédominance :



b) À $\text{pH} = 12,5$, les deux formes conjuguées HS^- et S^{2-} coexistent, de telle sorte que :

$$\frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 10^{12,5-13} = 10^{-0,5} = 0,32$$

HS^- est en quantité ≈ 3 fois supérieure à S^{2-} .

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 6.10

- L'utilisation de la relation $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}$ pour évaluer le rapport des concentrations de deux formes conjuguées d'un couple à un pH donné.
- Le principe de construction du diagramme de prédominance.

pH DES SOLUTIONS D'ACIDES OU DE BASES. TAMPONS. DOSAGES pH-MÉTRIQUES

RAPPELS DE COURS

Calculer le pH d'une solution a un objectif principalement pédagogique, car cela demande une analyse rigoureuse des espèces et des phénomènes.

Pour tirer profit des rappels de cours de ce chapitre, il est vivement recommandé de se reporter aux chapitres 4 et 5 du livre CG/CS. En outre, les dosages acido-basiques ne font pas partie de ces rappels, mais sont l'objet du § 5.4 du livre CG/CS.

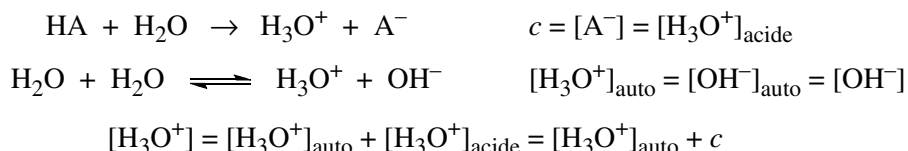
Note préliminaire. Dans ce qui suit :

- le pH est donné par la formule approchée : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$,
- les logarithmes à base 10 : $\log_{10}x$ sont plus simplement écrits : $\log x$,
- K_e désigne le produit ionique de l'eau (*cf.* relation 6.3),
- les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- générés par l'autoprotolyse sont écrites : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}}$ et $[\text{OH}^-]_{\text{auto}}$, celle des ions H_3O^+ dus à la présence d'un acide : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}}$ et celle des ions OH^- dus à la présence d'une base : $[\text{OH}^-]_{\text{base}}$.

7.1 pH DE SOLUTIONS D'UN MONOACIDE FORT OU D'UNE MONOBASE FORTE

L'acide, ou la base, sont dissous à la concentration molaire c .

● Acide fort



(i) $c \geq 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} \ll c \quad \text{donc : } [\text{H}_3\text{O}^+] = c$$

$$\boxed{\text{pH} = -\log c} \quad (7.1)$$

(ii) $c < 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$: l'autoprotolyse de l'eau doit être prise en compte.

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \{[\text{H}_3\text{O}^+] - c\}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la racine positive de l'équation du second degré :

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0} \quad (7.2)$$

Le pH est compris entre 6,5 et 7.

Application numérique : voir exercice 7.1.a.

● **Base forte**



$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} + [\text{OH}^-]_{\text{base}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} + c$$

(i) $c \geq 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{OH}^-]_{\text{auto}} \ll c \quad \text{donc : } [\text{OH}^-] = c$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{OH}^-] = K_e / c$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log c} \quad (7.3)$$

(ii) $c < 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$: l'autoprotolyse de l'eau doit être prise en compte.

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \{[\text{H}_3\text{O}^+] + c\}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la racine positive de l'équation du second degré :

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + c [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0} \quad (7.4)$$

Le pH est compris entre 7 et 7,5.

Application numérique : voir exercice 7.1.f.

7.2 pH DE SOLUTIONS D'UN MONOACIDE FAIBLE OU D'UNE MONOBASE FAIBLE

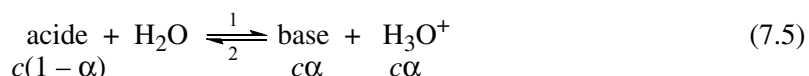
L'acide, ou la base, sont dissous à la concentration molaire c .

7.2. pH de solutions d'un monoacide faible ou d'une monobase faible

● Position de l'équilibre de dissociation, ou de protonation

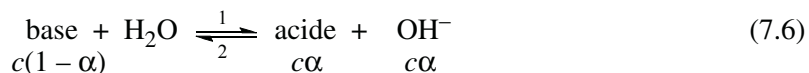
Plaçons-nous d'abord dans le cas le plus courant où l'autoprotolyse de l'eau ne contribue pas de façon significative aux concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$.

Un acide faible dissous dans l'eau se dissocie (ou se déprotone) partiellement en donnant sa base conjuguée et H_3O^+ , selon l'équilibre :



α est le **coefficient de dissociation** de l'acide : $\alpha = \frac{[\text{base}]}{c}$.

De façon analogue, une base faible dissoute dans l'eau se protone partiellement en donnant son acide conjugué et OH^- , selon l'équilibre :



α est le **coefficient de protonation** de la base : $\alpha = \frac{[\text{acide}]}{c}$.

Dans les deux cas : $c = [\text{acide}] + [\text{base}]$ (conservation de la matière).

La position des équilibres 7.5 et 7.6 dépend de la nature du couple acide/base (c'est-à-dire de la valeur de $\text{p}K_{\text{A}}$), et de la valeur de la concentration c . Il y a trois possibilités. L'acide (ou la base) faible peut être :

- faiblement dissocié (ou faiblement protonée) : $0 < \alpha \leq 1/11$, soit $0 < \alpha \leq 0,09$,
- moyennement dissocié (ou moyennement protonée) : $1/11 < \alpha < 10/11$, soit $0,09 < \alpha < 0,91$,
- presque totalement dissocié (ou presque totalement protonée) : $10/11 \leq \alpha < 1$, soit $0,91 \leq \alpha < 1$.

Le calcul de $\text{p}K_{\text{A}} + \log c$ pour les acides (ou de $\text{p}K_{\text{A}} - \log c$ pour les bases) permet de prévoir quelle est, parmi les trois possibilités, celle qui correspond au problème posé (tableaux 7.1 et 7.2).

● Formules et équations courantes

Selon la position des équilibres 7.5 et 7.6, il est possible, ou non, d'effectuer certaines approximations lors du calcul de pH. En résumé :

- équilibre faiblement déplacé ($\alpha \leq 0,09$) : les calculs sont effectués en considérant que : $c(1 - \alpha) \approx c$. Ils aboutissent aux formules données dans les tableaux 7.1 et 7.2, formules dont il est souhaitable de connaître la démonstration.
- équilibre moyennement déplacé ($0,09 < \alpha < 0,91$) : pas d'approximation possible. Il faut résoudre une équation du second degré pour obtenir $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (tableaux 7.1 et 7.2) ; $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est ensuite converti en pH,
- déplacement presque total ($\alpha \geq 0,91$), l'acide ou la base se comportent comme un réactif fort pour lequel les formules ont été rappelées dans le § 7.1.

Tableau 7.1

 État de dissociation d'un acide faible déduit de $pK_A + \log c$, et expressions correspondantes du pH.

$pK_A + \log c$	-1		2
équilibre	$\xrightarrow{\quad}$	\rightleftharpoons	$\xleftarrow{\quad}$
acide	presque totalement dissocié	moyennement dissocié	faiblement dissocié
$[H_3O^+]$ ou pH	$pH = -\log c$	$[H_3O^+]^2 + K_A [H_3O^+] - K_A c = 0$	$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log c$

Tableau 7.2

 État de protonation d'une base faible déduit de $pK_A - \log c$, et expressions correspondantes du pH

$pK_A - \log c$	12	15	
équilibre	$\xleftarrow{\quad}$	\rightleftharpoons	$\xrightarrow{\quad}$
base	faiblement protonée	moyennement protonée	presque totalement protonée
$[H_3O^+]$ ou pH	$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_A + \log c)$	$c [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_A K_e = 0$	$pH = pK_e + \log c$

● *Prise en compte de l'autoprotolyse de l'eau*

En pratique, cette situation ne se rencontre que lorsque l'acide ou la base sont très dilués et/ou très faibles, le pH étant voisin de 7 (compris entre 6,5 et 7 pour les acides et entre 7 et 7,5 pour les bases).

La résolution analytique est possible :

- soit dans le cas où les équilibres 7.5 ou 7.6 sont presque totalement déplacés vers la droite ; le traitement est celui des acides ou bases forts très dilués ;
- soit dans le cas où les équilibres 7.5 ou 7.6 sont faiblement déplacés vers la droite ; le traitement doit être alors adapté au problème posé.

Lorsque l'équilibre est moyennement déplacé, $[H_3O^+]$ est solution d'une équation du 3^e degré, qui ne peut être résolue que numériquement (avec un logiciel adapté).

7.3 pH DE SOLUTIONS DE POLYACIDES OU DE POLYBASES

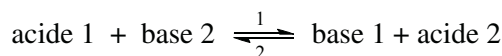
Excepté l'acide sulfurique, les diacides et polyacides courants sont faibles. Lorsque les deux premiers pK_A sont distants d'au moins deux unités, seule la première acidité, la plus forte (pK_A le plus faible) est à prendre en considération, et le calcul se conduit comme pour un monoacide. Sinon, l'analyse conduit à une équation du 3^e degré.

De même pour les polybases, la résolution analytique n'est possible que si la basicité la plus forte (pK_A le plus élevé) peut être seule prise en compte, le calcul s'effectuant alors comme pour une monobase. Sinon, il faut également résoudre numériquement une équation du 3^e degré.

7.4 RÉACTIONS ACIDE-BASE, ET pH À L'ÉQUIVALENCE. SELS

● Constante de l'équilibre atteint lors de la réaction d'un acide et d'une base

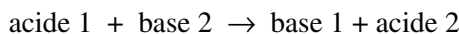
Quand l'acide d'un couple 1 réagit avec la base d'un couple 2, le système atteint l'état d'équilibre symbolisé par :



La constante de cet équilibre est :

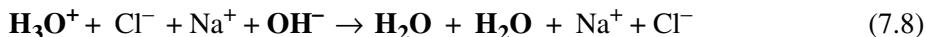
$$K = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}} = 10^{\Delta pK_A} \quad (7.7)$$

La réaction acide-base est totale ou quantitative dans le sens 1 si $K \geq 10^4$, soit $\Delta pK_A \geq 4$. Elle se symbolise alors par :



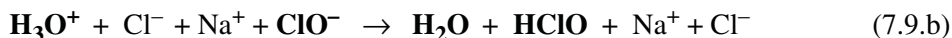
● Réactions acide-base types

- *acide fort-base forte* : réaction totale se résumant à la réaction opposée de l'autoprotolyse de l'eau. *Exemple* :

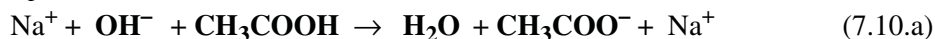


Sa constante d'équilibre : $K = 10^{14}$ est l'inverse du produit ionique de l'eau.

- *acide fort-base faible* : réaction totale (sauf si la base, très faible, appartient à un couple de $pK_A < 4$). *Exemples* :



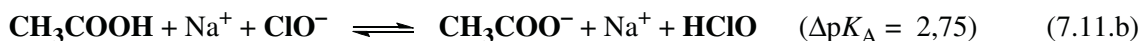
- *base forte-acide faible* : réaction totale (sauf si l'acide, très faible, appartient à un couple de $pK_A > 10$). *Exemples* :



• **pH des solutions d'acides ou de bases. Tampons. Dosages pH-métriques**



- *acide faible-base faible* : réaction quantitative seulement si $\Delta pK_A \geq 4$. Exemples :



- *pH à l'équivalence*

Pour toute réaction acide-base quantitative, on appelle **équivalence** la situation où l'acide et la base sont mélangés dans les proportions stœchiométriques, situation également qualifiée de « neutralisation exacte ». La solution ne contient alors que les produits de la réaction.

Le pH à l'équivalence dépend du caractère indifférent, acide ou basique des espèces produites. Le tableau 7.3 récapitule les quatre possibilités, et les illustre avec les exemples des réactions ci-dessus. Les expressions du pH font apparaître le (ou les) pK_A du (ou des) couple(s) concerné(s), et la concentration c du produit de la réaction.

Dans le cas des réactions « acide faible-base faible » quantitatives, la démonstration de la formule de pH est donnée pp. 122 et 123 du livre CG/CS.

Tableau 7.3

pH à l'équivalence de chacune des réactions acide-base types.
Le pH est déterminé par la nature des produits de la réaction et par leur concentration.

Type de réaction acide-base	Propriété acido- basique du produit	Exemple		pH (à 25 °C)
		Réaction	Produit	
acide fort- base forte	indifférent	7.8	H ₂ O (+ NaCl)	7
acide fort- base faible	acide faible	7.9.a	NH ₄ ⁺	$\frac{1}{2}pK_A - \frac{1}{2}\log c$ (si $pK_A + \log c \geq 2$)
		7.9.b	HClO	
base forte-acide faible	base faible	7.10.a	CH ₃ COO ⁻	$7 + \frac{1}{2}pK_A + \frac{1}{2}\log c$ (si $pK_A - \log c \leq 12$)
		7.10.b	C ₆ H ₅ NH ₂	
acide faible-base faible	base faible + acide faible	7.11.a	CH ₃ COO ⁻ + NH ₄ ⁺	$\frac{1}{2}[pK_{A1} + pK_{A2}]$ (à dilution modérée)

- *Sels*

Un **sel** est un composé ionique solide susceptible de résulter d'une réaction acide-base : NaCl ; NH₄Cl ; CH₃COONa ; CH₃COONH₄ ; etc.

La solution d'un sel est donc analogue au mélange, à l'équivalence, d'un acide et d'une base. Le pH de cette solution dépend du caractère acide et/ou basique des ions constitutifs du sel, et relève toujours de l'un des quatre cas rassemblés dans le tableau 7.3.

7.5 pH DE SOLUTIONS D'AMPHOTÈRES

Les espèces amphotères appartiennent à deux couples acido-basiques, tel, par exemple, l'ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻ : pK_{A1} ((CO₂,H₂O)/HCO₃⁻) = 6,4 ; pK_{A2} (HCO₃⁻/CO₃²⁻) = 10,3. En solution, les amphotères subissent une **autoprotolyse** :



Si l'autoprotolyse est prépondérante par rapport aux réactions où l'amphotère se comporte respectivement, soit comme un acide, soit comme une base, vis-à-vis de l'eau, le pH est donné par :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}] \quad (7.12)$$

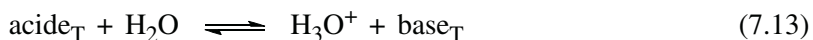
Pour la majorité des espèces amphotères, cette formule n'est valable qu'aux concentrations assez élevées (cf. exercice 7.5).

7.6 SOLUTIONS TAMPONS

- *Définition et propriétés*

Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie peu par addition modérée d'un acide ou d'une base, et par dilution.

Elle comporte au moins un système tampon. Un **système tampon** est constitué des formes acide_T et basique_T en équilibre d'un couple acido-basique faible.



Le pH de la solution tampon est donné par la relation d'Henderson-Hasselbalch (relation 6.12.a) :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{base}_T]}{[\text{acide}_T]}}$$

La perturbation que constitue l'ajout (ou l'afflux) d'un autre acide ou d'une autre base est amortie par le déplacement de l'équilibre 7.13 : l'acide ajouté réagit avec « base_T », et la convertit en « acide_T » ; inversement, la base ajoutée réagit avec « acide_T », et le convertit en « base_T ». Cela suppose néanmoins que la quantité de réactif ajouté ne soit pas supérieure aux quantités de « base_T », ou de « acide_T » en solution.

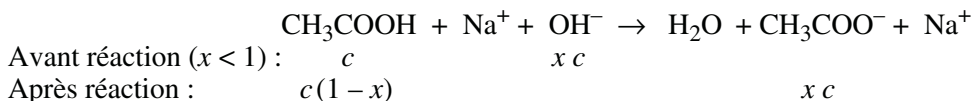
Le rapport $[\text{base}_T]/[\text{acide}_T]$ change, mais le pH varie peu à cause de l'atténuation dû à la fonction logarithme. C'est l'**effet tampon**, d'autant plus efficace que les quantités initiales des formes acide_T et base_T sont importantes, c'est-à-dire que le tampon est concentré. On mesure l'effet tampon par le **pouvoir tampon** (cf. exercice 7.7).

En outre, le rapport $[\text{base}_T]/[\text{acide}_T]$ étant égal au rapport des quantités de matière : $n(\text{base}_T)/n(\text{acide}_T)$, la formule ci-dessus montre que le pH est indépendant du volume de la solution, et qu'il est par conséquent insensible à la dilution.

Un tampon acide met à profit un système de $pK_A < 7$ (par exemple : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ de $pK_A = 4,75$). Un tampon basique met à profit un système de $pK_A > 7$ (par exemple : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de $pK_A = 9,2$).

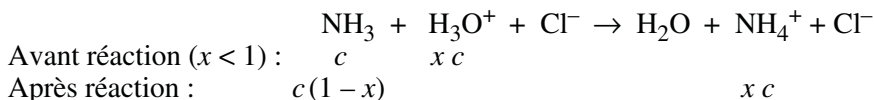
● *Réalisation d'une solution tampon*

- mélange dans des proportions voisines d'un acide faible et de sa base conjuguée (par exemple : CH_3COOH et CH_3COONa), ou d'une base faible et de son acide conjugué (par exemple : NH_3 et NH_4Cl) ;
- neutralisation partielle d'un acide faible par ajout d'une base forte :



$$\boxed{\text{pH} = pK_A + \log \frac{x}{1-x}} \quad (7.14)$$

- neutralisation partielle d'une base faible par ajout d'un acide fort :



$$\boxed{\text{pH} = pK_A + \log \frac{1-x}{x}} \quad (7.15)$$

ÉNONCÉS DES EXERCICES

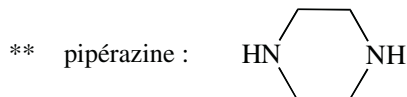
Les masses atomiques molaires sont à rechercher dans la classification périodique (annexe 3), lorsque cela est nécessaire.

7.1** pH de solutions d'acides et de bases

Calculer le pH des solutions suivantes, constituées et conservées à l'abri de l'air ; quand deux concentrations sont indiquées pour un même composé, effectuer le calcul pour chaque concentration c .

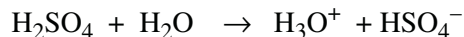
		Composé	c (mol.L ⁻¹)		pK_A
Acides	a)	HCl	10^{-4}	2.10^{-7}	
	b)	C ₆ H ₅ COOH	5.10^{-2}		4,2
	c)	CHCl ₂ COOH	10^{-1}	10^{-3}	1,3
	d)	NH ₄ NO ₃	10^{-2}		9,2
	e)	Acide malonique*	10^{-3}		2,85 ; 5,70
Bases	f)	KOH	10^{-2}	2.10^{-7}	
	g)	(C ₂ H ₅) ₂ NH	0,2	10^{-3}	10,9
	h)	C ₆ H ₅ ONa	$10^{-5,2}$		9,9
	i)	CH ₃ COONa	10^{-5}		4,75
	j)	Pipérazine**	0,1		5,6 ; 9,8

* acide malonique : HOOC-CH₂-COOH



7.2*** pH de solutions d'acide sulfurique, d'hydrogénosulfate et de sulfate de sodium

L'acide sulfurique est un diacide dont la première acidité est forte. Sa dissolution dans l'eau s'écrit :



- a) On considère une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration molaire c . Dans quel domaine de concentration le pH de cette solution s'exprime-t-il par :

$$\text{pH} = -\log 2c ?$$

- b) (i) Calculer le pH d'une solution d'acide sulfurique à la concentration 5.10^{-2} mol.L⁻¹.
(ii) Calculer $\alpha = [\text{SO}_4^{2-}]/c$ et $\alpha' = [\text{H}_3\text{O}^+]/2c$. Quelles sont les significations des grandeurs α et α' ?
(iii) Calculer le pourcentage molaire de chacune des trois espèces engendrées par la dissolution de l'acide sulfurique : H_3O^+ ; HSO_4^- ; SO_4^{2-} , à $c = 5.10^{-2}$ mol.L⁻¹.

- c) (i) Calculer le pH d'une solution d'hydrogénosulfate de sodium à la concentration $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 (ii) Calculer le coefficient de dissociation α des ions HSO_4^- dans cette solution.
- d) (i) Calculer le pH d'une solution de sulfate de sodium à la concentration $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 (ii) Calculer le coefficient de protonation α des ions SO_4^{2-} dans cette solution.
 (iii) Préciser la concentration $[\text{OH}^-]_{\text{auto}}$ des ions hydroxyde libérés par l'autoprotolyse de l'eau.
- e) Rassembler dans un tableau récapitulatif l'ensemble des valeurs de pH et de α trouvées pour les solutions d'acide sulfurique, d'hydrogénosulfate de sodium et de sulfate de sodium à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, puis conclure.

7.3** pH d'un mélange d'acides impliqués en vinification

L'acide malique $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$ est un diacide dont les $\text{p}K_A$ respectifs valent 3,46 et 5,10. L'acide lactique est le monoacide $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ de $\text{p}K_A = 3,86$. Dans les vins, l'acide lactique est issu de la fermentation de l'acide malique, appelée fermentation malolactique. Calculer le pH d'un mélange contenant $3,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide malique et $1,75.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide lactique. Ne pas tenir compte de la seconde acidité de l'acide malique. Comparer au pH qu'auraient les solutions de chacun des acides, isolément, à la même concentration. En déduire la conséquence de la fermentation malolactique sur le goût du vin.

7.4* Quelles solutions contiennent ces flacons ?

On dispose de quatre flacons scellés à l'abri de l'air contenant respectivement :

- a) une solution d'hypochlorite de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,
 b) une solution de soude à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$,
 c) une solution d'hydrogénophosphate de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,
 d) une solution de quinine à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les flacons ne portent pour toute indication que le pH de la solution qu'ils contiennent. Quelles sont les solutions qui remplissent les flacons 1, 2, 3 et 4 sachant que :

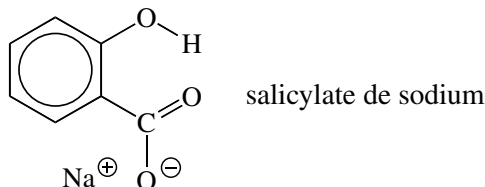
Flacon	1	2	3	4
pH	9,80	10,25	9,52	11,00

Données : $\text{p}K_A(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$; $\text{p}K_A(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$; $\text{p}K_A(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,4$; la quinine est une dibase de $\text{p}K_A$ respectifs 8,04 et 4,13.

7.5*** Le salicylate de sodium : un médicament amphotère

- a) Le salicylate de sodium est un analgésique et un anti-inflammatoire, utilisé notamment pour soulager les douleurs d'arthrose. Quelle est le pH de la solution obtenue en dissolvant un

comprimé contenant 500 mg de salicylate de sodium dans 150 mL d'eau (sans variation de volume).



b) Sous quelle forme est converti l'ion salicylate dans l'estomac à $\text{pH} \approx 1,5$?

Données : L'acide salicylique est un diacide H_2A dont les $\text{p}K_{\text{A}}$ valent : $\text{p}K_{\text{A}1}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) = 3,0$; $\text{p}K_{\text{A}2}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) = 13,4$.

7.6* Constitution et propriétés d'un tampon

a) L'objectif est de constituer une solution tampon de $\text{pH} = 4,9$ et de volume 500 mL. Calculer les masses d'acide éthanoïque (A) et d'éthanoate de sodium (B) à dissoudre dans l'eau pour obtenir le tampon désiré, sachant que la somme des concentrations de A et de B doit valoir $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b) Dans la solution tampon précédente, on dissout 80 mg de soude solide. Calculer la variation de pH résultant de cet ajout. Quelle aurait été la variation de pH de 500 mL d'une eau ultra-pure, à l'abri de l'air, après un ajout identique? Conclure sur l'effet tampon.

Donnée : $\text{p}K_{\text{A}}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

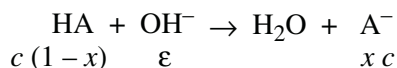
7.7*** Pouvoir tampon

Le **pouvoir tampon** β d'une solution tampon est défini par :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\text{dpH}}{dc_{\text{OH}^-}} = -\frac{\text{dpH}}{dc_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

où dpH est la variation de pH associée à l'ajout de dc_{OH^-} ou de $dc_{\text{H}_3\text{O}^+}$ moles d'ions OH^- ou H_3O^+ par litre de solution.

Soit un tampon HA/A^- , obtenu par neutralisation partielle d'un acide faible HA , de concentration initiale c , par une base forte : pour cela il a été ajouté c_{OH^-} moles de base forte à un litre de HA ($c_{\text{OH}^-} < c$), sans variation de volume. Les quantités de matière des espèces en présence sont :



où : $x = c_{\text{OH}^-}/c$ ($x < 1$).

Chapitre 7 • pH des solutions d'acides ou de bases. Tampons. Dosages pH-métriques

a) Exprimer β en fonction de c et de x . Puis représenter la courbe donnant la variation de β pour $0,1 < x < 0,9$. Préciser les coordonnées du maximum de cette courbe.

b) On constitue deux tampons T_1 et T_2 de pH = 4,2 :

- T_1 : 1 L d'acide méthanoïque de concentration $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + 1,476 g de soude solide,
- T_2 : 1 L d'acide éthanoïque de concentration $c = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ + 704 mg de soude solide.

Les ajouts de soude sont supposés ne pas provoquer de variation de volume.

Contrôler que le pH de ces tampons vaut 4,2. Quel tampon, T_1 ou T_2 , possède le meilleur pouvoir tampon ?

Données : $pK_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,75$; $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

7.8* Étude d'une réaction acide faible - base faible

À un litre d'une solution de cyanure de potassium à $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 2,2 mL d'une solution de fluorure d'hydrogène à 1 mol.L^{-1} .

- Y a-t-il réaction entre HF et CN^- , et si oui, est-elle totale ou équilibrée ? Calculer la constante d'équilibre.
- Indépendamment de H_2O , H_3O^+ et OH^- , quelles sont les espèces présentes dans la solution après le mélange, et à quelle concentration ?
- Quel est le pH de ce mélange ?

Données : $pK_A(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$; $pK_A(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,2$.

7.9* Neutralisation du phénol par la soude

Soit S une solution de phénol à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

a) Calculer le pH de la solution S.

À divers prélèvements successifs de 500 mL de la solution S sont effectués des ajouts de soude solide. Calculer le pH de la solution obtenue dans les trois cas suivants :

- Ajout de $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de soude.
- Ajout de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de soude.
- Ajout de 0,1 mol de soude.
- Ébaucher l'allure de la courbe de titrage de la solution S par la soude en portant en abscisse le rapport de la quantité de soude ajoutée à la quantité de matière initiale de phénol.

Donnée : $pK_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = 9,9$.

7.10** Dosage de la diéthylamine par l'acide chlorhydrique : indicateur coloré et pH-métrie

Une solution de diéthylamine de titre inconnu est dosée à deux reprises par de l'acide chlorhydrique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Les dosages sont effectués sur 20 cm^3 de solution.

- a) Le premier dosage est effectué en présence de rouge de méthyle. L'indicateur passe du jaune au rouge pour 10 cm^3 d'acide versés. Calculer la concentration de la solution de diéthylamine.
- b) Rappeler comment doit être choisi un indicateur coloré destiné à indiquer l'équivalence lors d'un dosage acide-base. Sachant que le pK_A du rouge de méthyle vaut : $pK_A = 5,00$, calculer le rapport des concentrations de sa forme basique (In) jaune, et de sa forme acide (InH) rouge, pour les ajouts d'acide chlorhydrique suivants :

$v \text{ (cm}^3\text{)}$	9,8	10	10,2
pH	8,8	5,65	2,5

En déduire à chaque fois la couleur de l'indicateur.

- c) Le second dosage est effectué par pH-métrie. Les valeurs de pH obtenues en fonction du volume v d'acide chlorhydrique versé sont données dans le tableau ci-dessous.

$v \text{ (cm}^3\text{)}$	0	2	4	6	8	10	11	12	14
pH	11,95	11,1	10,7	10,3	9,9	5,65	1,8	1,5	1,2

Tracer la courbe $\text{pH} = f(v)$.

Déterminer graphiquement la valeur de $pK_A[(C_2H_5)_2NH_2^+/(C_2H_5)_2NH]$.

- d) Calculer le pH de la solution pour toutes les valeurs de v proposées ci-dessus et comparer aux résultats expérimentaux.

DU MAL À DÉMARRER ?

- 7.1 Pour les acides et bases forts, se reporter au §7.1. Pour les acides et bases faibles, se servir des tableaux 7.1 et 7.2. Pour les diacides et dibases, se reporter au §7.3.
- 7.2 Associer la formule $\text{pH} = -\log 2c$, à la dissociation totale de HSO_4^- (cf. tableau 7.1).
- 7.3 Se reporter au calcul du pH d'un mélange d'acides faibles.
- 7.4 Calculer rapidement le pH des solutions a, b, c, et d.
- 7.5 Écrire les équilibres en solution, et rechercher la ou les réactions prépondérantes en calculant les constantes d'équilibre. Si l'autoprotolyse n'est pas la seule réaction prépondérante, se reporter au modèle de calcul développé dans l'exercice 5.2 p. 145 du livre CG/CS.
- 7.6 Résoudre le système d'équations donnant :
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

7.7 Exprimer $\text{pH} = f(x)$, puis dériver.

7.8 La constante d'équilibre se calcule avec la relation 7.7.

7.9 Rechercher systématiquement la nature et le caractère acido-basique des espèces en solution, puis effectuer un calcul de pH habituel.

7.10 À l'équivalence, les quantités de matière de la base titrée et de l'acide titrant sont dans les proportions stœchiométriques.

Corrigés des exercices

7.1** pH de solutions d'acides et de bases

Remarques préliminaires.

- Solutions constituées et conservées à l'abri de l'air.

Cela signifie que les solutions sont exemptes de dioxyde de carbone dissous. Ce dernier ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) est un diacide faible dont l'influence sur le pH est observée dans les milieux non tamponnés, neutres ou basiques. Le pH observé en pratique est alors toujours plus faible que celui qui est calculé.

- Autoprotolyse de l'eau.

On prendra : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

L'autoprotolyse de l'eau, qui rétrograde en présence d'un acide ou d'une base dissous par effet d'ion commun, n'est *a priori* pas prise en compte dans les calculs ci-dessous, sauf aux concentrations de réactifs très faibles de $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Une fois le calcul effectué, si le pH calculé est inférieur à 6,5 pour les acides, ou supérieur à 7,5 pour les bases, ce traitement est valide. En revanche, quand le pH est compris entre 6,5 et 7,5, il ne l'est pas, et le calcul doit être refait en tenant compte des contributions de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}}$ ou de $[\text{OH}^-]_{\text{auto}}$.

- Position des équilibres de dissociation ou de protonation et calcul du pH.

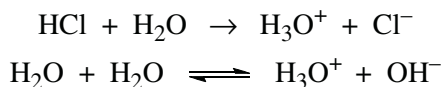
La position des équilibres de dissociation ou de protonation est prévue en calculant $\text{p}K_A + \log c$ pour les acides faibles, ou $\text{p}K_A - \log c$ pour les bases faibles. Si l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, le calcul du pH est ensuite effectué comme indiqué dans les tableaux 7.1 et 7.2 : soit à l'aide des formules obtenues grâce aux approximations, soit en résolvant une équation du second degré.

En procédant ainsi, on est sûr d'effectuer le calcul adapté au comportement de l'acide ou de la base dans les conditions indiquées dans le texte. Néanmoins, dans ce corrigé, une vérification est effectuée *a posteriori* en déduisant le coefficient de dissociation α du pH calculé, de façon à revenir sur le sens physique des calculs effectués.

Acides

a) HCl : acide chlorhydrique (en solution aqueuse) ; acide fort.

Dissolution de HCl et autoprotolyse de l'eau.



☛ (i) $c = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$\text{pH} = -\log c = -\log 10^{-4}$

soit : $\boxed{\text{pH} = 4}$

☛ (ii) $c = 2.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

L'autoprotolyse ne doit plus être négligée ; elle génère :

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]$, car $[\text{OH}^-]$ ne provient que de l'autoprotolyse.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} = [\text{OH}^-] + c$ soit : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - c$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \{[\text{H}_3\text{O}^+] - c\}$$

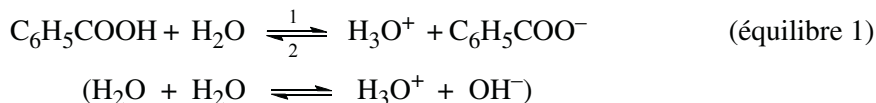
Donc $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est solution de :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e &= 0 \\ [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 2.10^{-7} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} &= 0 \\ \text{soit : } [\text{H}_3\text{O}^+] &= 2,41.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

$\boxed{\text{pH} = 6,6}$

b) C₆H₅COOH : acide benzoïque ; acide faible de $\text{p}K_A = 4,2$.

Équilibres en solution.



☛ $c = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Position de l'équilibre 1 ?

$\text{p}K_A + \log c = 4,2 + \log 5.10^{-2} = 2,9$

$\text{p}K_A + \log c > 2 \Rightarrow$ acide faiblement dissocié (équilibre 1 peu déplacé dans le sens 1).

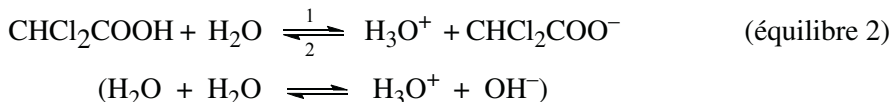
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log c = \frac{4,2}{2} - \frac{1}{2} \log 5.10^{-2} \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 2,75}$$

Vérification. $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,75} = 1,8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; donc :

$\alpha = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{c} = \frac{1,8.10^{-3}}{5.10^{-2}} = 0,036$; seulement 3,6 % de l'acide benzoïque est converti en $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. L'acide est faiblement dissocié, comme prévu ($\alpha < 1/11$).

c) **CHCl₂COOH : acide dichloroéthanoïque** ; acide faible de $pK_A = 1,3$ ($K_A = 5 \cdot 10^{-2}$).

Équilibres en solution.



☛ (i) $c = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Position de l'équilibre 2 ?

$$pK_A + \log c = 1,3 + \log 10^{-1} = 0,3$$

$-1 < pK_A + \log c < 2 \Rightarrow$ acide moyennement dissocié.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la racine positive de l'équation : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_A [\text{H}_3\text{O}^+] - K_A c = 0$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 5 \cdot 10^{-2} [\text{H}_3\text{O}^+] - 5 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$\text{soit : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad \boxed{\text{pH} = 1,3}$$

Vérification. $[\text{CHCl}_2\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; donc :

$\alpha = \frac{[\text{CHCl}_2\text{COO}^-]}{c} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} = 0,5$; 50 % de l'acide dichloroéthanoïque est dissocié, comme le montre l'égalité : $\text{pH} = pK_A$ (cf. § 6.5). Comme prévu : $1/11 < \alpha < 10/11$.

☛ (ii) $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Position de l'équilibre 2 ?

$$pK_A + \log c = 1,3 + \log 10^{-3} = -1,7$$

$pK_A + \log c < -1 \Rightarrow$ acide presque totalement dissocié (équilibre 2 fortement déplacé dans le sens 1).

$$\text{pH} \approx -\log c = -\log 10^{-3} \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 3}$$

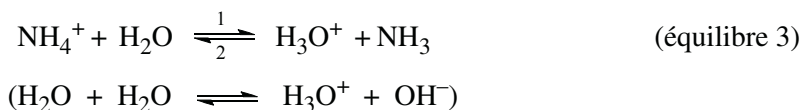
d) **NH₄NO₃ : nitrate d'ammonium** ; la dissolution de ce composé ionique disperse les ions NH_4^+ et NO_3^- en solution :



$$c_{\text{NH}_4^+} = [\text{NO}_3^-] = c$$

NH_4^+ est un acide faible de $pK_A = 9,2$ (conjugué de la base NH_3), et NO_3^- est indifférent (base conjuguée de HNO_3).

Équilibres en solution.



$$c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Position de l'équilibre 3 ?

$$pK_A + \log c = 9,2 + \log 10^{-2} = 7,2$$

$pK_A + \log c > 2 \Rightarrow$ acide faiblement dissocié (équilibre 3 peu déplacé dans le sens 1).

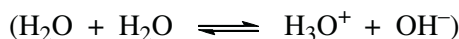
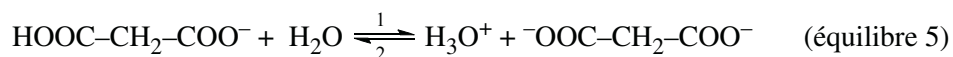
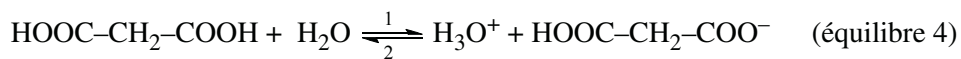
$$pH = \frac{1}{2}pK_A - \frac{1}{2}\log c = \frac{9,2}{2} - \frac{1}{2}\log 10^{-2} \quad \text{soit : } \boxed{pH = 5,6}$$

Vérification. $[NH_3] = [H_3O^+] = 10^{-5,6} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; donc :

$$\alpha = \frac{[NH_3]}{c} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-4} : \text{seulement } 0,025 \% \text{ des ions ammonium sont dissociés.}$$

e) **Acide malonique** ; diacide faible de $pK_{A1} = 2,85$ ($K_{A1} = 1,41 \cdot 10^{-3}$) et $pK_{A2} = 5,70$.

Équilibres en solution.



$$c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Lorsque les pK_A d'un diacide sont distants de plus de deux unités, comme dans le cas de l'acide malonique, on néglige le second équilibre de dissociation (équilibre 5) devant le premier (équilibre 4).

Position de l'équilibre 4 ?

$$pK_{A1} + \log c = 2,85 + \log 10^{-3} = -0,15$$

$-1 < pK_{A1} + \log c < 2 \Rightarrow$ acide moyennement dissocié.

$[H_3O^+]$ est la racine positive de l'équation : $[H_3O^+]^2 + K_{A1} [H_3O^+] - K_{A1} c = 0$

$$[H_3O^+]^2 + 1,41 \cdot 10^{-3} [H_3O^+] - 1,41 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$\text{soit : } [H_3O^+] = 6,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \boxed{pH \approx 3,2}$$

Vérification.

(i) Position de l'équilibre 4 :

$$\alpha = \frac{[HOOC-CH_2-COO^-]}{c} = \frac{6,76 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0,676 ; \text{l'acide malonique est dissocié à } 67,6 \%$$

(comme prévu : $1/11 < \alpha < 10/11$).

(ii) Position de l'équilibre 5 :

Les ions H_3O^+ libérés à la concentration $6,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ par la première acidité font rétrograder la seconde dissociation. Pour contrôler que l'équilibre 5 est très peu déplacé dans le sens 1, calculons :

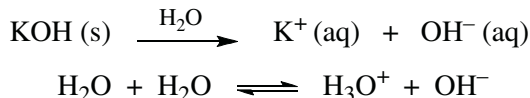
$$\frac{[\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-]}{[\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}} = 10^{3,2 - 5,7} = 10^{-2,5} \approx 3 \cdot 10^{-3}$$

Cette faible valeur confirme que le second équilibre de dissociation est négligeable.

Bases

f) **KOH : potasse** ; base forte d'Arrhenius.

Dissolution de la potasse et autoprotolyse de l'eau.



☛ (i) $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_e / [\text{OH}^-] = -\log 10^{-14} / c = 14 + \log 10^{-2} \quad \boxed{\text{pH} = 12}$$

☛ (ii) $c = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

L'autoprotolyse ne doit plus être négligée ; elle génère :

$[\text{OH}^-]_{\text{auto}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$, car $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ne provient que de l'autoprotolyse.

$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} + [\text{OH}^-]_{\text{base}} = [\text{H}_3\text{O}^+] + c$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \{[\text{H}_3\text{O}^+] + c\}$$

Donc $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est racine de : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + c [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$

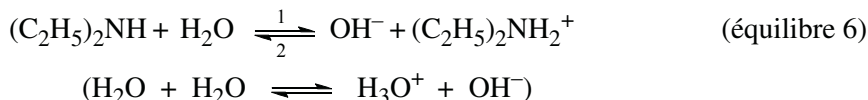
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 2 \cdot 10^{-7} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,15 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 7,4}$$

g) **(C₂H₅)₂NH : diéthylamine** ; base faible.

$\text{p}K_A((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ / (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}) = 10,9$ ($K_A = 1,26 \cdot 10^{-11}$).

Équilibres en solution.



☛ (i) $c = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

Position de l'équilibre 6 ?

$$\text{p}K_A - \log c = 10,9 - \log 0,2 = 11,6$$

$pK_A - \log c < 12 \Rightarrow$ base faiblement protonée (équilibre 6 peu déplacé dans le sens 1).

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_A + \frac{1}{2}\log c = 7 + \frac{10,9}{2} + \frac{1}{2}\log 0,2 \quad \text{soit : } \boxed{pH = 12,1}$$

Vérification. $[(C_2H_5)_2NH_2^+] = [OH^-] = 10^{-14}/10^{-12,1} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; donc :

$\alpha = \frac{[(C_2H_5)_2NH_2^+]}{c} = \frac{1,26 \cdot 10^{-2}}{0,2} = 6,3 \cdot 10^{-2}$ ($\alpha < 1/11$) ; la base, dont seulement 6 % est converti en $(C_2H_5)_2NH_2^+$ est, de fait, faiblement protonée.

☛ (ii) $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Position de l'équilibre 6 ?

$$pK_A - \log c = 10,9 - \log 10^{-3} = 13,9$$

$12 < pK_A - \log c < 15 \Rightarrow$ base moyennement protonée.

$[H_3O^+]$ est la racine positive de l'équation : $c [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_A K_e = 0$

$$10^{-3} [H_3O^+]^2 - 10^{-14} [H_3O^+] - 1,26 \cdot 10^{-11} \times 10^{-14} = 0$$

$$[H_3O^+]^2 - 10^{-11} [H_3O^+] - 1,26 \cdot 10^{-22} = 0$$

$$\text{soit : } [H_3O^+] = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\boxed{pH = 10,8}$$

Vérification. $[(C_2H_5)_2NH_2^+] = [OH^-] = 10^{-14}/10^{-10,8} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; donc :

$\alpha = \frac{[(C_2H_5)_2NH_2^+]}{c} = \frac{6,3 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0,63$; 63 % de la diéthylamine est protoné et 37 % non protoné.

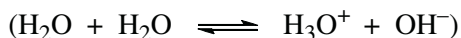
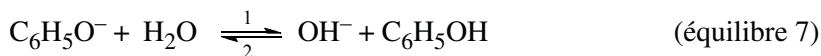
h) C_6H_5ONa : phénolate de sodium. La dissolution de ce composé disperse les ions $C_6H_5O^-$ et Na^+ en solution :



$$c_{C_6H_5O^-} = [Na^+] = c$$

$C_6H_5O^-$ est la base faible conjuguée du phénol C_6H_5OH ; $pK_A(C_6H_5OH/C_6H_5O^-) = 9,9$. Na^+ est indifférent.

Équilibres en solution.



☛ $c = 10^{-5,2} \text{ mol.L}^{-1} = 6,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Position de l'équilibre 7 ?

$$pK_A - \log c = 9,9 - \log 10^{-5,2} = 15,1$$

Chapitre 7 • pH des solutions d'acides ou de bases. Tampons. Dosages pH-métriques

$pK_A - \log c > 15 \Rightarrow$ base presque totalement protonée (équilibre 7 presque totalement déplacé dans le sens 1).

$$pH = 14 + \log c = 14 + \log 10^{-5,2} \quad \text{soit : } \boxed{pH = 8,8}$$

i) **CH₃COONa : éthanoate de sodium.** La dissolution de ce composé disperse les ions CH₃COO⁻ et Na⁺ en solution :



$$c_{CH_3COO^-} = [Na^+] = c$$

CH₃COO⁻ est la base faible conjuguée de l'acide éthanoïque CH₃COOH ;

$pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,75$, soit $K_A = 1,78 \cdot 10^{-5}$. Na⁺ est indifférent.

Équilibres en solution.



$$c = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Position de l'équilibre 8 ?

$$pK_A - \log c = 4,75 - \log 10^{-5} = 9,75$$

$pK_A - \log c < 12 \Rightarrow$ base faiblement protonée (équilibre 8 peu déplacé dans le sens 1).

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_A + \frac{1}{2}\log c = 7 + \frac{4,75}{2} + \frac{1}{2}\log 10^{-5} \approx 6,9 !!$$

Ce résultat est *absurde*, car le pH d'une solution de base ne peut pas être inférieur à 7. La formule utilisée n'étant valable que si l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, il en résulte que cette hypothèse n'est pas correcte et que le calcul doit être recommencé en prenant en compte l'équilibre 9.

En revanche, l'ion éthanoate étant une base très faible ($pK_A = 4,75$), on gardera l'hypothèse qu'il est faiblement protoné : $[CH_3COO^-] \approx c$.

Espèces en solution : CH₃COO⁻ ; CH₃COOH ; Na⁺ ; OH⁻ ; H₃O⁺

Constantes d'équilibre :

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

$$K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$$

Électroneutralité (EN) :

$$1 \times [CH_3COO^-] + 1 \times [OH^-] = 1 \times [H_3O^+] + 1 \times [Na^+]$$

$$\text{donc : } [CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + c$$

Conservation de la matière (CM) : $c = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = [Na^+]$

Méthode : exprimer [CH₃COOH] et [CH₃COO⁻] en fonction de [H₃O⁺], puis reporter dans K_A.

De EN, on tire : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$ ($[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx c$)

En reportant l'expression de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ dans CM :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Le report dans K_A donne :

$$K_A = \frac{c \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{c \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e - [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$\text{D'où : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{K_A \times K_e}{c + K_A} \right)^{1/2} = \left(\frac{1,78 \cdot 10^{-5} \times 10^{-14}}{10^{-5} + 1,78 \cdot 10^{-5}} \right)^{1/2} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\boxed{\text{pH} = 7,1}$$

Vérifications.

(i) *Importance de l'autoprotolyse de l'eau :*

$$[\text{OH}^-]_{\text{auto}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/8 \cdot 10^{-8} = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$[\text{OH}^-]_{\text{auto}}/[\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-8}/1,25 \cdot 10^{-7} = 0,64$, autrement dit 64 % des ions OH^- proviennent de l'autoprotolyse de l'eau (équilibre 9).

(ii) *Position de l'équilibre 8 :*

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,25 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-8} = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

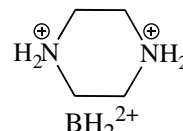
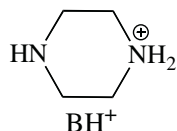
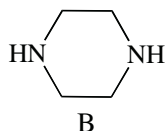
$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{c} = \frac{4,5 \cdot 10^{-8}}{10^{-5}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$; seulement 0,45 % des ions éthanoate, de concentration

initiale $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, sont protonés, ne libérant qu'une très faible concentration $[\text{OH}^-]_{\text{base}} = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. C'est pourquoi l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est si peu perturbé et $\text{pH} \approx 7$.

Conclusion. L'éthanoate de sodium à $c = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ne modifie pas de façon significative le pH de l'eau.

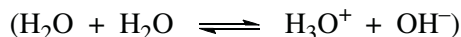
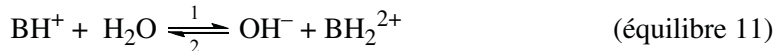
j) Pipérazine ; dibase faible.

Symboles utilisés :



$$pK_{A2} = pK_A(\text{BH}^+/\text{B}) = 9,8 \quad ; \quad pK_{A1} = pK_A(\text{BH}_2^{2+}/\text{BH}^+) = 5,6$$

Équilibres en solution.



☛ $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Lorsque les pK_A d'une dibase sont distants de plus de deux unités, comme dans le cas de la pipérazine, on néglige le second équilibre de protonation (équilibre 11) devant le premier (équilibre 10).

Position de l'équilibre 10 ?

$$pK_{A2} - \log c = 9,8 - \log 0,1 = 10,8$$

$pK_{A2} - \log c < 12 \Rightarrow B$ faiblement protonée (équilibre 10 peu déplacé dans le sens 1).

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_{A2} + \frac{1}{2}\log c = 7 + \frac{9,8}{2} + \frac{1}{2}\log 10^{-1} \quad \text{soit : } \boxed{pH = 11,4}$$

Vérifications.

(i) Position de l'équilibre 10 :

$$[BH^+] = [OH^-] = 10^{-14}/10^{-11,4} = 10^{-2,6} \text{ mol.L}^{-1} ; \text{ donc :}$$

$$\alpha = \frac{[BH^+]}{c} = \frac{10^{-2,6}}{10^{-1}} = 10^{-1,6} = 2,5 \cdot 10^{-2} ; \text{ seulement } 2,5 \% \text{ des molécules de pipérazine sont protonées.}$$

(ii) Position de l'équilibre 11 :

Les ions OH^- libérés par la première basicité font rétrograder la seconde protonation. Pour contrôler que l'équilibre 11 est très peu déplacé dans le sens 1, calculons :

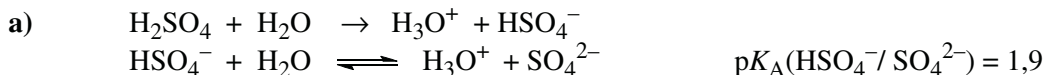
$$\frac{[BH_2^{2+}]}{[BH^+]} = 10^{pK_{A1} - pH} = 10^{5,6 - 11,4} = 1,6 \cdot 10^{-6}$$

Cette valeur très petite confirme que la concentration en ions OH^- libérés par l'équilibre 11, qui est égale à $[BH_2^{2+}]$, est négligeable.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 7.1

- Cet exercice contient la majorité des calculs-types de pH.
- Un calcul de pH est d'abord un problème d'équilibres en solution.
- Résoudre un problème de pH c'est comprendre le sens physique, appliquer une méthode rigoureuse, et avoir un regard critique sur son résultat pour en vérifier la cohérence.

7.2*** pH de solutions d'acide sulfurique, d'hydrogénosulfate et de sulfate de sodium



Le pH de la solution vaut : $\text{pH} = -\log 2c$ lorsque $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2c$, c'est-à-dire lorsque l'équilibre de dissociation de HSO_4^- est presque totalement déplacé vers la droite. La concentration est alors telle que :

$$\text{p}K_A + \log c \leq -1 \quad \text{soit : } \boxed{c \leq 10^{-1-\text{p}K_A}}$$

Application numérique : $\text{p}K_A = 1,9$

$$c \leq 10^{-2,9} \quad \text{ou : } \boxed{c \leq 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

L'acide sulfurique se comporte alors comme un diacide fort.

b) (i) Pour $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, la dissociation de HSO_4^- est un équilibre. Les réactions sont écrites ci-dessus (en négligeant l'autoprotolyse de l'eau). La résolution de ce problème est différente de celle développée dans le cours, ou dans l'exercice 7.1, pour les monoacides faibles, mais la méthode est semblable.

Espèces en solution : HSO_4^- ; SO_4^{2-} ; H_3O^+ ; OH^- qui est présent en quantité négligeable.

Constante d'équilibre :

$$K_A = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = 10^{-1,9} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

Électroneutralité (EN) : $1 \times [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times [\text{HSO}_4^-] + 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]$

Conservation de la matière (CM) : $c = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$

Méthode : exprimer $[\text{HSO}_4^-]$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, puis reporter dans K_A .

Calcul :

$$(\text{EN}) - (\text{CM}) \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] - c = [\text{SO}_4^{2-}]$$

En reportant $[\text{SO}_4^{2-}]$ dans EN, on obtient : $[\text{HSO}_4^-] = 2c - [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{D'où : } K_A = \frac{\{[\text{H}_3\text{O}^+] - c\} [\text{H}_3\text{O}^+]}{2c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] (K_A - c) - 2 K_A c = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] (1,26 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}) - 2 \times 1,26 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-2} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 3,74 \cdot 10^{-2} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,26 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 1,2}$$

Chapitre 7 • pH des solutions d'acides ou de bases. Tampons. Dosages pH-métriques

$$(ii) \alpha = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{c} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - c}{c} = \frac{5,88 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} \quad \boxed{\alpha = 0,176}$$

α est le coefficient de dissociation de HSO_4^- dans la solution d'acide sulfurique de $\text{pH} = 1,2$.

$$\alpha' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{2c} = \frac{5,88 \cdot 10^{-2}}{2 \times 5 \cdot 10^{-2}} \quad \boxed{\alpha' = 0,588}$$

α' est le rapport de la quantité de H_3O^+ libérés quand l'acide sulfurique est à la concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, à la quantité qui serait libérée si H_2SO_4 se comportait comme un diacide fort à cette concentration. La valeur de α' montre qu'à cette concentration, H_2SO_4 est loin de se comporter comme un diacide fort.

$$(iii) \text{ Sachant que : } \begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 5,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= [\text{H}_3\text{O}^+] - c = 0,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{HSO}_4^-] &= 2c - [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

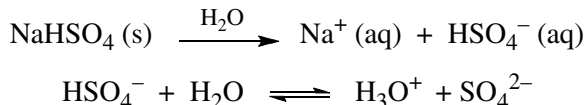
$$x_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{5,88}{5,88 + 0,88 + 4,12} = 0,5404$$

d'où : $\boxed{\% \text{H}_3\text{O}^+ = 54,0 \%}$

De façon analogue, on obtient : $\boxed{\% \text{HSO}_4^- = 37,9 \%}$

$$\boxed{\% \text{SO}_4^{2-} = 8,1 \%}$$

c) (i) *Dissolution de NaHSO_4 et équilibre de dissociation de HSO_4^- :*



\Rightarrow solution du monoacide HSO_4^- à $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Na^+ est indifférent.

Position de l'équilibre de dissociation de HSO_4^- ?

$$\text{p}K_A + \log c = 1,9 + \log 5 \cdot 10^{-2} = 0,6$$

$-1 < \text{p}K_A + \log c < 2 \Rightarrow \text{HSO}_4^-$ moyennement dissocié.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la racine positive de l'équation : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_A [\text{H}_3\text{O}^+] - K_A c = 0$

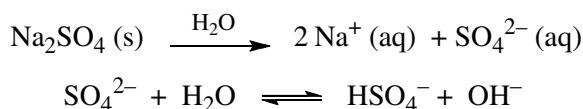
La résolution donne : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $\boxed{\text{pH} = 1,7}$

(ii) $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\alpha = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{c} = \frac{1,96 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} \quad \boxed{\alpha = 0,39}$$

Remarque. Dans la solution d'acide sulfurique, HSO_4^- n'était dissocié qu'à 17,6 %, alors que dans l'eau, il l'est à 39 %. On constate l'effet d'inhibition que les ions H_3O^+ libérés par la première acidité de l'acide sulfurique exercent sur la déprotonation des ions HSO_4^- (**effet d'ion commun**).

d) (i) *Dissolution de Na_2SO_4 et équilibre de protonation de SO_4^{2-} :*



SO_4^{2-} est une base très faible ($\text{p}K_{\text{A}} = 1,9$). Sa concentration vaut : $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Position de l'équilibre de protonation de SO_4^{2-} ?

$$\text{p}K_{\text{A}} - \log c = 1,9 - \log 5 \cdot 10^{-2} = 3,2$$

$\text{p}K_{\text{A}} - \log c < 12 \Rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ faiblement protonée.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{A}} + \frac{1}{2} \log c = 7 + \frac{1,9}{2} + \frac{1}{2} \log 5 \cdot 10^{-2} = 6,65$$

Ce résultat est absurde ; en présence d'une base, le pH est supérieur à 7. De plus la valeur de pH obtenue est proche de 7. Le calcul doit donc être recommencé en tenant compte de l'autoprotolyse de l'eau. En revanche, la base SO_4^{2-} étant très faible ($\text{p}K_{\text{A}} = 1,9$), elle est très faiblement protonée, comme mentionné ci-dessus : $[\text{SO}_4^{2-}] \approx c$.

Espèces en solution : SO_4^{2-} ; HSO_4^- ; Na^+ ; OH^- ; H_3O^+

Constantes d'équilibre.

$$K_{\text{A}} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = 10^{-1,9} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{\text{e}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Électroneutralité (EN) : $1 \times [\text{H}_3\text{O}^+] + 1 \times [\text{Na}^+] = 1 \times [\text{HSO}_4^-] + 2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + 1 \times [\text{OH}^-]$

Conservation de la matière (CM) : $c = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] \approx c$ et : $c = [\text{Na}^+]/2$

Méthode : exprimer $[\text{HSO}_4^-]$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, puis reporter dans K_{A} .

Calcul :

(EN) – (CM) $\Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = c + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$ ($\approx c$, car $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ ont des valeurs très faibles).

En reportant $[\text{SO}_4^{2-}]$ dans CM, on obtient :

$$[\text{HSO}_4^-] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{e}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

En reportant $[\text{SO}_4^{2-}]$ et $[\text{HSO}_4^-]$ dans K_{A} :

$$K_{\text{A}} = \frac{c \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{K_{\text{e}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{c \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{\text{e}} - [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$\text{D'où : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{K_A \times K_e}{c + K_A} \right)^{1/2} = \left(\frac{1,26 \cdot 10^{-2} \times 10^{-14}}{5 \cdot 10^{-2} + 1,26 \cdot 10^{-2}} \right)^{1/2} = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\boxed{\text{pH} = 7,35}$$

$$\text{(ii) } [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 4,5 \cdot 10^{-8} = 2,22 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{c} = \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{2,22 \cdot 10^{-7} - 4,5 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-2}} \quad \boxed{\alpha = 3,5 \cdot 10^{-6}}$$

La très faible valeur de α montre que l'ion sulfate SO_4^{2-} ne se convertit quasiment pas en hydrogènesulfate HSO_4^- .

$$\text{(iii) } \boxed{[\text{OH}^-]_{\text{auto}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$[\text{OH}^-]_{\text{auto}} / [\text{OH}^-] = 4,5 \cdot 10^{-8} / 2,22 \cdot 10^{-7} = 0,2$; 20 % des ions hydroxyde en solution proviennent de l'autoprotolyse de l'eau.

e) *Tableau récapitulatif*

<i>Composés dissous à 5.10⁻² mol.L⁻¹</i>	H_2SO_4 ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$)	NaHSO_4 ($\text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$)	Na_2SO_4 ($2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$)
pH	1,2	1,7	7,35
$\alpha \times 100$	17,6 %	39 %	3,5.10 ⁻⁴ %
	déprotonation de HSO_4^-		protonation de SO_4^{2-}

Conclusions de l'exercice 7.2

- L'acide sulfurique ne se comporte comme un diacide fort que lorsqu'il est suffisamment dilué (concentration inférieure à $\approx 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).
- L'ion hydrogènesulfate est un acide plutôt fort ($\text{p}K_A = 1,9$). Cependant, dans une solution d'acide sulfurique de concentration $\approx 10^{-1}$ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sa dissociation est partiellement inhibée par les ions H_3O^+ libérés par la première acidité de H_2SO_4 .
- Comme le laisse prévoir $\text{p}K_A = 1,9$, l'ion sulfate est une base si faible qu'il est quasiment indifférent.

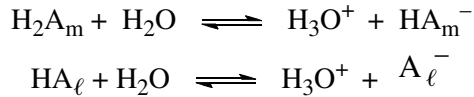
7.3 pH d'un mélange d'acides impliqués en vinification**

Symboles utilisés :

Acide malique : H_2A_m ; seul le $\text{p}K_A$ le plus faible est pris en compte : $\text{p}K_{A_m} = 3,46$; concentration c_1

Acide lactique : HA_ℓ ; $\text{p}K_{A_\ell} = 3,86$; concentration c_2

Équilibres en solution.



L'autoprotolyse de l'eau et la seconde acidité de l'acide malique sont négligées.

Constantes d'équilibre.

$$K_{\text{Am}} = \frac{[\text{HA}_m^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}_m]}$$

$$K_{\text{Al}} = \frac{[\text{A}_\ell^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}_\ell]}$$

Électroneutralité (EN) : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}_m^-] + [\text{A}_\ell^-]$ ($[\text{OH}^-]$ négligeable)

Hypothèse : les deux acides sont faiblement dissociés $\Rightarrow [\text{H}_2\text{A}_m] \approx c_1$; $[\text{HA}_\ell] \approx c_2$

Calcul. On exprime $[\text{HA}_m^-]$ et $[\text{A}_\ell^-]$ à partir des constantes d'acidité, et on reporte dans (EN) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{Am}} c_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{\text{Al}} c_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{soit :} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{\text{Am}} c_1 + K_{\text{Al}} c_2$$

$$\boxed{\text{pH} = -\frac{1}{2} \log [K_{\text{Am}} c_1 + K_{\text{Al}} c_2]}$$

Application numérique : $c_1 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $c_2 = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

$$K_{\text{Am}} = 10^{-3,46} = 3,47 \cdot 10^{-4} ; K_{\text{Al}} = 10^{-3,86} = 1,38 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log [3,47 \cdot 10^{-4} \times 3,5 \cdot 10^{-2} + 1,38 \cdot 10^{-4} \times 1,75 \cdot 10^{-2}] \quad \boxed{\text{pH} = 2,42 \approx 2,4}$$

Vérification de l'hypothèse.

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}_m]}{[\text{HA}_m^-]} = 10^{\text{p}K_{\text{Am}} - \text{pH}} = 10^{3,46 - 2,42} \approx 11$$

$$\frac{[\text{HA}_\ell]}{[\text{A}_\ell^-]} = 10^{\text{p}K_{\text{Al}} - \text{pH}} = 10^{3,86 - 2,42} \approx 28$$

• pH des solutions d'acides ou de bases. Tampons. Dosages pH-métriques

Dans les deux cas : $\frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]} > 10$; la forme acide est majoritaire, l'acide est faiblement dissocié ; l'hypothèse est validée.

Comparaison aux solutions des acides pris isolément. Pour chacun des acides seul présent à la même concentration, le pH est donné par : $\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_A - \log c)$. Cela donne : $\text{pH} = 2,46$ pour l'acide malique, et $\text{pH} = 2,81$ pour l'acide lactique. Or, avec un pH de 2,42, le mélange est à peine plus acide que la solution d'acide malique seul. L'acide malique est donc le principal acidifiant, l'acide lactique, un peu plus faible et un peu moins concentré, jouant un rôle acide mineur.

On comprend ainsi le rôle de la fermentation malolactique en vinification. Même si, dans les vins, les concentrations des deux acides sont plus faibles que dans cet exercice, la fermentation, en transformant partiellement l'acide malique en acide lactique, induit une désacidification. La réduction de l'astringence qui en résulte rend le vin plus velouté ...

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 7.3

- Comment calculer le pH d'un mélange de deux acides de force voisine, dans des conditions où ils sont faiblement dissociés. Si les acides ne sont pas faiblement dissociés, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est solution d'une équation du 3^e degré.

7.4* Quelles solutions contiennent ces flacons ?

a) hypochlorite de sodium : $\text{NaClO} \Rightarrow$ base faible ClO^- à $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{p}K_A = 7,5$.
 $\text{p}K_A - \log c = 7,5 - \log 0,1 = 8,5 (< 12)$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_A + \frac{1}{2}\log c = 7 + \frac{7,5}{2} + \frac{1}{2}\log 0,1 = 10,25$$

b) soude : $\text{NaOH} \Rightarrow$ base forte OH^- à $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
 $\text{pH} = 14 + \log c = 14 + \log 10^{-3} = 11$

c) hydrogénophosphate de sodium : $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \Rightarrow$ amphotère HPO_4^{2-} à $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
 $\text{p}K_{A1} = 7,2$; $\text{p}K_{A2} = 12,4$ (ces $\text{p}K_A$ sont ceux des 2^e et 3^e acidités de H_3PO_4).

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}] = \frac{7,2 + 12,4}{2} = 9,8$$

d) quinine \Rightarrow dibase faible à $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{p}K_{A1} = 4,13$; $\text{p}K_{A2} = 8,04$.

Les $\text{p}K_A$ sont distants de plus de deux unités. Seule sera prise en compte la première basicité correspondant à $\text{p}K_{A2}$.

$$\text{p}K_{A2} - \log c = 8,04 - \log 10^{-3} = 11,04 (< 12)$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{A2} + \frac{1}{2}\log c = 7 + \frac{8,04}{2} + \frac{1}{2}\log 10^{-3} = 9,52$$

Identification des flacons.

Flacon	1	2	3	4
pH	9,8	10,25	9,52	11,00
Solution	c Na ₂ HPO ₄	a NaClO	d quinine	b NaOH

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 7.4

- Une fois comprises et acquises les méthodes de calcul des pH, savoir déterminer rapidement le pH d'une solution. Cela est utile au laboratoire ou ... pour répondre à un QCM.

7.5*** Le salicylate de sodium : un médicament amphotère

- a) La formule brute du salicylate de sodium est : C₇H₅O₃Na, et sa masse molaire vaut $M = 160 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La dissolution de 500 mg dans 150 mL donne une concentration de :

$$c = \frac{0,5}{160} \times \frac{1000}{150} = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Équation de dissolution dans l'eau du salicylate de sodium symbolisé par HANa :

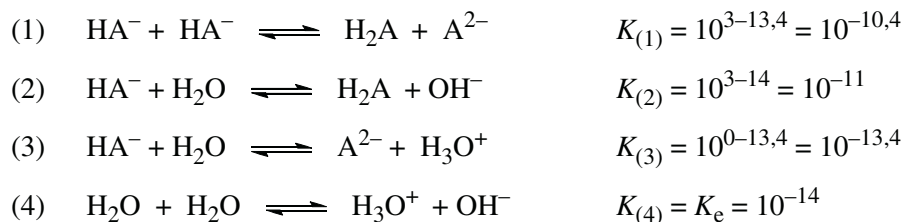


Na⁺ est indifférent et HA⁻ est amphotère.

Les constantes d'acidité $K_{A1}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-)$ et $K_{A2}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-})$ sont :

$$K_{A1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} \qquad K_{A2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]}$$

Sachant que $\text{p}K_{A1} = 3,0$ et que $\text{p}K_{A2} = 13,4$, on peut calculer la constante d'équilibre de chaque équilibre en solution, à l'aide de la relation 7.7. L'équilibre (1) est l'autoprotolyse de l'amphotère :



Les équilibres (1) et (2), qui ont des constantes d'équilibre au moins 10² fois supérieures à celles des équilibres (3) et (4) sont prépondérants par rapport à ces derniers. Cela signifie qu'ils fixent

Chapitre 7 • pH des solutions d'acides ou de bases. Tampons. Dosages pH-métriques

majoritairement les concentrations des espèces à l'équilibre. Cependant, $K_{(1)}$ et $K_{(2)}$ sont, dans l'absolu, très faibles, donc : $[\text{HA}^-] \approx c$.

L'objectif est d'exprimer $[\text{H}_2\text{A}]$, puis $[\text{A}^{2-}]$, en fonction de : $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $K_{\text{A}1}$, K_e et c , afin de reporter dans $K_{\text{A}2}$.

H_2A étant formé par les réactions prépondérantes (1) et (2), on a :

$$[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \text{donc : } [\text{A}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}] - [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{A}] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

De $K_{\text{A}1}$, on tire $[\text{H}_2\text{A}]$ qu'on reporte dans l'expression de $[\text{A}^{2-}]$ ci-dessus :

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{A}1}} = \frac{c \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{A}1}}$$
$$[\text{A}^{2-}] = \frac{c \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{A}1}} - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Le report de : $[\text{HA}^-] \approx c$, et de $[\text{A}^{2-}]$, dans $K_{\text{A}2}$ donne :

$$K_{\text{A}2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{\text{A}1}} - \frac{K_e}{c} \quad \text{soit : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \left[K_{\text{A}1} \times \left(K_{\text{A}2} + \frac{K_e}{c} \right) \right]^{1/2}$$

Application numérique : $K_{\text{A}1} = 10^{-3}$; $K_{\text{A}2} = 10^{-13,4} = 4 \cdot 10^{-14}$; $K_e = 10^{-14}$;
 $c = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left[10^{-3} \times \left(4 \cdot 10^{-14} + \frac{10^{-14}}{2,08 \cdot 10^{-2}} \right) \right]^{1/2} = 2,28 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \quad \boxed{\text{pH} = 7,6}$$

Cette valeur de pH est tout à fait compatible avec l'absorption orale d'un médicament (pas d'agressivité vis-à-vis des muqueuses de la bouche et du tube digestif).

b) À $\text{pH} \approx 1,5$, $\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]} = 10^{\text{p}K_{\text{A}1} - \text{pH}} = 10^{3-1,5} \approx 32$; l'ion salicylate dans l'estomac est converti

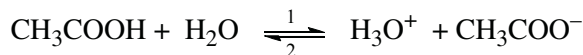
en acide salicylique, non chargé et, pour cette raison, susceptible de traverser la paroi stomacale et de passer dans le flux sanguin.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 7.5

- Le pH d'un amphotère n'est donné par : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{A}1} + \text{p}K_{\text{A}2})$ que si la réaction d'autoprotolyse est la seule réaction prépondérante. Si ce n'est pas le cas, il faut calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en tenant compte de toutes les réactions prépondérantes.

7.6* Constitution et propriétés d'un tampon

a) Le système tampon est : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. L'équilibre sur lequel repose l'effet tampon est :



Les concentrations $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ dans la solution de volume V sont solutions du système d'équations :

$$\begin{cases} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_A} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c \end{cases}$$

$$\text{soit : } [\text{CH}_3\text{COOH}] = c \times \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c \times \frac{10^{\text{pH}-\text{p}K_A}}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}}$$

Les masses correspondantes m_1 et m_2 à peser sont :

$$m_1 = c \times V \times M(\text{CH}_3\text{COOH}) \times \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}}$$

$$m_2 = c \times V \times M(\text{CH}_3\text{COONa}) \times \frac{10^{\text{pH}-\text{p}K_A}}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}}$$

Application numérique : $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 500 \text{ mL} = 0,5 \text{ L}$; $\text{pH} = 4,9$;
 $\text{p}K_A = 4,75$; $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{CH}_3\text{COOH} : m_1 = 5 \cdot 10^{-2} \times 0,5 \times 60 \times \frac{1}{1 + 10^{4,9-4,75}} = 0,6218 \text{ g}$$

$$m_1 \approx 622 \text{ mg}$$

$$\text{CH}_3\text{COONa} : m_2 = 5 \cdot 10^{-2} \times 0,5 \times 82 \times \frac{10^{4,9-4,75}}{1 + 10^{4,9-4,75}} = 1,200 \text{ g}$$

$$m_2 \approx 1,2 \text{ g}$$

b) Sachant que $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 80 mg de soude solide représentent :

$$80 \cdot 10^{-3} / 40 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ajout de soude dans 500 mL de tampon.

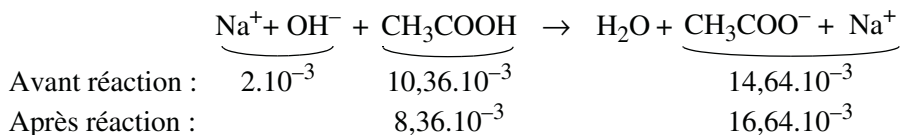
Les quantités de matière d'acide éthanóique et d'éthanoate de sodium présentes dans les 500 mL de tampon sont respectivement :

$$m_1/M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,6218/60 = 10,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$m_2/M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1,2/82 = 14,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } \text{CH}_3\text{COONa}$$

Chapitre 7 • pH des solutions d'acides ou de bases. Tampons. Dosages pH-métriques

La soude réagit sur l'acide éthanoïque selon :



Le pH, après l'ajout de soude, vaut :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{p}K_A + \log \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 4,75 + \log \frac{16,64 \cdot 10^{-3}}{8,36 \cdot 10^{-3}}$$

pH = 5,05

Variation de pH due à l'ajout de soude : $\Delta\text{pH} = 5,05 - 4,9 = 0,15$ unité pH

Ajout de soude dans 500 mL d'eau.

Le pH de la solution après ajout de $2 \cdot 10^{-3}$ mol de soude à 500 mL d'eau vaut :

$$\text{pH} = 14 + \log(2 \cdot 10^{-3} / 0,5) = 11,6$$

L'eau ultra-pure à l'abri de l'air a un pH de 7. La variation de pH due à l'ajout de soude est donc :

$\Delta\text{pH} = 11,6 - 7 = 4,6$ unités pH

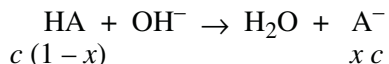
La différence entre les variations de pH lors d'ajouts de soude identiques, soit au tampon, soit à l'eau, illustre l'effet tampon.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 7.6

- Une solution tampon acide peut être constituée par dissolution d'un acide faible et de sa base conjuguée.
- L'introduction d'un réactif fort dans une solution tampon (telle la soude dans le cas de cet exercice) ne provoque qu'une faible variation de pH comparée à celle qui serait observée en milieu non tamponné.

7.7*** Pouvoir tampon

a) La neutralisation partielle de l'acide faible HA par la base forte (qui est consommée) le convertit partiellement en sa base conjuguée A^- :



Le pH de la solution est donné par l'équation d'Henderson-Hasselbalch, où figure le $\text{p}K_A$ du couple HA/ A^- (relation 6.12.a) :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \text{p}K_A + \log \frac{x}{1-x} = \text{p}K_A + \frac{1}{2,3} \ln \frac{x}{1-x}$$

Supposons qu'à un litre de cette solution soit fait un ajout supplémentaire de base forte : dc_{OH^-} .
Sachant que : $x = c_{\text{OH}^-}/c$:

$$dx = dc_{\text{OH}^-}/c$$

De cet ajout supplémentaire résulte la variation de pH :

$$dpH = \frac{1}{2,3} d \ln \frac{x}{1-x} = \frac{1}{2,3} \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x} \right] dx = \frac{dx}{2,3 x (1-x)} = \frac{dc_{\text{OH}^-}}{2,3 c x (1-x)}$$

$$\beta = \frac{dc_{\text{OH}^-}}{dpH} = 2,3 c x (1-x)$$

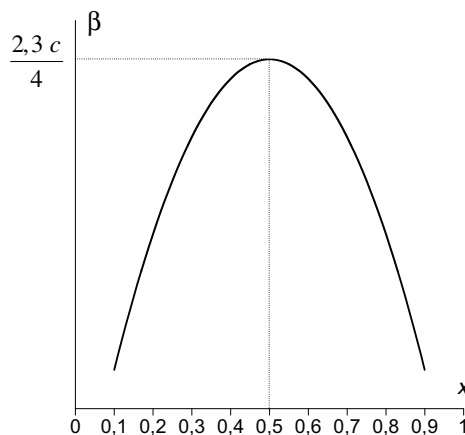
On constate que β est proportionnel à la concentration c du tampon. De plus, $\beta = f(x)$ est une fonction du second degré de x , qui sera donc représentée par une parabole.

$$\frac{d\beta}{dx} = 2,3 c (1-2x)$$

x	0,1	0,5	0,9
$\frac{d\beta}{dx}$	+	0	-
β			

Le maximum du pouvoir tampon correspond à $x = 1/2$, c'est-à-dire quand $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$. La valeur maximale de β est :

$$\beta_{\max} = 2,3 c \times \frac{1}{2} \times \left(1 - \frac{1}{2}\right) = \frac{2,3 c}{4}$$



b) Contrôle du pH des deux tampons T_1 et T_2 :

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$$

T_1 : couple : $\text{HCOO}/\text{HCOO}^-$; $\text{p}K_A = 3,75$.

Concentration initiale du tampon : $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, soit dans 1 L : $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Ajout : 1,476 g de NaOH $\Rightarrow 1,476/40 = 0,037 \text{ mol}$

$$x = \frac{0,037}{0,05} = 0,74 \qquad \text{pH} = 3,75 + \log \frac{0,74}{1-0,74} = 4,2$$

T_2 : couple : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{p}K_A = 4,75$.

Concentration initiale du tampon : $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, soit dans 1 L : $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Ajout : 0,704 g de NaOH $\Rightarrow 0,704/40 = 0,0176 \text{ mol}$

$$x = \frac{0,0176}{0,08} = 0,22 \qquad \text{pH} = 4,75 + \log \frac{0,22}{1-0,22} = 4,2$$

Pouvoirs tampons de T_1 et T_2 :

$$\beta_{T_1} = 2,3 \cdot c \cdot x(1-x) = 2,3 \times 5 \cdot 10^{-2} \times 0,74 \times (1-0,74)$$

$$\beta_{T_1} = 0,022 \text{ mol.L}^{-1}(\text{unité pH})^{-1}$$

$$\beta_{T_2} = 2,3 \cdot c \cdot x(1-x) = 2,3 \times 8 \cdot 10^{-2} \times 0,22 \times (1-0,22)$$

$$\beta_{T_2} = 0,032 \text{ mol.L}^{-1}(\text{unité pH})^{-1}$$

T_2 possède le meilleur pouvoir tampon.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 7.7

- Le pouvoir tampon est une mesure de l'efficacité d'un tampon. Il est d'autant plus grand que le tampon est concentré et qu'on est proche de l'équimolarité des formes acide et basique du système tampon ($[\text{acide}_T] \approx [\text{base}_T]$).

7.8* Étude d'une réaction acide faible - base faible

- a) HF est un acide faible et CN^- une base faible. Il peut donc y avoir réaction entre eux. De plus : $\Delta \text{p}K_A = 9,2 - 3,2 = 6$; cette valeur est supérieure à 4. La réaction (1) est quantitative (cf. § 7.4) :

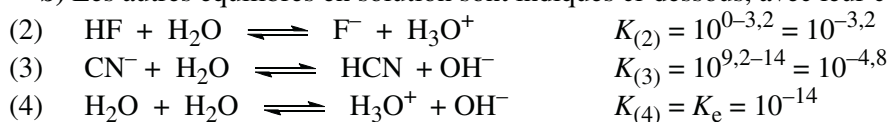


Sachant que : $\text{p}K_A(\text{HF}/\text{F}^-) = \text{p}K_{A1} = 3,2$ et $\text{p}K_A(\text{HCN}/\text{CN}^-) = \text{p}K_{A2} = 9,2$, la constante d'équilibre vaut (relation 7.7) :

$$K_{(1)} = 10^{\text{p}K_{A2} - \text{p}K_{A1}} = 10^{\Delta \text{p}K_A}$$

$$K_{(1)} = 10^6$$

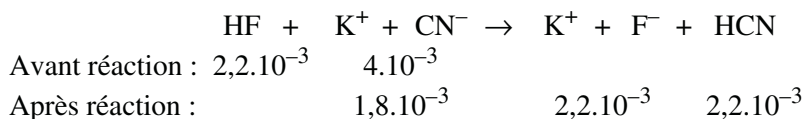
b) Les autres équilibres en solution sont indiqués ci-dessous, avec leur constante d'équilibre :



La comparaison entre $K_{(1)}$ et les valeurs des autres constantes montre que la réaction (1) est très prépondérante. Elle fixe donc les concentrations des espèces en équilibre dans la solution.

L'ajout de 2,2 mL de HF à 1 mol.L⁻¹ (soit 2,2.10⁻³ mol), à 1 L de KCN à 4.10⁻³ mol.L⁻¹ (soit 4.10⁻³ mol) n'induit qu'une variation de volume négligeable (0,22 %). Le volume total reste ≈ 1 L.

Quantités de matière des espèces :



Concentrations des espèces en solution :

$$\boxed{[\text{CN}^-] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{K}^+] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{F}^-] = [\text{HCN}] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

c) Après le mélange, la solution contient un acide faible : HCN, et sa base conjuguée : CN⁻. C'est une solution tampon. Son pH vaut :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 9,2 + \log \frac{1,8 \cdot 10^{-3}}{2,2 \cdot 10^{-3}} \quad \boxed{\text{pH} = 9,1}$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 7.8

- Une réaction acide-faible-base faible n'est quantitative que si $\Delta \text{p}K_A \geq 4$.
- La réaction prépondérante détermine les concentrations des espèces en solution.

7.9* Neutralisation du phénol par la soude

a) pH de la solution S.

Avec un $\text{p}K_A = 9,9$, le phénol est un acide très faible ; $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

$\text{p}K_A + \log c = 9,9 + \log 10^{-1} = 8,9 (> 2) \Rightarrow$ acide faiblement dissocié.

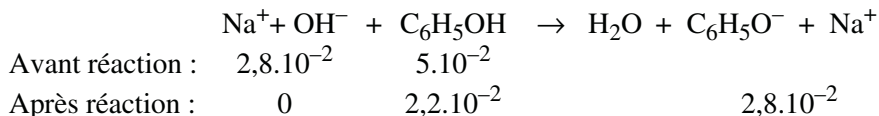
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log c = \frac{9,9}{2} - \frac{1}{2} \log 0,1 \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} \approx 5,5}$$

b) Ajout de 2,8.10⁻² mol de soude à 500 mL de la solution S.

La réaction de la soude sur le phénol est de type base forte-acide faible : elle est totale car le $\text{p}K_A$ du phénol est < 10.

Chapitre 7 • pH des solutions d'acides ou de bases. Tampons. Dosages pH-métriques

Dans 500 mL de phénol à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, il y a $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Les quantités de matière sont :

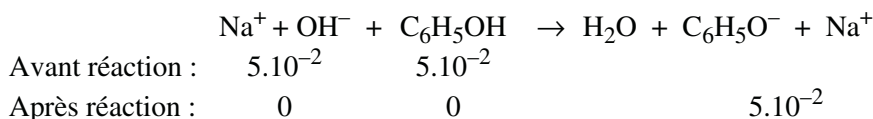


La présence simultanée de l'acide $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ et de sa base conjuguée $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ confère à la solution la propriété d'un tampon.

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = \text{p}K_A + \log \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-}}{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}} = 9,9 + \log \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{2,2 \cdot 10^{-2}} \quad \boxed{\text{pH} = 10}$$

c) Ajout de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de soude à 500 mL de la solution S.

L'ajout de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de soude correspond à la neutralisation exacte :



La solution contient la base faible $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ à la concentration :

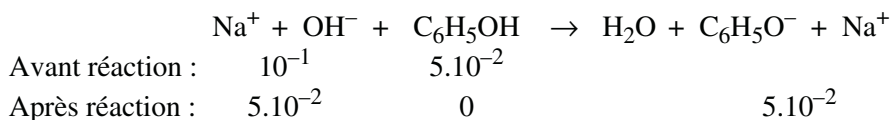
$$c = 5 \cdot 10^{-2} / 0,5 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$\text{p}K_A - \log c = 9,9 - \log 10^{-1} = 10,9 (< 12) \Rightarrow$ base faiblement protonée.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \log c = 7 + \frac{9,9}{2} + \frac{1}{2} \log 0,1 \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} \approx 11,5}$$

d) Ajout de $0,1 \text{ mol}$ de soude à 500 mL de la solution S.

La soude est maintenant en excès :



La solution contient simultanément une base forte et une base faible, en concentrations égales. La base forte impose le pH.

$$[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-2} / 0,5 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log 0,1 \quad \boxed{\text{pH} = 13}$$

e) La quantité de matière initiale de phénol est $n_0 = 5.10^{-2}$ mol. Soit x tel que :

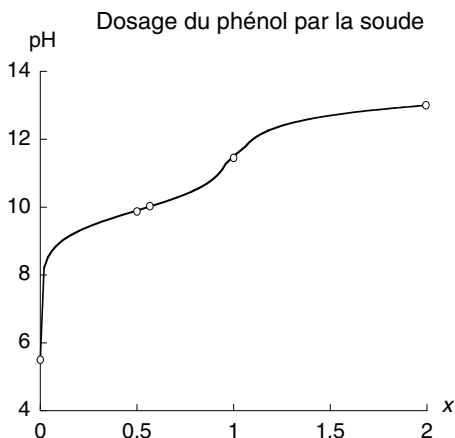
$$x = \frac{n_{\text{NaOH ajoutée}}}{n_0}$$

Récapitulatif des résultats.

$n_{\text{NaOH ajoutée}}$ (mol)	x	pH
0	0	5,5
	0,5	9,9
$2,8.10^{-2}$	0,56	10
5.10^{-2}	1	11,5
10^{-1}	2	13

Pour $x = 0,5$,
 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]$
 $\text{pH} = \text{p}K_A$

Allure de la la courbe de titrage :



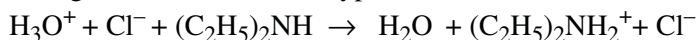
Remarque. Le faible saut de pH à l'équivalence est dû au caractère acide très faible du phénol ($\text{p}K_A = 9,9$).

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 7.9

- L'analyse de la neutralisation progressive d'un acide faible par une base forte.
- À la demi-neutralisation, le pH est égal au $\text{p}K_A$ de l'acide faible.

7.10** Dosage de la diéthylamine par l'acide chlorhydrique : indicateur coloré et pH-métrie

a) La réaction de dosage est une réaction de type acide fort-base faible :



Chapitre 7 • pH des solutions d'acides ou de bases. Tampons. Dosages pH-métriques

Le virage de l'indicateur se produit à l'équivalence : acide titrant et base titrée sont dans les proportions stœchiométriques, c'est-à-dire, dans le cas de cette réaction, en quantités égales.

Appelons respectivement : v_a et c_a ; v_b et c_b , les volumes à l'équivalence et les concentrations, de l'acide et de la base. On a :

$$v_a \times c_a = v_b \times c_b$$

$$c_b = \frac{v_a \times c_a}{v_b}$$

Application numérique : $v_a = 10 \text{ cm}^3$; $c_a = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $v_b = 20 \text{ cm}^3$

$$c_b = \frac{10 \times 0,5}{20} \quad \boxed{c_b = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}}$$

b) Un indicateur coloré est un couple acido-basique faible dont les deux formes conjuguées sont de couleurs différentes. Dans un milieu de pH donné, la couleur observée est celle de la forme majoritaire à ce pH, sauf dans la **zone de virage** où les deux formes coexistent. La zone de virage correspond à :

$$pK_A - 1 \leq \text{pH} \leq pK_A + 1$$

Il en résulte qu'un indicateur coloré utilisé pour indiquer le point équivalent dans un dosage acide-base doit posséder une valeur de pK_A la plus proche possible de la valeur du pH à l'équivalence (cf. tableau 7.3).

Pour le rouge de méthyle ($pK_A = 5$) :

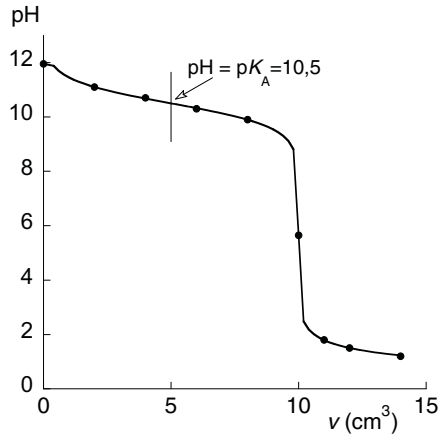
$$\frac{[\text{In}]}{[\text{InH}]} = 10^{\text{pH} - pK_A} = 10^{\text{pH} - 5}$$

Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous.

$v \text{ (cm}^3\text{)}$	9,8	10	10,2
pH	8,8	5,65	2,5
$[\text{In}]/[\text{InH}]$	$6,3 \cdot 10^3$	$\approx 4,5$	$3,2 \cdot 10^3$
Couleur	In majoritaire ⇒ jaune	In et InH coexistent, mais In est prédominante ⇒ orangé tirant sur le jaune	InH majoritaire ⇒ rouge

c)

Dosage de la diéthylamine par HCl



À la demi-neutralisation, c'est-à-dire pour 5 cm^3 d'acide versé : $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}] = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]$; donc $\text{pH} = \text{p}K_A$. D'où :

$$\boxed{\text{p}K_A[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]/[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}] = 10,5}$$

d) Soit la grandeur x telle que :

$$x = \frac{n_{\text{HCl ajouté}}}{n_0}$$

où n_0 représente la quantité de matière initiale de diéthylamine.

À l'équivalence : $x = 1$ pour $v = v_a = 10 \text{ cm}^3$. Donc : $\boxed{x = 0,1 v}$ (avec v en cm^3)

• pour $x = 0$, soit $v = 0 \text{ cm}^3$, l'éthylamine est présente en solution à la concentration c_b .
 $\text{p}K_A - \log c_b = 10,5 - \log 0,25 = 11,1 (< 12) \Rightarrow$ base faiblement protonée.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_A + \frac{1}{2}\log c_b = 7 + \frac{10,5}{2} + \frac{1}{2}\log 0,25 \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 11,95}$$

(en accord avec la valeur expérimentale).

• pour $0 < x < 1$, soit $0 < v < 10 \text{ cm}^3$:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{1-x}{x} \quad (\text{formule 7.15}), \quad \text{donc : } \boxed{\text{pH} = 10,5 + \log \frac{1-x}{x} = 10,5 + \log \frac{1-0,1 v}{0,1 v}}$$

Le calcul du pH au moyen de cette formule confirme les valeurs expérimentales portées dans le tableau.

Chapitre 7 • pH des solutions d'acides ou de bases. Tampons. Dosages pH-métriques

- pour $x = 1$, soit $v = 10 \text{ cm}^3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ est seul présent à la concentration : $c_b \times f$, où f est le **facteur de dilution**.

Le volume total de solution valant : $20 + 10 = 30 \text{ cm}^3$, alors que le volume au début du dosage était de 20 cm^3 , $f = 20/30 = 2/3$.

$\text{p}K_A + \log c_b \times f = 10,5 + \log [0,25 \times (2/3)] = 9,7 (> 2) \Rightarrow$ acide faiblement dissocié.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_A - \frac{1}{2}\log(c_b \times f) = \frac{10,5}{2} - \frac{1}{2}\log\left(0,25 \times \frac{2}{3}\right) \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 5,64}$$

(en accord avec la valeur expérimentale de 5,65)

- pour $x > 1$, soit $v > 10 \text{ cm}^3$, HCl est en excès dans la solution de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$. Le pH est imposé par l'acide fort HCl.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_b \times f \times (x - 1) = 0,25 \times \frac{20}{20 + v} \times (x - 1) \quad (\text{avec } v \text{ en cm}^3)$$

Sachant que $x = 0,1 v$, on obtient :

$$\boxed{\text{pH} = -\log \frac{5x - 5}{20 + 10x} = -\log \frac{0,5v - 5}{20 + v}}$$

À nouveau, cette formule permet de retrouver par le calcul les résultats expérimentaux.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 7.10

- Le calcul d'un titre lors d'un dosage.
- L'utilisation pertinente des indicateurs colorés.
- L'analyse d'un dosage au cours duquel le volume de la solution varie, le réactif titrant n'étant pas très concentré par rapport au réactif titré. Il faut alors faire intervenir le facteur de dilution dans l'expression de la concentration des espèces.

COMPLEXATION. SOLUBILITÉ DES COMPOSÉS IONIQUES

8

RAPPELS DE COURS

8.1 COMPLEXES

- *Définitions*

Un **complexe** est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation métallique central auquel sont liés par coordination des molécules neutres ou des anions appelés **ligands** ou **coordinats**.

La formule du complexe est écrite entre crochets. Le complexe peut être neutre : $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, cationique : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^+$, ou anionique : $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Dans les deux derniers cas, il possède un contre-ion ; la formule du complexe comprend alors d'abord le cation, puis l'anion : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ ou $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

La **coordination** ou formation d'une liaison covalente dative (*cf.* § 3.1) est une **réaction acide-base de Lewis**. L'atome ou l'ion métallique central, qui accepte les doublets est un **acide de Lewis**. Il possède des lacunes électroniques. Les ligands, qui donnent les doublets, sont des **bases de Lewis** ; ils possèdent donc des doublets libres disponibles.

- *Nomenclature des complexes*

Les noms des ligands neutres les plus courants sont : NH_3 = ammine, H_2O = aqua, CO = carbonyle, etc. Quant aux ligands anioniques, ils se reconnaissent par le fait que leur nom se termine par « o » : OH^- = hydroxo, F^- = fluoro, etc. (*cf.* tableau 6.1 p. 159 du livre CG/CS).

Le nom du complexe est constitué dans l'ordre :

- des noms des ligands dans l'ordre alphabétique, précédés si nécessaire du préfixe multiplicateur : di, tri, tétra, etc., sans trait d'union, sauf si deux voyelles sont côte à côte. Les préfixes bis, tris, tétrakis, etc. servent à ne pas répéter un des préfixes précédents s'il a été déjà donné, ou précèdent les ligands possédant plusieurs atomes donneurs comme, par exemple, l'éthylènediamine (en) : $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$;
- du nom de l'élément auquel appartient l'atome central suivi de son nombre d'oxydation en chiffres romains et entre parenthèses ;
- quand le complexe est neutre ou cationique, l'élément garde son nom ; $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ est l'ion hexa-aquachrome(III) ;

Chapitre 8 • Complexation. Solubilité des composés ioniques

- quand le complexe est anionique, le nom de l'élément prend la terminaison **-ate** ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ est l'ion hexacyanoferrate(II).

Des exemples sont donnés dans l'exercice 8.1.

- *Équilibres de complexation*

La **constante de formation globale** β_n (ou **constante de stabilité** du complexe) est la constante de l'équilibre traduisant le bilan de la complexation de l'ion métallique M par n ligands L :



$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

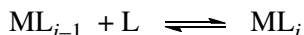
La **constante de dissociation globale** K_d est la constante de l'équilibre de dissociation (processus aller : sens 2, processus retour : sens 1, de l'équilibre 8.1) ; K_d est l'inverse de β_n . Elle est généralement donnée sous la forme $\text{p}K_d$, dont la valeur est d'autant plus grande que le complexe est stable :

$$K_d = \frac{1}{\beta_n} = \frac{[\text{M}][\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]} \quad (8.2)$$

$$\text{p}K_d = -\log_{10} K_d = \log_{10} \beta_n \quad (8.3)$$

β_n , K_d et $\text{p}K_d$ dépendent de la température et de la force ionique I .

La réaction-bilan 8.1 est la somme des n étapes de complexation successives :



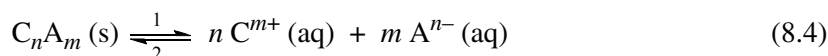
Chacune de ces réactions possède une constante K_{fi} , appelée **constante de formation**, ou **constante de stabilité**, de ML_i . L'inverse de K_{fi} est la constante de dissociation K_{di} , et :

$$\text{p}K_d = \sum_{i=1}^n \text{p}K_{di}$$

8.2 SOLUBILITÉ. COMPOSÉS TRÈS PEU SOLUBLES

- *Solution saturée, solubilité et équilibre de solubilité*

La **solution saturée** d'un composé ionique est le siège de l'équilibre hétérogène suivant, ou **équilibre de solubilité** :



La transformation dans le sens 1 est la dissolution, la transformation dans le sens 2 est la **précipitation**, c'est-à-dire la cristallisation du solide au sein de la solution (cf. § 5.3).

La **solubilité** s est la concentration du soluté C_nA_m dans la solution saturée, c'est-à-dire la concentration maximale de soluté qui peut être dissous à la température considérée. s s'exprime en concentration molaire (mol.L^{-1}) ou massique (g.L^{-1}). Les concentrations ioniques en découlent :

$$[C^{m+}] = n \times s \quad [A^{n-}] = m \times s \quad (8.5)$$

La solubilité est indépendante de la masse de la phase solide en équilibre avec la solution saturée.

Exemple 8.1

La solubilité du carbonate de potassium K_2CO_3 dans l'eau à 25 °C vaut $8,1 \text{ mol.L}^{-1}$, alors que celle du carbonate de calcium $CaCO_3$ vaut $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. La substitution de l'ion K^+ ($Z = 19$) par Ca^{2+} ($Z = 20$), réduit la solubilité du carbonate d'un facteur supérieur à 10^5 !

• Composés peu solubles. Produit de solubilité

Tel $CaCO_3$ dans l'exemple 8.1, il existe un certain nombre de sels très peu solubles dans l'eau. Les plus insolubles constituent les minerais dont l'insolubilité a préservé l'existence dans la croûte terrestre exposée aux pluies, ruissellements, etc.

Soit l'équilibre 8.4 représentant l'équilibre de solubilité d'un sel C_nA_m peu soluble. Le produit de solubilité vrai de C_nA_m est la constante de cet équilibre écrite avec les activités des espèces. Le **produit de solubilité** apparent K_s , couramment utilisé, est exprimé avec les concentrations molaires normalisées ; sa valeur à force ionique nulle ($I = 0$) est celle du produit de solubilité vrai :

$$K_s = [C^{m+}]^n [A^{n-}]^m \quad (8.6)$$

K_s dépend de la température et de la force ionique I . K_s est souvent formulé sous forme de pK_s :

$$pK_s = -\log_{10} K_s \quad K_s = 10^{-pK_s}$$

Plus le composé est « insoluble », plus K_s est faible, plus la valeur de pK_s est élevée.

• Relation entre produit de solubilité et solubilité

En remplaçant $[C^{m+}]$ et $[A^{n-}]$ dans la formule 8.6 par leurs expressions en fonction de s (relations 8.5), on peut exprimer la solubilité dans l'eau à condition qu'aucune autre réaction ne se superpose à l'équilibre 8.4 :

$$K_s = n^n \times m^m \times s^{n+m} \quad s = \left(\frac{K_s}{n^n m^m} \right)^{1/(n+m)} \quad \text{ou} \quad s = \left(\frac{10^{-pK_s}}{n^n m^m} \right)^{1/(n+m)} \quad (8.7)$$

Lorsque l'ion A^{n-} est la base d'un couple $HA^{(n-1)-}/A^{n-}$ de constante d'acidité K_A , le calcul de la solubilité dans l'eau doit tenir compte de la réaction de protonation de A^{n-} quand elle n'est pas

Chapitre 8 • Complexation. Solubilité des composés ioniques

négligeable ($pK_A - \log c_{A^-} > 12$). La formule ci-dessus n'est alors plus valable. Ce cas est, par exemple, celui de Ag_3AsO_4 dans l'exercice 8.3.

Exemple 8.2

Le pK_s du sulfate d'argent Ag_2SO_4 dans l'eau à 25 °C vaut : $pK_s = 4,8$ à $I = 0$, et $pK_s = 4,1$ à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle est sa solubilité pour chacune des forces ioniques ?

Pour ce sel : $n = 2$ et $m = 1$; $[Ag^+] = 2s$; $[SO_4^{2-}] = s$.

Donc : $K_s = [Ag^+]^2 [SO_4^{2-}] = 4s^3$. D'où : $s = \{(10^{-pK_s})/4\}^{1/3}$.

Le calcul donne : $s = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $I = 0$, et $s = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

• Déplacement de l'équilibre de solubilité

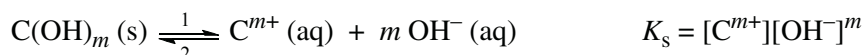
Sans intervention sur la température, il est possible de :

- faire reculer la solubilité (déplacement de l'équilibre 8.4 dans le sens 2) en ajoutant un constituant, c'est-à-dire un sel soluble comportant l'un des ions C^{m+} ou A^{n-} . C'est l'**effet d'ion commun** (cf. exercices 8.4 et 8.5).
- augmenter la solubilité (déplacement de l'équilibre 8.4 dans le sens 1), en agissant de telle sorte qu'une réaction simultanée à l'équilibre consomme l'un des ions C^{m+} ou A^{n-} . Il est ainsi possible de dissoudre un composé insoluble, ou de prévenir la précipitation, soit par complexation du cation C^{m+} , soit en se plaçant en milieu acide, tamponné ou non, si l'ion A^{n-} est une base faible (cf. exercices 8.6, 8.7 et 8.8).

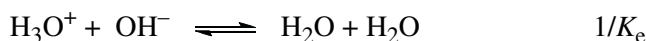
• Cas des hydroxydes métalliques

Les **hydroxydes métalliques** sont très peu solubles, excepté LiOH, NaOH, etc. (hydroxydes des éléments du groupe 1), $Sr(OH)_2$ et $Ba(OH)_2$.

Les hydroxydes $C(OH)_m$ comportent comme anion OH^- , base forte de Brønsted, impliqué dans l'autoprotolyse de l'eau. Par conséquent, à l'équilibre de solubilité :



se superpose toujours, en phase aqueuse :



La solubilisation d'un hydroxyde est d'autant plus probable que le milieu est acide. La solubilité des hydroxydes dépend donc, à la fois, de K_s et du pH (cf. exercice 8.9).

Dans le cas des hydroxydes qualifiés d'amphotères (par exemple $Zn(OH)_2$), une redissolution est possible en milieu très basique. Cela traduit le fait que les hydroxydes sont des **complexes** où les ligands de l'ion métallique sont des ions OH^- (hydroxo). Quand le complexe est neutre, il précipite. Mais en concentrant davantage les ions OH^- , on favorise dans certains cas la substitution des molécules d'eau d'hydratation du cation métallique par les ligands OH^- ; il se forme des complexes anioniques solubles (par exemple, le zincate $[Zn(OH)_4]^{2-}$).

ÉNONCÉS DES EXERCICES

Les masses atomiques molaires seront recherchées dans la classification périodique (annexe 3).

8.1* Nomenclature des complexes

a) Donner les formules des complexes suivants :

ion hexacyanoferrate(II) ; hexacarbonylchrome(0) ; ion tétra-aquadichlorochrome(III) ; nitrate de nona-aqualanthane(III) ; chlorure de penta-amminonitrosylefer(III) ; chlorure de tétra-amminedichlorocobalt(III).

b) Donner les noms des complexes suivants :

$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$; $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{CO})_6]$; $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$; $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$; $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$.

8.2** Complexer pour masquer

Quelle quantité de matière de cyanure de potassium faut-il ajouter à un litre d'une solution contenant $5 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions Ag^+ pour réduire la concentration de ces ions à 10^{-20} mol.L⁻¹ ?

Donnée : $\text{p}K_{\text{d}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 21,1$.

8.3** Relation solubilité-produit de solubilité

Compléter le tableau suivant :

	BaSO ₄	AgIO ₃	CaF ₂	Hg ₂ SO ₄	Ag ₃ AsO ₄
$\text{p}K_{\text{s}}$	9,97			6,13	19,95
Solubilité dans l'eau (mol.L ⁻¹)		$1,76 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$		

Les produits de solubilité sont donnés à 25 °C et à force ionique nulle.

Données : Seule la basicité de l'anion AsO_4^{3-} est à prendre en compte, sachant que :

$\text{p}K_{\text{A}1}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_2\text{AsO}_4^-) = 2,2$; $\text{p}K_{\text{A}2}(\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}) = 6,95$;

$\text{p}K_{\text{A}3}(\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_4^{3-}) = 11,5$

8.4* Solubilité en présence d'un sel soluble

Le produit de solubilité de l'iodate de plomb (II) $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ est tel que $\text{p}K_{\text{s}} = 12,58$ à force ionique nulle ($I = 0$), et $\text{p}K_{\text{s}} = 11,9$ à ($I = 0,1$ mol.L⁻¹). Calculer la solubilité de ce sel :

a) dans l'eau pure,

b) dans une solution de nitrate de sodium à $c = 0,1$ mol.L⁻¹,

c) dans une solution de nitrate de plomb (II) à $c = 3,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹,

d) dans une solution d'iodate de sodium à $c = 0,1$ mol.L⁻¹.

Chapitre 8 • Complexation. Solubilité des composés ioniques

Rappel. La force ionique d'une solution est donnée par : $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$, où c_i et z_i représentent respectivement la concentration molaire et le nombre de charge de chaque ion i dissous.

8.5** Faire précipiter un cation toxique

Des effluents industriels contiennent une suspension de sulfate de plomb dans l'eau. Après avoir donné la solubilité du sulfate de plomb en g.L^{-1} , calculer la masse de sulfate de sodium solide à ajouter par litre d'effluent pour que, dans un premier traitement, on puisse faire précipiter 98 % du sulfate de plomb dissous.

Donnée : $K_s(\text{PbSO}_4) = 2 \cdot 10^{-8}$.

8.6** Solubilité en milieu tamponné

Le chromate d'argent Ag_2CrO_4 est un sel peu soluble. Calculer sa solubilité :

a) dans l'eau pure,

b) en milieu tamponné de $\text{pH} = 5$.

Données : $\text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,95$.

La première acidité de l'acide chromique H_2CrO_4 peut être considérée comme forte ; pour la seconde : $\text{p}K_A(\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 6,5$.

8.7* Solubilité en milieu acidifié

La solubilité du sulfate de baryum dans de l'acide chlorhydrique à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ vaut $3,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire le produit de solubilité du sulfate de baryum dans ce milieu.

Donnée : dans les conditions de force ionique de l'exercice : $\text{p}K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) \approx 1,7$.

8.8*** Complexer pour dissoudre

100 mL d'eau contiennent en suspension 1,66 g de chromate d'argent Ag_2CrO_4 , insoluble. Pour dissoudre ce précipité, il est envisagé de complexer les ions Ag^+ par l'ammoniac sous forme d'ions diammineargent(I), solubles. Quelle masse minimale d'une solution concentrée d'ammoniaque à 28 % doit-on ajouter aux 100 mL de suspension, pour dissoudre le chromate d'argent ? Quel est alors le pH de la solution ?

Données : $M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,74 \text{ g.mol}^{-1}$.

Dans les conditions de force ionique de la solution après dissolution de Ag_2CrO_4 : $\text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,3$; $\text{p}K_d[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 7,4$; $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,37$.

8.9* Solubiliser le sel d'un ion métallique sans précipitation de l'hydroxyde

À quel pH minimal doit-on acidifier l'eau destinée à constituer une solution de sulfate de gallium à $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de gallium $\text{Ga}(\text{OH})_3$?

Donnée : dans les conditions de l'expérience, $\text{p}K_s(\text{Ga}(\text{OH})_3) = 35,7$.

DU MAL À DÉMARRER ?

- 8.1** Revoir la nomenclature des complexes.
- 8.2** Faire le bilan des quantités de matière de chacun des ions Ag^+ et CN^- .
- 8.3** Pour les quatre premiers sels, individualiser la formule 8.7. Pour Ag_3AsO_4 , montrer que AsO_4^{3-} est converti et dissous sous forme HAsO_4^{2-} .
- 8.4** Pour l'effet d'ion commun, faire le bilan des quantités de matière de chacun des ions du sel peu soluble, puis écrire K_s .
- 8.5** Problème inverse du précédent : partir de la solubilité en présence de sulfate de sodium pour remonter à $[\text{SO}_4^{2-}]$.
- 8.6** Pour la question b, résoudre le système des deux équations exprimant : $[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-]$ et $[\text{CrO}_4^{2-}]/[\text{HCrO}_4^-]$.
- 8.7** Écrire la réaction de protonation de SO_4^{2-} , puis exprimer $[\text{SO}_4^{2-}]$ en fonction de $K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-})$ et de s .
- 8.8** Bien poser la conservation de la matière pour CrO_4^{2-} , Ag^+ et NH_3 , en distinguant les espèces libres de celles qui sont engagées dans le complexe.
- 8.9** L'expression du pH minimal pour éviter la précipitation de l'hydroxyde résulte du fait que, à ce pH, les concentrations de Ga^{3+} et de OH^- en solution vérifient : $[\text{Ga}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = K_s$.

Corrigés des exercices

8.1* Nomenclature des complexes

a)	Nom	Formule
	ion hexacyanoferrate(II)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
	hexacarbonylchrome(0)	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$
	ion tétra-aquadichlorochrome(III)	$[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]^+$
	nitrate de nona-aqualanthane(III)	$[\text{La}(\text{OH}_2)_9](\text{NO}_3)_3$
	chlorure de penta-ammininitrosylefer(III)	$[\text{FeNO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$
	chlorure de tétra-amminedichlorocobalt(III)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

b)	Formule	Nom
	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	ion tétrahydroxozincate(II)
	$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	ion penta-amminechloroplatine(IV)
	$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$	ion diaqua-bis(éthylènediamine)cuivre(II)
	$\text{K}_2[\text{Ti}(\text{CO})_6]$	hexacarbonyletitanate(-II) de potassium
	$[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$	bromure de penta-amminesulfatocobalt(III)
	$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$	sulfate de penta-amminebromocobalt(III)

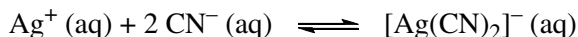
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.1

- Cet exercice permet de s'entraîner à nommer et à formuler les complexes.

8.2** Complexer pour masquer

Objectif : calculer la quantité de KCN, c'est-à-dire d'ions cyanure CN^- , à ajouter à 1 L de solution, pour complexer la quasi-totalité des ions Ag^+ présents (et donc pour les masquer). Cette inconnue sera symbolisée par : $[\text{CN}^-]_{\text{aj}}$.

En présence de KCN, la complexation des ions Ag^+ s'écrit :



La constante de stabilité β_2 de $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ se déduit de la relation 8.3 : $\beta_2 = 10^{\text{p}K_d}$.

Pour aborder un tel problème, on fait le bilan des quantités de matière de chacun des ions, en distinguant les ions libres (membre de gauche de l'équilibre), des ions engagés dans le complexe (à droite). Les concentrations des ions libres sont indiquées : « lib ». Ainsi, dans 1 L de solution on a :

$$(i) [\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{lib}} + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \text{ soit : } 5 \cdot 10^{-3} = 10^{-20} + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$$

$$\text{donc : } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$(ii) [\text{CN}^-]_{\text{aj}} = [\text{CN}^-]_{\text{lib}} + 2 [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = [\text{CN}^-]_{\text{lib}} + 2 \times 5 \cdot 10^{-3}$$

Le facteur 2 devant $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ vient du fait qu'un ion complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ se forme avec 2 ions CN^- .

Ensuite, on détermine $[\text{CN}^-]_{\text{lib}}$ grâce à l'expression de la constante β_2 :

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+]_{\text{lib}} [\text{CN}^-]_{\text{lib}}^2}$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{lib}} = \left(\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+]_{\text{lib}} \times \beta_2} \right)^{1/2} = \left(\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+]_{\text{lib}} \times 10^{\text{p}K_d}} \right)^{1/2}$$

^a Comme il n'est pas souhaitable de symboliser la concentration d'un complexe avec deux paires de crochets, seuls les crochets désignant la concentration sont conservés.

Sachant que $pK_d = 21,1$, le calcul donne :

$$[\text{CN}^-]_{\text{lib}} = \left(\frac{5 \cdot 10^{-3}}{10^{-20} \times 10^{21,1}} \right)^{1/2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Par conséquent :

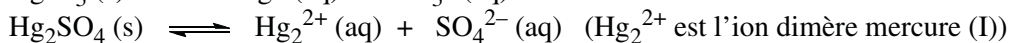
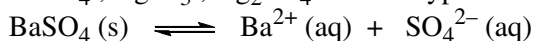
$$[\text{CN}^-]_{\text{aj}} = 2 \cdot 10^{-2} + 2 \times 5 \cdot 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad \boxed{[\text{CN}^-]_{\text{aj}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.2

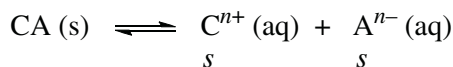
- La méthode de résolution qui s'appuie en premier lieu sur l'écriture de la conservation de la matière.
- Pour masquer un ion en le complexant, il est préférable de l'engager dans un complexe de grande stabilité (pK_d élevé).

8.3** Relation solubilité-produit de solubilité

☛ BaSO_4 ; AgIO_3 ; Hg_2SO_4 : sels de type 1:1



Les trois équilibres sont symbolisés par :



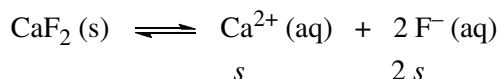
$$K_s = [\text{C}^{n+}] \times [\text{A}^{n-}]$$

$$K_s = s^2 \qquad s = (K_s)^{1/2}$$

Or : $pK_s = -\log K_s \Rightarrow \boxed{pK_s = -2 \log s}$ ou $\boxed{s = 10^{-pK_s/2}}$

Les résultats numériques sont portés dans le tableau en fin d'exercice.

☛ CaF_2 : sel de type 1:2



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 = s \times (2s)^2$$

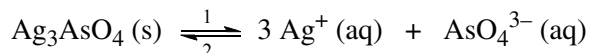
$$K_s = 4s^3 \quad \Rightarrow \quad \boxed{pK_s = -\log 4s^3}$$

Le résultat numérique est porté dans le tableau en fin d'exercice.

Chapitre 8 • Complexation. Solubilité des composés ioniques

☛ Ag_3AsO_4 : sel de type 3:1

Équilibre de solubilité.



Méthode.

- (i) Effectuer un calcul préliminaire de solubilité (s_0) comme si la protonation de l'anion AsO_4^{3-} était négligeable ; on évalue ainsi la concentration $[\text{AsO}_4^{3-}]$ qui résulterait de la dissolution de Ag_3AsO_4 . On aurait alors : $[\text{Ag}^+] = 3 s_0$; $[\text{AsO}_4^{3-}] = s_0$.

$$K_s = [\text{Ag}^+]^3 \times [\text{AsO}_4^{3-}] = (3 s_0)^3 \times s_0$$

$$K_s = 27 s_0^4 \quad \Rightarrow \quad s_0 = \left(\frac{K_s}{27} \right)^{1/4} = \left(\frac{10^{-\text{p}K_s}}{27} \right)^{1/4}$$

$$s_0 = \left(\frac{10^{-19,95}}{27} \right)^{1/4} = 4,52 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

- (ii) Contrôler ensuite que la protonation de AsO_4^{3-} n'est pas un phénomène négligeable.

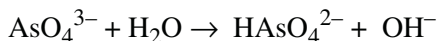
Sachant que le $\text{p}K_A$ de la troisième acidité de l'acide arsénieux est :

$\text{p}K_{A3}(\text{HAsO}_4^{2-} / \text{AsO}_4^{3-}) = 11,5$, on calcule :

$$\text{p}K_{A3} - \log [\text{AsO}_4^{3-}] = \text{p}K_{A3} - \log s_0 = 11,5 - \log 4,52 \cdot 10^{-6} = 16,84$$

$\text{p}K_{A3} - \log s_0 > 15$: à la concentration s_0 , la base AsO_4^{3-} serait presque entièrement protonée ; le calcul préliminaire n'est pas valable.

- (iii) Recommencer le calcul de solubilité en considérant que la réaction :



se superpose à l'équilibre de solubilité ci-dessus.

En désignant la solubilité par s , on a : $[\text{Ag}^+] = 3 s$; par ailleurs, si la protonation de HAsO_4^{2-} en H_2AsO_4^- est négligeable :

$$[\text{HAsO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-] = s$$

Calcul.

$$K_{A3} = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] \times K_e}{[\text{HAsO}_4^{2-}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] \times K_e}{s^2}$$

$$[\text{AsO}_4^{3-}] = \frac{K_{A3} \times s^2}{K_e}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^3 \times [\text{AsO}_4^{3-}] = (3s)^3 \times \frac{K_{A3} \times s^2}{K_e} = 27 \times \frac{K_{A3}}{K_e} \times s^5$$

D'où :

$$s = \left(\frac{K_s K_e}{27 \times K_{A3}} \right)^{1/5}$$

Application numérique : $K_s = 10^{-19,95} = 1,12 \cdot 10^{-20}$; $K_{A3} = 10^{-11,5} = 3,16 \cdot 10^{-12}$;
 $K_e = 10^{-14}$

$$s = \left(\frac{1,12 \cdot 10^{-20} \times 10^{-14}}{27 \times 3,16 \cdot 10^{-12}} \right)^{1/5} \quad \text{soit : } \boxed{s = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Remarque. La protonation de l'anion AsO_4^{3-} , qui se superpose à l'équilibre de solubilité, déplace ce dernier dans le sens 1 : $s/s_0 = 1,67 \cdot 10^{-5} / 4,52 \cdot 10^{-6} \approx 4$.

Vérification : pouvait-on négliger la protonation ultérieure de HAsO_4^{2-} ?

$$[\text{OH}^-] = s = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 9,2$$

Sachant que : $\text{p}K_{A2}(\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}) = 6,95$:

$$\frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]} = 10^{\text{p}K_{A2} - \text{pH}} = 10^{6,95 - 9,2} = 5,6 \cdot 10^{-3}$$

HAsO_4^{2-} est bien l'espèce majoritaire, sa protonation peut être négligée. Parmi les données, les deux premiers $\text{p}K_A$ de l'acide H_3AsO_4 ne sont pas nécessaires à la résolution de l'exercice.

Récapitulatif de l'ensemble des résultats.

	BaSO_4	AgIO_3	CaF_2	Hg_2SO_4	Ag_3AsO_4
$\text{p}K_s$	9,97	7,51	10,00	6,13	19,95
Solubilité dans l'eau (mol.L^{-1})	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$8,61 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.3

- Comment, selon la stœchiométrie du sel peu soluble, sont reliés K_s , $\text{p}K_s$ et s .
- La façon de calculer la solubilité quand l'anion du sel peu soluble est protoné dans la solution saturée.

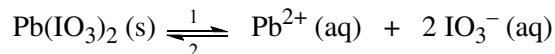
8.4* Solubilité en présence d'un sel soluble

Remarque préliminaire. Quand le sel peu soluble est seul en solution, la force ionique I peut être considérée comme nulle ($I \approx 0$, question a). En revanche, pour les solutions étudiées dans les

• Complexation. Solubilité des composés ioniques

questions b, c et d, I est imposée par le sel soluble. Dans les trois cas, le calcul montre que $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

a) *Solubilité dans l'eau pure.*



$$K_s = 4 s^3 \quad \Rightarrow \quad s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-pK_s}}{4} \right)^{1/3}$$

Application numérique : $pK_s = 12,58 \quad \Rightarrow \quad \boxed{s \approx 4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$

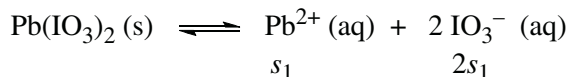
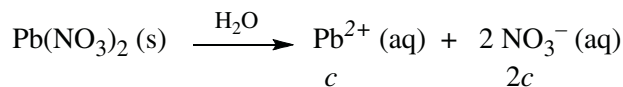
b) *Solubilité en présence de NaNO_3 à $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.*

Pas d'ion commun, seulement une augmentation de la force ionique par rapport à l'eau pure \Rightarrow formule ci-dessus inchangée, mais changement de la valeur de pK_s .

Application numérique : $pK_s = 11,9 \quad \Rightarrow \quad \boxed{s' \approx 6,8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$

Remarque. $s' > s$: l'augmentation de la solubilité quand I croît est imputée à l'effet d'écran que produit l'atmosphère ionique au rapprochement des ions, rapprochement nécessaire à la précipitation (sens 2). Cette dernière est moins probable à la force ionique de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ qu'à dilution infinie ($I = 0$).

c) *Effet dû à l'ion commun aux deux sels : Pb^{2+}*



Donc :

ions	Pb^{2+}	IO_3^-	NO_3^-
concentrations	$c + s_1$	$2s_1$	$2c$

L'effet d'ion commun fait rétrograder la solubilité, par conséquent : $s_1 < s'$, soit $s_1 < 6,8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Or, $c = 3,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; donc $s_1 \ll c$, et : $c + s_1 \approx c$.

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = c \times (2s_1)^2 = 4 c \times s_1^2$$

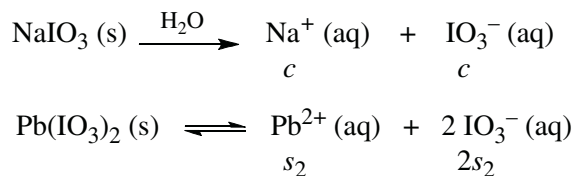
$$s_1 = \left(\frac{K_s}{4c} \right)^{1/2} = \left(\frac{10^{-pK_s}}{4c} \right)^{1/2}$$

Application numérique : $pK_s = 11,9$; $c = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$s_1 = \left(\frac{10^{-11,9}}{4 \times 3,5 \cdot 10^{-2}} \right)^{1/2} \quad \text{soit : } \boxed{s_1 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}}$$

La solubilité a été divisée par le facteur : $s'/s_1 \approx 23$.

d) Effet dû à l'ion commun aux deux sels : IO_3^-



Donc :

<i>ions</i>	Pb^{2+}	IO_3^-	Na^+
<i>concentrations</i>	s_2	$c + 2s_2$	c

Pour les mêmes raisons que précédemment, on peut négliger $2s_2$ devant c : $c + 2s_2 \approx c$.

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = s_2 \times c^2 \quad \text{donc : } s_2 = \frac{K_s}{c^2} = \frac{10^{-pK_s}}{c^2}$$

Application numérique : $pK_s = 11,9$; $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$s_2 = \frac{10^{-11,9}}{(0,1)^2} \quad \text{soit : } \boxed{s_2 = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}}$$

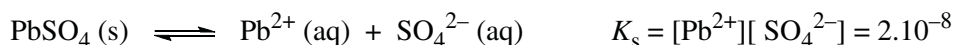
La solubilité a été divisée par le facteur : $s'/s_2 \approx 5 \cdot 10^5$. L'effet d'ion commun est beaucoup plus marqué qu'en c, car l'ion IO_3^- intervient au carré dans K_s .

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.4

- L'augmentation de force ionique fait croître la solubilité.
- L'effet d'ion commun fait rétrograder la solubilité.

8.5** Faire précipiter un cation toxique

Dans la solution saturée de sulfate de plomb, s'établit l'équilibre :



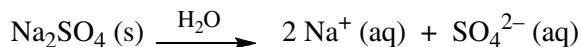
Chapitre 8 • Complexation. Solubilité des composés ioniques

Si s représente la solubilité de PbSO_4 , $K_s = s^2$ et $s = (K_s)^{1/2}$

$$s = (2 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$M(\text{PbSO}_4) = 303,2 \text{ g.mol}^{-1} \text{ d'où : } s = 1,41 \cdot 10^{-4} \times 303,2 \Rightarrow \boxed{s = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}}$$

L'ajout de sulfate de sodium solide, qui se dissout selon :



provoque la précipitation de PbSO_4 par effet d'ion commun. Si 98 % du sulfate de plomb précipite, la nouvelle solubilité vaut :

$$s' = [\text{Pb}^{2+}] = 0,02 \times 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

En appelant c la concentration de Na_2SO_4 en solution : $[\text{SO}_4^{2-}] = c + s' \approx c$

$$K_s = c \times s' \Rightarrow c = \frac{K_s}{s'} = \frac{2 \cdot 10^{-8}}{0,02 \times 1,41 \cdot 10^{-4}} = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

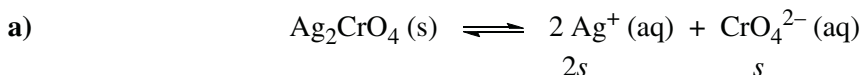
Sachant que $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ g.mol}^{-1}$, la masse de Na_2SO_4 à ajouter par litre d'effluent est :

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 7,1 \cdot 10^{-3} \times 142 \quad \text{soit : } \boxed{m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ g.L}^{-1}}$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.5

- Cette application de l'effet d'ion commun montre que le calcul consiste, en pratique, à déterminer la quantité du sel (possédant un ion commun) qu'il faut ajouter pour faire précipiter le sel peu soluble.

8.6** Solubilité en milieu tamponné



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 4 s^3 \Rightarrow s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-pK_s}}{4}\right)^{1/3}$$

Application numérique : $pK_s = 11,95$; $pK_A(\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 6,5$

$$\Rightarrow \boxed{s \approx 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Les ions CrO_4^{2-} dissous à la concentration s ne se protonent que faiblement, car :

$pK_A - \log s = 6,5 - \log 6,6 \cdot 10^{-5} = 10,7 (< 12)$. Il n'y a donc pas lieu de tenir compte de ce phénomène.

b) Soit s' la solubilité en milieu tamponné de $\text{pH} = 5$. Comme $\text{pH} = \text{p}K_A - 1,5$, les ions CrO_4^{2-} sont majoritairement protonés sous forme de HCrO_4^- . On a les deux relations :

$$\begin{cases} s' = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] \\ \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A} \end{cases}$$

On en déduit :

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = s' \times \frac{10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}$$

$$\text{Or : } K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow K_s = 4s'^3 \times \frac{10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}$$

$$s' = \left(\frac{K_s}{4} \times \frac{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}{10^{\text{pH} - \text{p}K_A}} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-\text{p}K_s}}{4} \times \frac{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}{10^{\text{pH} - \text{p}K_A}} \right)^{1/3}$$

Application numérique : $\text{p}K_s = 11,95$; $\text{p}K_A(\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 6,5$; $\text{pH} = 5$

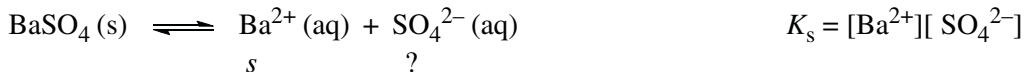
$$s' = \left(\frac{10^{-11,95}}{4} \times \frac{1 + 10^{5-6,5}}{10^{5-6,5}} \right)^{1/3} \quad \text{soit : } \boxed{s' = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.6

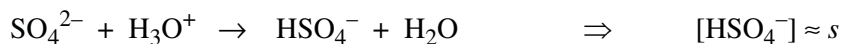
- Quand l'anion du sel peu soluble est une base faible, comme l'ion chromate dans cet exercice ($\text{p}K_A = 6,5$), tamponner le milieu à une valeur de pH inférieure au $\text{p}K_A$ force la protonation de l'anion et augmente la solubilité du sel.

8.7* Solubilité en milieu acidifié

Équilibre de solubilité de BaSO_4 :



Dans HCl à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$, la protonation de l'ion sulfate, dont le $\text{p}K_A$ dans ce milieu vaut $\approx 1,7$, est quantitative :



Sachant que : $K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$,

Chapitre 8 • Complexation. Solubilité des composés ioniques

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_A \times [\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{p}K_A} \times s}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{et} \quad K_s = \frac{10^{-\text{p}K_A} \times s^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Application numérique : $\text{p}K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,7$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$;
 $s = 3,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans les conditions expérimentales de cet exercice :

$$K_s = \frac{10^{-1,7} \times (3,54 \cdot 10^{-4})^2}{2,5} \quad \boxed{K_s = 10^{-9}}$$

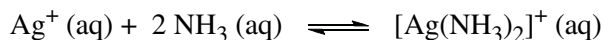
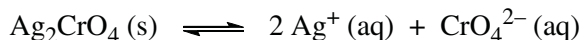
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.7

- Quand l'anion du sel peu soluble est une base très faible, comme l'ion sulfate dans cet exercice ($\text{p}K_A \approx 1,7$), la solubilité du sel n'est améliorée qu'à condition de dissoudre ce dernier en milieu acide concentré.

8.8*** Complexer pour dissoudre

Objectif : calculer d'abord la concentration molaire d'ammoniac $[\text{NH}_3]$ nécessaire pour solubiliser le précipité de Ag_2CrO_4 , puis en déduire la masse d'ammoniaque concentrée à ajouter à 100 mL de solution.

Équilibres de solubilité et de complexation.



Après l'ajout de la quantité minimale d'ammoniaque permettant la solubilisation du précipité (de masse 1,66 g dans 100 mL), la concentration de Ag_2CrO_4 solubilisé est :

$$s = \frac{1,66}{331,74 \times 0,1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{car } M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,74 \text{ g.mol}^{-1}.$$

La concentration d'ions Ag^+ totale dissous est donc : $[\text{Ag}^+] = 2 s$.

Conservation de la matière.

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = s$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{lib}} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 2 s$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{\text{lib}} + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$\text{Hypothèse} : [\text{Ag}^+]_{\text{lib}} \ll [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \Rightarrow [\text{Ag}^+] \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 2 s$$

$$\Rightarrow [\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{\text{lib}} + 2 \times 2 s = [\text{NH}_3]_{\text{lib}} + 4 s$$

Pour déterminer $[\text{NH}_3]$, il faut exprimer $[\text{NH}_3]_{\text{lib}}$ en fonction de s .

Constantes d'équilibre.

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{lib}}[\text{NH}_3]_{\text{lib}}^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{lib}}[\text{NH}_3]_{\text{lib}}^2}{2s}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{lib}}^2[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Ag}^+]_{\text{lib}}^2 \times s$$

L'élimination de $[\text{Ag}^+]_{\text{lib}}$ entre ces deux équations permet d'exprimer $[\text{NH}_3]_{\text{lib}}$. Pour cela, on peut former le rapport K_d^2/K_s :

$$\frac{K_d^2}{K_s} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{lib}}^4}{4s^3} \quad \Rightarrow \quad [\text{NH}_3]_{\text{lib}} = \sqrt{2} K_d \left(\frac{s^3}{K_s} \right)^{1/4}$$

$$\boxed{[\text{NH}_3] = \sqrt{2} K_d \left(\frac{s^3}{K_s} \right)^{1/4} + 4s}$$

Application numérique : $K_d = 10^{-7,4} \approx 4 \cdot 10^{-8}$; $K_s = 10^{-11,3} \approx 5 \cdot 10^{-12}$; $s = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{NH}_3] = \sqrt{2 \times 4 \cdot 10^{-8}} \left(\frac{(5 \cdot 10^{-2})^3}{5 \cdot 10^{-12}} \right)^{1/4} + 4 \times 5 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-1} = 0,22 \text{ mol.L}^{-1}$$

Sachant que $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g.mol}^{-1}$, la masse d'ammoniac à ajouter à 100 mL de solution est : $0,22 \times 0,1 \times 17 = 0,374 \text{ g}$. Cela correspond à une masse m de solution concentrée d'ammoniaque (à 28 %) :

$$m = \frac{0,374}{28} \times 100 \quad \text{soit : } \boxed{m = 1,336 \text{ g}}$$

Vérification de l'hypothèse.

$$[\text{Ag}^+]_{\text{lib}} = \left(\frac{K_s}{s} \right)^{1/2} = \left(\frac{5 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 10^{-2}} \right)^{1/2} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Or : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 2s = 2 \times 5 \cdot 10^{-2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{Ag}^+]_{\text{lib}}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 10^{-4}$; la quantité d'argent libre est bien négligeable devant celle qui est engagée dans le complexe.

pH de la solution. La solution contient $[\text{NH}_3]_{\text{lib}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans les conditions expérimentales de l'exercice : $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,37$.

$\text{p}K_A - \log [\text{NH}_3]_{\text{lib}} = 9,37 - \log 2 \cdot 10^{-2} = 11,07 (< 12)$; base faiblement protonée.

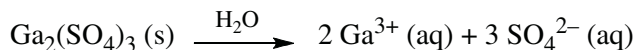
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \log [\text{NH}_3]_{\text{lib}} = 7 + \frac{9,37}{2} + \frac{1}{2} \log 2 \cdot 10^{-2} \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 10,84}$$

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.8

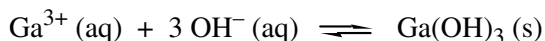
- La méthode de résolution qui s'appuie sur la conservation de la matière et l'expression des constantes d'équilibre.

8.9* Solubiliser le sel d'un ion métallique sans précipitation de l'hydroxyde

Dans une solution où du sulfate de gallium $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ est dissous (sans précipitation d'hydroxyde), à la concentration s , $[\text{Ga}^{3+}] = 2s$, car :



La précipitation du tout premier cristal d'hydroxyde selon :



se produit lorsque les concentrations en solution des ions Ga^{3+} et OH^- sont telles que :

$$[\text{Ga}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = K_s$$

Cela correspond à :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \left(\frac{K_s}{[\text{Ga}^{3+}]} \right)^{1/3} \quad \text{soit : } \text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{3} \text{p}K_s - \frac{1}{3} \log [\text{Ga}^{3+}]$$

Application numérique : $\text{p}K_e = 14$; $\text{p}K_s = 35,7$; $[\text{Ga}^{3+}] = 2 \times 7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{3} \times 35,7 - \frac{1}{3} \log 1,4.10^{-2} \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 2,7}$$

Remarque. L'acidification se fait généralement avec de l'acide sulfurique qui, dilué, est le plus inerte des acides minéraux. Le calcul ci-dessus est un modèle du calcul préliminaire à la préparation de toute solution d'un sel métallique (fer, nickel, chrome, etc.). En effet, sans l'acidification nécessaire, on a la mauvaise surprise de voir un précipité se former en dissolvant le sel dans l'eau pure. Toutefois le précipité d'hydroxyde se redissout en ajoutant de l'acide *a posteriori*.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.9

- Dissoudre le sel d'un ion métallique nécessite souvent d'acidifier pour éviter la précipitation de l'hydroxyde du métal.
- Il faut acidifier d'autant plus que la concentration désirée de l'ion métallique est importante.

RAPPELS DE COURS

Les applications des phénomènes d'oxydoréduction sont considérables : générateurs d'énergie, métallurgie, électrolyses industrielles, analyse (en particulier pour l'environnement), etc.

Un point important pour les applications résulte de l'inertie thermodynamique et cinétique de l'eau vis-à-vis des oxydants et réducteurs courants. Cela permet à la majorité des procédés d'être développés en solution aqueuse, en accord avec les objectifs de la chimie contemporaine en terme de développement durable.

Compte tenu de la multiplicité des retombées des processus d'oxydoréduction, les exercices proposés dans le présent chapitre complètent en grande partie les exercices des chapitres 7 et 8 du livre CG/CS, de façon à donner tout un éventail d'illustrations.

9.1 OXYDANTS, RÉDUCTEURS, RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

● Définitions

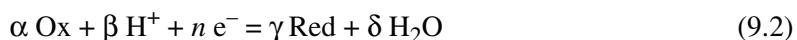
- Un **oxydant** est une espèce chimique susceptible de capter des électrons. Lorsqu'un oxydant capte des électrons, il est réduit. Une **réduction** est donc un gain d'électrons.
- Un **réducteur** est une espèce chimique susceptible de céder des électrons. Lorsqu'un réducteur cède des électrons, il est oxydé. Une **oxydation** est donc une perte d'électrons.
- Oxydation et réduction sont des processus simultanés et indissociables ; ils constituent la **réaction d'oxydoréduction**.
- Après avoir capté des électrons, un oxydant « Ox 1 » se transforme en sa forme réduite « Red 1 ». Après avoir cédé des électrons un réducteur « Red 2 » se transforme en sa forme oxydée « Ox 2 ». « Ox 1/Red 1 » ou « Ox 2/Red 2 » sont des **couples redox**.

Un couple redox est défini par la demi-équation :

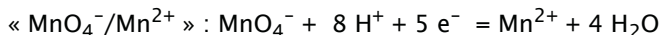


où n est le nombre d'électrons : (i) prélevés par Ox au réducteur d'un autre couple, ou à une électrode, pour se convertir en Red, ou (ii) cédés par Red à l'oxydant d'un autre couple, ou à une électrode, pour se transformer en Ox.

Un certain nombre de couples font intervenir, en solution aqueuse, les ions hydronium (écrits H^+ par simplification) et les molécules d'eau. La demi-équation les caractérisant obéit alors à la formulation générale :



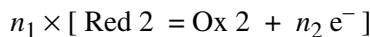
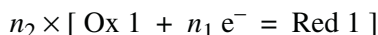
Exemple 9.1



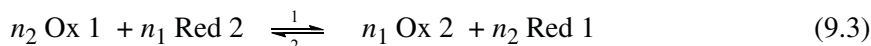
● **Réactions d'oxydoréduction**

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, les électrons sont transférés et non libérés. Le nombre d'électrons cédés par les espèces réductrices est exactement égal au nombre d'électrons captés par les espèces oxydantes.

Cela conduit à multiplier les demi-équations par les coefficients adéquats :



La réaction est alors écrite :



Comme toute réaction, en particulier les réactions acide-base (cf. § 7.4), une réaction redox est quantitative, c'est-à-dire totalement déplacée dans le sens 1, lorsque sa constante d'équilibre *K* est supérieure à 10⁴. Sinon, il s'agit d'un équilibre (cf. équation 9.7).

● **Nombre d'oxydation**

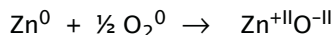
Le **nombre d'oxydation** (n. o.) (ou **degré d'oxydation**) d'un élément dans une combinaison représente la charge qui serait présente sur un atome de cet élément, si les électrons de chaque liaison à cet atome étaient attribués au plus électronégatif des atomes liés.

Le nombre d'oxydation ainsi défini est en quelque sorte un nombre de charge algébrique fictif. On le représente par un nombre algébrique entier, écrit en chiffres romains pour le différencier d'un nombre de charge réel.

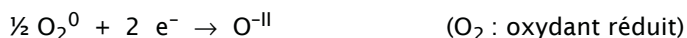
Les règles régissant l'attribution des n. o. sont énoncées par exemple dans le § 7.2 du livre CG/CS.

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, le n. o. de l'élément oxydé augmente, alors que celui de l'élément réduit diminue.

Exemple 9.2. L'oxydation du zinc par le dioxygène s'écrit :



Cette réaction est la somme de :



Dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction plus compliquée, équilibrer par la méthode des n. o. peut s'avérer très utile. Cela consiste à rechercher l'écriture des demi-équations en s'aidant des n. o. d'oxydation, puis à les sommer après multiplication par les coefficients adéquats (voir ci-dessus et exercices de ce chapitre).

9.2 PILES

● Description et définitions

Une **pile** est un générateur électrochimique dont le fonctionnement est associé à la **progression d'une réaction d'oxydoréduction**.

Contrairement aux systèmes étudiés précédemment, il n'y a pas de contact direct entre l'oxydant et le réducteur. La pile comporte deux **électrodes** séparées, l'une est le siège de l'oxydation, l'autre le siège de la réduction ; les électrons sont conduits du réducteur à l'oxydant par un fil métallique extérieur. À l'intérieur de la pile, la conduction du courant est assurée par le déplacement d'ions.

Tant que la réaction progresse ($\Delta_r G < 0$), les électrodes sont à des potentiels différents ce qui permet au générateur de fournir de l'énergie électrique. Lorsque la réaction d'oxydoréduction a atteint son état d'équilibre ($\Delta_r G = 0$), les électrodes sont au même potentiel, la pile est morte.

L'électrode où se produit l'oxydation est appelée **anode**. C'est le pôle négatif de la pile.

L'électrode où se produit la réduction est appelée **cathode**. C'est le pôle positif de la pile. Tant que la pile n'est pas morte, la cathode se trouve à un potentiel E_C supérieur au potentiel E_A de l'anode.



ANODE et CATHODE ne possèdent pas les mêmes signes dans une pile et dans un électrolyseur. Lors d'une **électrolyse**, l'anode (toujours le siège de l'oxydation) est le pôle positif ; la cathode (toujours le siège de la réduction) est le pôle négatif. C'est le générateur externe qui impose la polarité aux électrodes qui lui sont reliées.

L'exercice 9.12 illustre le fonctionnement d'une pile et donne un schéma.

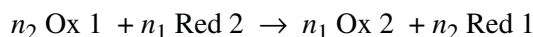
● Fem et fem standard d'une pile

La **force électromotrice (fem)** d'une pile est la valeur maximale de la différence de potentiel entre la cathode et l'anode : $\mathcal{E} = E_C - E_A$, c'est-à-dire la ddp en circuit ouvert (la pile ne débite pas). On a :

$$\Delta_r G = -n F \mathcal{E} \quad (9.4)$$

n est le nombre d'électrons échangés entre le réducteur et l'oxydant, et F la constante de Faraday ($F = 96485 \approx 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Pour la réaction de pile suivante, considérée à 25 °C, et dont le quotient réactionnel est Q :



$$\mathcal{E} = -\Delta_r G / n F \quad \text{soit, en volts :} \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{0,059}{n} \log_{10} Q$$

$$\mathcal{E}^0 = -\Delta_r G^0 / n F \quad \text{est la fem standard de la pile.}$$

Lorsque la pile est morte et que l'équilibre 9.3 est établi ; $Q = K$, constante d'équilibre, liée à \mathcal{E}^0 par :

$$K = 10^{\frac{n\mathcal{E}^0}{0,059}} \quad (9.5)$$

9.3 POTENTIELS INDIVIDUELS D'ÉLECTRODE ET FORMULE DE NERNST

• Électrode standard à hydrogène

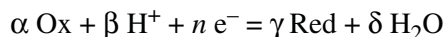
Les valeurs des potentiels individuels d'électrode E_C et E_A , ne peuvent être déduits de la mesure $\mathcal{E} = E_C - E_A$ que si l'on fixe arbitrairement un zéro de potentiel.

L'électrode de référence à laquelle est attribuée le potentiel standard de zéro est l'**électrode standard à hydrogène (ESH)**, basée sur le couple : H^+ (aq)/ H_2 (g).

$$E^0(\text{ESH}) = 0 \text{ V} \quad \text{ou} \quad E^0(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$$

• Potentiels de Nernst

Le potentiel d'électrode d'un couple redox caractérisé par l'équation générale 9.2 :



s'exprime en fonction de l'activité des espèces en solution par la **formule de Nernst**, qui s'écrit à 25 °C :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha \times a_{\text{H}^+}^\beta}{a_{\text{Red}}^\gamma} \quad (9.6.a)$$

soit :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{0,059 \times \beta}{n} \text{pH} + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\gamma} \quad (9.6.b)$$

$E_{\text{Ox/Red}}^0$ est le potentiel standard du couple Ox/Red considéré (à pH = 0),

$E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{0,059 \times \beta}{n} \text{pH}$ est son **potentiel standard apparent**, dont la valeur dépend du pH du milieu.

9.4. Prédiction des réactions d'oxydo-réduction

Les formules 9.6.a et b se simplifient pour un couple caractérisé par la demi-équation 9.1. Dans des conditions où les coefficients d'activité sont presque égaux :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (9.6.c)$$

Dans les formules ci-dessus les potentiels sont en volts.

Des exemples de calcul de potentiels de Nernst sont donnés dans le § 8.4 du livre CG/CS.

9.4 PRÉVISION DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

● Échelle des potentiels d'électrode standards

Les couples sont classés en fonction de leur potentiel d'électrode standard $E_{\text{Ox/red}}^0$ comme schématisé sur la figure 9.1.

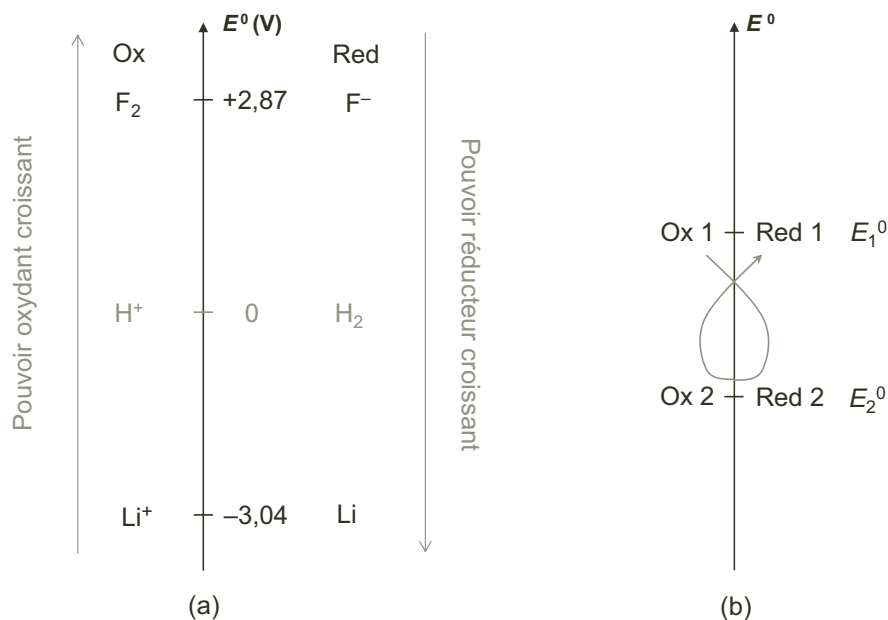


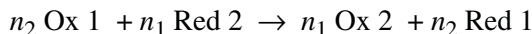
Figure 9.1

(a) Principe de l'échelle des potentiels d'électrode standards. (b) Règle du gamma.

L'annexe 2 constitue une table des potentiels standards d'électrode. Pour les couples situés dans le haut de l'échelle, la forme Ox est un oxydant fort, et la forme Red, un réducteur faible. En bas de l'échelle, ces propriétés sont inversées.

● Réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement favorables

La réaction :



est thermodynamiquement favorable si :

$$E_1(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) > E_2(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$$

Pour établir une prévision à caractère général, on estime que la réaction est probable si $E_1^0 > E_2^0$ et qu'elle se déroule alors selon la **règle du gamma** (figure 9.1.b).



Une réaction thermodynamiquement favorable ($\Delta_r G < 0$) peut ne pas être observée pour des raisons cinétiques. La condition : $E_1(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) > E_2(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ est nécessaire, mais non suffisante, au déroulement d'un processus redox.

● Constante d'équilibre d'une réaction redox

Pour prévoir le caractère quantitatif ou non d'une réaction redox, la constante d'équilibre peut être calculée en remplaçant \mathcal{E}^0 dans l'équation 9.5 par : $E_1^0 - E_2^0$.

$$K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \quad (9.7)$$

9.5 POTENTIOMÉTRIE

La **potentiométrie** est une application de l'oxydoréduction à l'analyse. Elle consiste à mesurer, à courant nul, la fem d'une pile constituée d'une électrode indicatrice et d'une électrode de référence.

Le potentiel de l'**électrode indicatrice** est relié par la loi de Nernst à la concentration d'espèces à doser en solution.

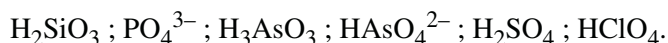
L'électrode de référence est constituée pour conserver un potentiel constant dans le milieu étudié. La plus utilisée est l'**électrode au calomel saturée (ECS)** dont la description est donnée dans l'exercice 8.5 p. 225 du livre CG/CS.

La **pH-métrie** est une technique potentiométrique où l'électrode indicatrice est une électrode de verre sensible aux ions H_3O^+ , et l'électrode de référence une ECS. Les deux électrodes sont souvent commercialisées sous forme d'un dispositif unique, appelé « électrode à pH ».

ÉNONCÉS DES EXERCICES

9.1* Nombres d'oxydation et demi-équations redox

a) Préciser les nombres d'oxydation des éléments constitutifs des composés suivants :



- b) Même question pour : ClO_4^- ; ClO_3^- ; ClO_2^- ; ClO^- ; Cl_2 ; Cl^- . Écrire la demi-équation caractéristique du couple $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$ en milieu acide et en milieu basique.
- c) Même question pour H_5IO_6 ; HIO_3 ; HOI ; I_2 ; I^- ; ICl_3 ; ICl_2^- . Écrire les demi-équations caractéristiques des couples $\text{H}_5\text{IO}_6/\text{IO}_3^-$; IO_3^-/I_2 ; HOI/I^- , en milieu acide.

9.2* Écrire et équilibrer des réactions redox en solution aqueuse

- a) Les solutions de permanganate de potassium sont instables. Une solution préparée à l'avance doit être étalonnée avant usage. Écrire la réaction d'étalonnage au moyen d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, en présence d'acide sulfurique.

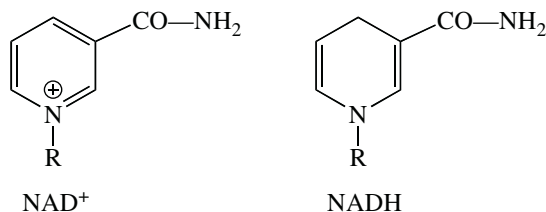
Donnée. Couples mis en jeu : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{CO}_2$ (g).

- b) L'acide nitrique dilué réagit sur le sulfure d'hydrogène H_2S . Il se dégage du monoxyde d'azote NO et il précipite du soufre solide. Écrire la réaction.

Donnée. Couples mis en jeu : NO_3^-/NO (g) ; S (s)/ H_2S .

- c) Le nicotinamide dinucléotide NADH est oxydé par le dioxygène en NAD^+ ; il se forme H_2O_2 . Écrire la réaction.

Donnée. Couples mis en jeu : NAD^+/NADH ; O_2 (g)/ H_2O_2 .



9.3* Élimination du chrome (VI) des effluents industriels

Le chrome (VI) est toxique et nocif pour l'environnement. La déchromatation des effluents industriels consiste à réduire Cr (VI) en Cr (III) par l'hydrogénosulfite de sodium à $\text{pH} = 2$. Les ions hydrogénosulfite sont alors oxydés en ions sulfate. Cr (III) est ensuite précipité sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (s) par ajout de lait de chaux.

Écrire les réactions de réduction de l'ion bichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) et de l'ion hydrogénochromate (HCrO_4^-) en ions Cr^{3+} par les ions hydrogénosulfite en milieu acide. Détailler les demi-équations redox. Puis formuler la réaction de précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

9.4** Réactions redox par voie sèche et métallurgie

La première fonction de la métallurgie est d'extraire les métaux de leurs minerais (sulfures, oxydes, etc.) et de les faire passer d'une forme oxydée stable à la forme réduite « métal libre ». Les réactions redox mises en jeu se déroulent à haute température et par voie sèche. Pour plusieurs métaux de transition comme le fer ou le zinc, les sulfures sont oxydés par O_2 (grillage) et/ou les oxydes sont réduits, le plus souvent, par CO ou C .

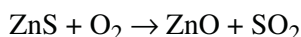
Chapitre 9 • Oxydoréduction

Les réactions redox par voie sèche sont équilibrées plus facilement par la méthode usuelle que par la méthode des nombres d'oxydation. En revanche, il est instructif d'utiliser *a posteriori* les n.o. pour bien mettre en évidence les processus d'oxydoréduction.

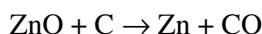
Pour cette raison, équilibrer, parmi les réactions suivantes, celles qui ne le sont pas ; puis, préciser pour toutes les réactions le processus d'oxydation et celui de réduction.

a) *Production du zinc par voie thermique.*

(i) Grillage (oxydation) de la blende ZnS à plus de 1000 °C :

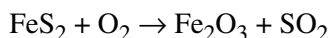


(ii) Réduction de ZnO par le carbone entre 1300 et 1500 °C :

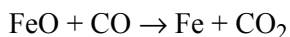
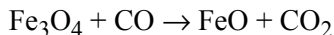
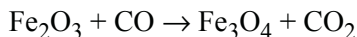


b) *Production du fer dans un haut-fourneau (où il s'allie à C pour donner la fonte).*

(i) Grillage (oxydation) de la pyrite FeS₂ où le soufre est sous forme du dimère S₂²⁻ :



(ii) Réactions successives de réduction de Fe₂O₃ observées aux températures croissant de ≈ 600 à ≈ 1000 °C en descendant dans le haut-fourneau :



La magnétite Fe₃O₄ sera considérée comme (Fe₂O₃, FeO).

9.5** Degrés d'oxydation du fer et des métaux de la série 3d

L'ion tétraoxoferrate(VI) [FeO₄]²⁻ est couramment appelé ion ferrate et écrit FeO₄²⁻, similaire en cela à l'ion chromate CrO₄²⁻. C'est un oxydant puissant {E⁰(FeO₄²⁻/Fe³⁺) = 2,2 V}.

a) Écrire la demi-équation caractéristique du couple FeO₄²⁻/Fe³⁺.

b) Le fer est un métal de transition de la série 3d (c'est-à-dire un métal de la 4^e période à la sous-couche 3d incomplète). Le degré d'oxydation +VI qu'il adopte dans FeO₄²⁻ est la valeur maximale observée de son n.o. Son numéro atomique est Z = 26. Dans la classification périodique, Fe est précédé de Sc, Ti, V, Cr et Mn, dont les numéros atomiques vont de 21 à 25, et dont les valeurs maximales des degrés d'oxydation sont respectivement : +III ; +IV ; +V ; +VI et +VII.

Après avoir recherché la configuration électronique des éléments allant de Sc à Fe inclus, montrer que le fer se distingue des éléments qui le précède quant à la relation entre sa structure électronique et son degré d'oxydation maximal.

c) La configuration électronique de Fe permet-elle de justifier les deux principaux degrés d'oxydation de cet élément : +II et +III ?

9.6* Quelle est la réaction de réduction du dioxyde de sélénium ?

Contrairement à SO_2 qui est un réducteur, SeO_2 est un oxydant doux, qui peut oxyder les ions Cr^{2+} en ions Cr^{3+} . Formuler l'équation d'oxydoréduction correspondante, sachant que 7,69 mL d'une solution de SeO_2 à $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ réagit exactement avec 12,3 mL d'une solution de sulfate de chrome (II) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

9.7** Demande chimique en oxygène (DCO)

La **demande chimique en oxygène (DCO)** est un paramètre essentiel du contrôle des eaux usées dont il permet d'évaluer la charge polluante. La DCO s'exprime par la masse de dioxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un litre d'eau. Son unité est mg.L^{-1} .

- Calculer la DCO d'une eau qui contient $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- Les appareils commerciaux utilisent une méthode conforme aux normes européennes et internationales, selon laquelle les matières oxydables sont oxydées par chauffage à reflux avec du dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en excès, en milieu H_2SO_4 très concentré (**mélange sulfochromique**). La diminution Δc de la concentration des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ après oxydation des polluants est déterminée par une méthode spectrophotométrique, ou par un dosage en retour.

La DCO calculée à la question a) est maintenant mesurée à l'aide d'un appareil commercial. Écrire la réaction d'oxydation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Donner la formule reliant la DCO à la diminution Δc de concentration du dichromate dans le cas de l'acide oxalique.

9.8** Acide tellurique et dioxyde de tellure : de l'oxydoréduction aux nanoparticules

L'acide tellurique H_6TeO_6 est très différent de ses homologues l'acide sulfurique H_2SO_4 et l'acide sélénique H_2SeO_4 . En phase solide, il présente des molécules octaédriques $\text{Te}(\text{OH})_6$. C'est un oxydant assez fort à froid, et un diacide faible. On peut le préparer en faisant agir des oxydants puissants sur Te ou sur le dioxyde de tellure TeO_2 .

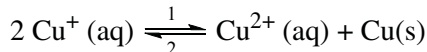
- Quel est le degré d'oxydation de Te dans ce composé ? Comment interpréter l'existence des octaèdres $\text{Te}(\text{OH})_6$?
- Considérons le cas où H_6TeO_6 est préparé en oxydant TeO_2 (s) par le permanganate de potassium à $\text{pH} = 0$. Écrire la réaction et en calculer la constante d'équilibre.
- L'oxydation de 1 kg de TeO_2 (s) a fourni 125 g de H_6TeO_6 . Calculer le rendement de cette synthèse. Est-elle satisfaisante ?
- Le dioxyde de tellure amorphe a des propriétés optiques intéressantes, en particulier un indice de réfraction élevé ($\approx 2,2$), ce qui a conduit à en faire des verres. Des nanoparticules en ont été obtenues par pulvérisation d'une solution aqueuse d'acide tellurique dans un four, en présence d'air, à $800 \text{ }^\circ\text{C}$. À cette température, H_6TeO_6 est pyrolysé. La vapeur d'eau est

éliminée, et les nanoparticules de TeO_2 (s) recueillies à la sortie du réacteur.¹ Écrire le bilan de la pyrolyse à 25 °C. Montrer qu'il s'agit d'une oxydoréduction et préciser le rôle de l'air dans le four.

Données : À pH = 0 : $E^0(\text{H}_6\text{TeO}_6/\text{TeO}_2 \text{ (s)}) = 1,02 \text{ V}$; $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$.
 $M(\text{H}_6\text{TeO}_6) = 229,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{TeO}_2) = 159,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

9.9*** Cu (0), Cu (I) et Cu (II) : acido-basicité, oxydoréduction, précipitation et complexation.

- a) La cuprite est l'oxyde de cuivre (I) Cu_2O (s) rouge. Elle se dissout dans les solutions aqueuses diluées d'acide sulfurique. Cette réaction étant une réaction acide-base, montrer que l'ion oxyde O^{2-} est une dibase, puis formuler la réaction en supposant qu'elle conduit à la dissolution du cuivre sous forme Cu^+ (aq) (écrire H_2SO_4 en milieu dilué sous forme : $2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$).
- b) Lors de cette dissolution, on observe en réalité la formation de sulfate de cuivre (II) et de cuivre solide. Cela traduit l'instabilité de l'ion Cu (I) en solution aqueuse selon :



Comment appelle-t-on la réaction se produisant dans le sens 1 ? En calculer l'enthalpie libre standard et donner la valeur de la constante d'équilibre ($F \approx 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

- c) Dans un flacon contenant un litre d'une solution de sulfate de cuivre (II) à la concentration $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on introduit de la tournure de cuivre. L'ensemble est maintenu à 25 °C et à l'abri de l'air. Quelle est la concentration des ions Cu^+ en solution ?
- d) À la solution précédente, on ajoute du chlorure de sodium à la concentration de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Un précipité blanc de CuCl apparaît lentement. Montrer que cela était prévisible. Quand le système a atteint son état d'équilibre, quelles sont : la concentration des ions Cu^{2+} en solution, et la masse de précipité obtenu ? (L'ajout de NaCl est supposé se faire sans variation de volume).
- e) Si l'oxyde Cu_2O est dissous dans l'acide chlorhydrique à $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, il ne se forme pas d'ions Cu^{2+} en solution mais les ions solubles $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_3]^{2-}$, $[\text{CuCl}_4]^{3-}$. Par ajout massif d'eau, CuCl (s) précipite. Interpréter qualitativement cette observation.

- f) La **liqueur de Fehling** est un réactif de la fonction aldéhyde : $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$. Elle sert à identifier le glucose. Elle contient un complexe tartrique de l'ion Cu^{2+} en milieu alcalin (NaOH). La réaction caractéristique est une oxydation du groupe aldéhyde en groupe carboxylate ($\text{R}-\text{COO}^-$), avec précipitation de l'oxyde rouge Cu_2O . Formuler les demi-équations redox mises en jeu et donner la réaction d'oxydoréduction correspondante.

1. H. Zhang et M. T. Swihart, *Chem. Mater.* 2007, 19, 1290.

Données : $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,512 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,168 \text{ V}$; $F \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$;
 $M(\text{CuCl}) = 99 \text{ g.mol}^{-1}$; à la force ionique de l'exercice ($\approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) : $pK_s(\text{CuCl}) = 6,5$.

9.10* Potentiels et prévision de réactions redox

Une solution S est préparée par mélange volume à volume d'une solution de sulfate de fer (III) à 1 mol.L^{-1} et d'une solution de chlorure de fer (II) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, toutes deux préparées dans l'acide sulfurique à $\text{pH} = 1$ pour éviter la précipitation des hydroxydes de fer.

- Calculer le potentiel, à la température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, d'une lame de platine immergée dans la solution S. Ne pas tenir compte des coefficients d'activité.
- Le dioxygène est un oxydant. En solution aqueuse acide, la demi-équation est :



Les ions H^+ sont également des oxydants :



Après désaération, la solution S est-elle stable ? Même question si S n'est pas désaérée. Justifier les réponses et écrire si nécessaire la ou les réactions observée(s).

Donnée : En milieu sulfurique : $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}$.

9.11** Potentiel d'électrode d'un couple redox et complexation

Une demi-pile est constituée d'une électrode de cuivre immergée dans 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre à $8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Quel est le potentiel de cette électrode à $25 \text{ }^\circ\text{C}$?
- On ajoute $0,05 \text{ mol}$ de NH_3 à la solution ci-dessus ; il se forme $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. De combien varie le potentiel de l'électrode ?

Données : $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; pour $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $\log \beta_4 = 12,59$.

9.12* Fonctionnement d'une pile

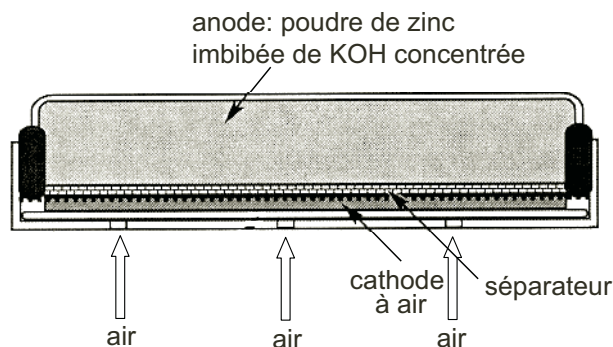
- Calculer le degré d'oxydation du vanadium dans les ions dioxovanadium VO_2^+ et oxovanadium VO^{2+} .
- On constitue une pile dont les compartiments sont :
 - une lame de platine immergée dans une solution acide ($[\text{H}^+] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) où $[\text{VO}_2^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{VO}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; les anions sont des sulfates ;
 - une lame de zinc immergée dans une solution de sulfate de zinc à la concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer les potentiels des électrodes, préciser la réaction de pile, la polarité des électrodes, leur nature (anode ou cathode) ; faire un schéma de la pile, et en calculer la fem à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Données : $E^0(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) = 1,00 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; assimiler activité et concentration molaire.

9.13* Une pile commerciale : la pile zinc-air

La pile zinc-air est une pile bouton. Elle est, sur le principe, constituée d'un compartiment anodique contenant de la poudre de zinc imbibée de potasse concentrée, éventuellement gélifiée, et d'un compartiment cathodique où le dioxygène, qui pénètre avec le flux d'air par des orifices adéquats, est réduit sur une cathode de carbone contenant un catalyseur de réduction.



a) Donner les demi-réactions des couples redox et la réaction de pile. Calculer ensuite la fem standard \mathcal{E}^0 de cette pile.

b) Selon la technologie de leur réalisation, les piles zinc-air ont une fem nominale : \mathcal{E} comprise entre 1,42 et 1,52 V. Comment interprétez-vous la différence entre \mathcal{E} et \mathcal{E}^0 ?

Données : En milieu basique concentré : $E^0(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}) = -1,199 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,401 \text{ V}$.

9.14** Électrolyse en solution aqueuse et surtension

Une solution de chlorure de nickel (II) est électrolysée à $\text{pH} = 0$ avec des électrodes de graphite. La différence de potentiel entre les deux électrodes est 1,8 V.

a) Quelle est le signe de l'enthalpie libre d'une réaction d'électrolyse ?

b) Dans le cas de la solution étudiée ci-dessus, écrire les quatre demi-équations d'oxydoréduction dont les électrodes peuvent être, *a priori*, le siège.

c) En réalité, il se produit un dégagement de dichlore à l'une des électrodes et un dépôt de nickel à l'autre. Interpréter cette observation et donner le bilan de l'électrolyse.

Données : À $\text{pH} = 0$; $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,26 \text{ V}$; $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$.

DU MAL À DÉMARRER ?

- 9.1 Revoir l'attribution des n. o.
- 9.2 Toujours commencer par l'écriture des demi-équations.
- 9.3 Idem.
- 9.4 Équilibrer de la façon habituelle, puis rechercher avec les n. o. les éléments oxydés et réduits pour mettre en évidence le transfert d'électrons.
- 9.5 Faire le rapprochement entre la définition du n. o. et la configuration électronique.
- 9.6 Formuler la demi-équation de réduction de SeO_2 avec m électrons captés ; m est l'inconnue à déterminer.
- 9.7 Écrire l'oxydation de l'acide oxalique par O_2 , puis raisonner avec la stœchiométrie de la réaction.
- 9.8 b) La constante d'équilibre est donnée par la formule 9.7.
- 9.9 Cet exercice nécessite une bonne assimilation des phénomènes, acido-basiques, redox, de précipitation et de complexation.
- 9.10 Utiliser la loi de Nernst puis élaborer un schéma analogue à celui de la figure 9.1.
- 9.11 Formule de Nernst, puis se reporter si nécessaire à l'exercice 8.2.
- 9.12 Formule de Nernst, puis revoir le cours sur les piles.
- 9.13 Se rappeler la relation entre f_{em} standard et potentiels standards des couples en jeu.
- 9.14 Revoir la différence entre piles et électrolyses.

Corrigés des exercices

9.1* Nombres d'oxydation et demi-équations redox

Remarque préliminaire.

Pour tous les composés, l'hydrogène est H(+I) et l'oxygène O(-II). Les tableaux ci-dessous ne comportent donc que les éléments autres que H et O, avec leur n. o.

Méthode pour rechercher la demi-équation d'un couple redox.

- Écrire *a priori* la forme Ox à gauche et la forme Red à droite.
- Calculer la différence entre les nombres d'oxydation de l'élément sous sa forme Ox et sous sa forme Red ; cela représente le nombre d' e^- captés par atome de cet élément, à placer à gauche en multipliant, si nécessaire, par le nombre d'atomes de l'élément concerné.

Chapitre 9 • Oxydoréduction

- En milieu acide, ajouter dans le membre de droite des molécules H₂O permettant d'équilibrer les atomes d'oxygène du membre de gauche. Puis équilibrer les atomes d'hydrogène par des ions H⁺ placés à gauche.
- En milieu basique, ce sont les ions OH⁻ qui permettent d'équilibrer les atomes d'oxygène, puis les molécules H₂O, les atomes d'hydrogène.
- Les charges doivent être équilibrées ; le contrôler en dernier lieu.

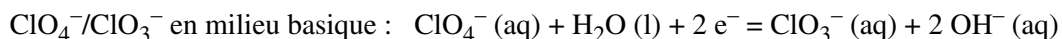
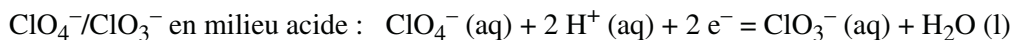
a)

H ₂ SiO ₃	PO ₄ ³⁻	H ₃ AsO ₃	HAsO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₄	HClO ₄
Si(+IV)	P(+V)	As(+III)	As(+V)	S(+VI)	Cl(+VII)

b)

ClO ₄ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₂ ⁻	ClO ⁻	Cl ₂	Cl ⁻
Cl(+VII)	Cl(+V)	Cl(+III)	Cl(+I)	Cl(0)	Cl(-I)

Remarque : le n. o. du chlore, élément qui a $\sigma = 7$ électrons sur sa couche externe, peut prendre les valeurs comprises entre $\sigma - 8 = -1$ et $\sigma = 7$ (cf. livre CG/CS p. 190).

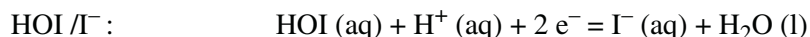
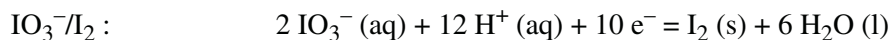
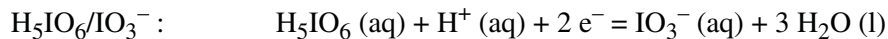


c)

H ₅ IO ₆	HIO ₃ ⁻	HOI ⁻	I ₂	I ⁻	ICl ₃	ICl ₂ ⁻
I(+VII)	I(+V)	I(+I)	I(0)	I(-I)	I(+III) Cl(-I)	I(+I) Cl(-I)

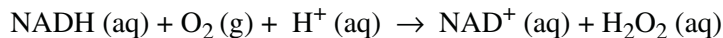
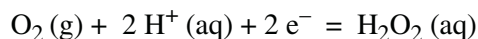
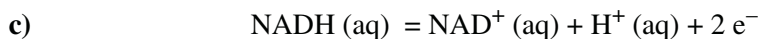
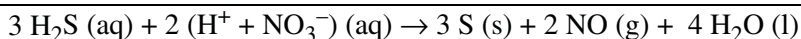
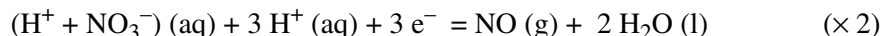
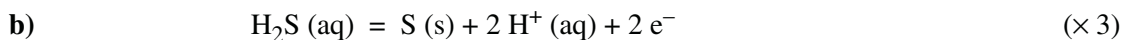
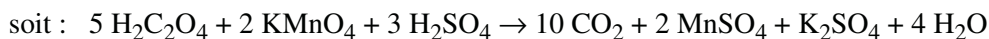
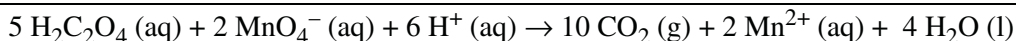
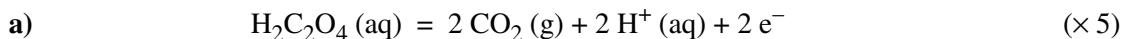
Pour les deux dernières colonnes. I et Cl appartiennent tous deux au groupe 17 de la classification périodique (halogènes). ICl₃ est un composé interhalogéné, et ICl₂⁻ un ion polyhalogénure. Pour déterminer les n. o. de chacun des éléments, on attribue n. o. = -I au plus électronégatif des deux halogènes (ici Cl) puis on calcule l'autre n. o.

En milieu acide :



Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.1

- La méthode pour déterminer les n. o.
- La méthode pour écrire la demi-équation caractérisant un couple redox.

9.2* Écrire et équilibrer des réactions redox en solution aqueuse**Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.2**

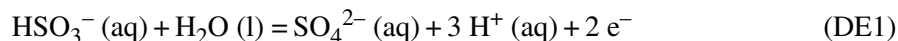
- La méthode d'équilibrage des réactions redox à partir des demi-équations des couples en jeu.

9.3* Élimination du chrome (VI) des effluents industriels

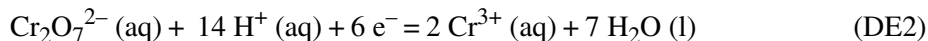
L'hydrogénosulfite de sodium est NaHSO_3 , et l'agent réducteur est l'ion HSO_3^- .

Demi-équations (symbolisées par DE).

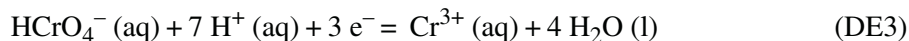
- Oxydation de S (+IV) dans HSO_3^- , à S (+VI) dans SO_4^{2-} :



- Réduction de Cr (+VI) dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à Cr^{3+} :

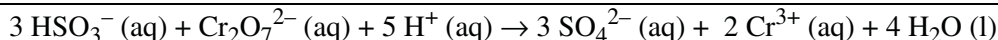


- Réduction de Cr (+VI) dans HCrO_4^- à Cr^{3+} :

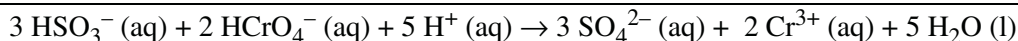


Réactions d'oxydoréduction.

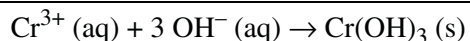
- Réduction de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ par HSO_3^- (DE1 \times 3 + DE2) :



- Réduction de HCrO_4^- par HSO_3^- (DE1 \times 3 + DE3 \times 2) :



Précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.



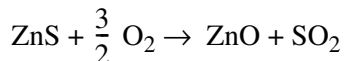
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.3

- Le traitement des rejets industriels doit éliminer les espèces toxiques et indésirables et ne libérer que des espèces non nuisibles. On constate que la déchromatation fournit en sortie une solution aqueuse de l'inoffensif Na_2SO_4 .

9.4** Réactions redox par voie sèche et métallurgie

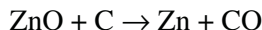
a) Production du zinc par voie thermique.

- (i) Grillage (oxydation) de la blende ZnS (S sous forme d'ions sulfure S^{2-}) :



Élément oxydé	S	$\text{S}^{-\text{II}} \rightarrow \text{S}^{+\text{IV}} + 6 \text{e}^-$
Élément réduit	O	$3/2 \text{O}_2^0 + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{O}^{-\text{II}}$

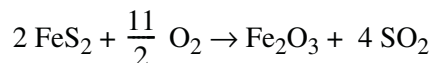
- (ii) Réduction de ZnO par le carbone :



Élément oxydé	C	$\text{C}^0 \rightarrow \text{C}^{+\text{II}} + 2 \text{e}^-$
Élément réduit	Zn	$\text{Zn}^{+\text{II}} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

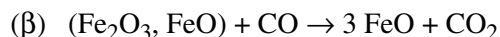
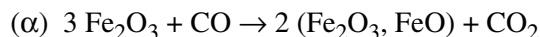
b) Production du fer dans un haut-fourneau (où il s'allie à C pour donner la fonte).

- (i) Grillage (oxydation) de la pyrite FeS_2 (S sous forme de S_2^{2-}) :



<i>Éléments oxydés</i>	S	$4 S^{-I} \rightarrow 4 S^{+IV} + 20 e^{-}$
	Fe	$2 Fe^{+II} \rightarrow 2 Fe^{+III} + 2 e^{-}$
<i>Élément réduit</i>	O	$11/2 O_2^0 + 22 e^{-} \rightarrow 11 O^{-II}$

(ii) Réactions de réduction de Fe_2O_3 dans un haut-fourneau :



<i>Élément oxydé</i>	C	$C^{+II} \rightarrow C^{+IV} + 2 e^{-}$
<i>Élément réduit</i>	Fe	$(\alpha) 2 Fe^{+III} + 2 e^{-} \rightarrow 2 Fe^{+II}$
		$(\beta) 2 Fe^{+III} + 2 e^{-} \rightarrow 2 Fe^{+II}$
		$(\gamma) Fe^{+II} + 2 e^{-} \rightarrow Fe$

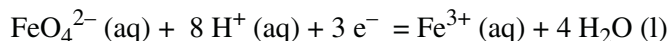
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.4

- La mise en évidence du transfert d'électrons dans les oxydoréductions par voie sèche.

9.5** Degrés d'oxydation du fer et des métaux de la série 3d

a) Au sein de FeO_4^{2-} , Fe est au degré d'oxydation : +VI.

La demi-équation caractérisant le couple FeO_4^{2-}/Fe^{3+} est :



b)

<i>Élément</i>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
<i>Z</i>	21	22	23	24	25	26
<i>Configuration électronique</i>	$[Ar]3d^1 4s^2$	$[Ar]3d^2 4s^2$	$[Ar]3d^3 4s^2$	$[Ar]3d^5 4s^1$	$[Ar]3d^5 4s^2$	$[Ar]3d^6 4s^2$
<i>n. o. maximal</i>	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VI

Les métaux sont des éléments d'électronégativité plus faible que les non métaux. Leurs n.o. sont positifs. Les n.o. les plus élevés que les cinq premiers métaux de la série 3d peuvent présenter

correspondent à la perte des électrons externes (3d et 4s). S'il en était de même pour le fer, son degré d'oxydation maximal serait +VIII, alors que c'est +VI.

Remarque. De la même façon, les éléments placés à droite du fer : Co, Ni et Cu ne présentent jamais le degré d'oxydation maximal que leur configuration électronique pourrait laisser attendre. Par ailleurs, le chrome, le manganèse et le fer se distinguent des autres métaux 3d par le caractère très oxydant, et donc très réactif, de leur forme la plus oxydée : les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (comportant Cr^{VI}), permanganate MnO_4^- (comportant Mn^{VII}) et ferrate FeO_4^{2-} (comportant Fe^{VI}) sont des oxydants forts. Cela traduit le peu de stabilité des degrés d'oxydation les plus élevés de Cr, Mn et Fe.

- c) Fe^{II} correspond à la perte des électrons 4s ; Fe^{III} correspond à la perte des électrons 4s et d'un électron d, conférant à Fe^{3+} une configuration électronique externe en $3d^5$. Rappelons la stabilité des configurations en $(n-1)d^5$ (cf. exercice 1.9).

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.5

- Le degré d'oxydation est, en général, en relation avec la configuration électronique.
- Le degré d'oxydation maximal des éléments situés à gauche du bloc d correspond à la perte de tous leurs électrons externes. Mais il n'en est pas de même pour les éléments situés à droite du bloc d.
- Quand la forme Ox d'un couple est très oxydante, cela signifie que le degré d'oxydation correspondant de l'élément concerné est instable. Cela est transposable aux réducteurs puissants.

9.6* Quelle est la réaction de réduction du dioxyde de sélénium ?

Pour formuler la réaction, il faut trouver sous quelle forme réduite SeO_2 se transforme.

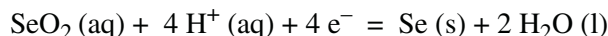
Les indices dont nous disposons, sont :

- Cr^{2+} est le réducteur ; il est oxydé en Cr^{3+} : $\text{Cr}^{2+} = \text{Cr}^{3+} + e^-$
- SeO_2 (soit Se^{IV}) est l'oxydant : $\text{Se}^{\text{IV}} + m e^- = \text{Se}^{\text{IV}-m}$

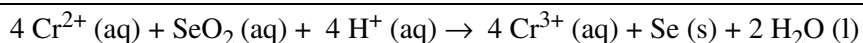


Dans les proportions stœchiométriques : $\frac{n_{\text{Cr}^{2+}}}{n_{\text{SeO}_2}} = m \quad \Rightarrow \quad m = \frac{12,3 \cdot 10^{-3} \times 0,1}{7,69 \cdot 10^{-3} \times 0,04} \approx 4$

Par conséquent, la forme réduite de SeO_2 est Se^0 , c'est-à-dire le sélénium Se solide. D'où la demi-équation :



La réaction est :

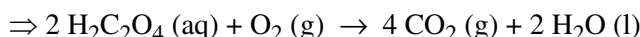
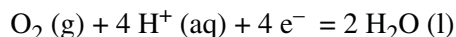
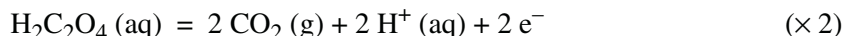


Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.6

- Le raisonnement inductif qui permet de remonter de résultats expérimentaux à l'équation de la réaction redox.

9.7 Demande chimique en oxygène (DCO)**

a) *Oxydation de l'acide oxalique par O₂.*



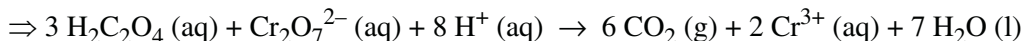
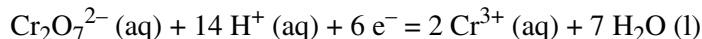
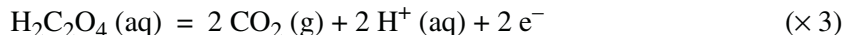
La quantité de matière de O₂ nécessaire à l'oxydation totale de H₂C₂O₄ par litre de solution est la moitié de celle de H₂C₂O₄ oxydé, soit : $c_0/2$, si c_0 désigne la concentration de H₂C₂O₄ dans l'eau.

Sachant que $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$: $\text{DCO} (\text{mg.L}^{-1}) = (c_0/2) \times 32.10^3$

Application numérique : $c_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{DCO} = (0,05/2) \times 32.10^3 \quad \text{soit : } \boxed{\text{DCO} = 800 \text{ mg. L}^{-1}}$$

b) *Oxydation de l'acide oxalique par les ions Cr₂O₇²⁻.*



La quantité de matière de Cr₂O₇²⁻ nécessaire à l'oxydation totale de H₂C₂O₄ par litre de solution est le tiers de celle de H₂C₂O₄ oxydé, soit $c_0/3$. Cela représente la diminution Δc (en valeur absolue) de la concentration c de Cr₂O₇²⁻.

$$\Delta c = c_0/3 \Rightarrow c_0 = 3 \times \Delta c$$

En reportant dans l'expression de la DCO ci-dessus, on obtient :

$$\text{DCO} (\text{mg.L}^{-1}) = \frac{3 \times \Delta c}{2} \times 32.10^3$$

$$\text{soit : } \boxed{\text{DCO} (\text{mg.L}^{-1}) = 48000 \Delta c} \quad \text{avec } \Delta c \text{ en mol.L}^{-1}$$

Remarque 1. La nécessité d'oxyder les matières contenues dans l'eau de la façon la plus efficace possible conduit à utiliser à chaud le mélange sulfochromique, oxydant très puissant, dans les éprouvettes étanches d'un appareil commercial. En revanche, ce mélange, qui contient du Cr (+VI) (cf. exercice 9.3), est maintenant interdit dans les laboratoires, où il servait pour le nettoyage de la verrerie.

Remarque 2. La mesure de la DCO est en général complétée par celle de la DBO, demande biologique en oxygène : quantité de O₂ nécessaire à l'oxydation des matières organiques par les micro-organismes aérobies contenus dans l'eau, pendant un temps déterminé (en général cinq jours).

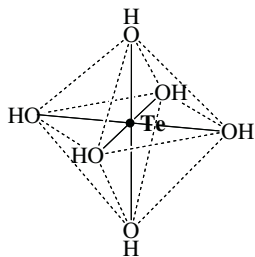
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.7

- La signification de la DCO et son importance en chimie de l'environnement.

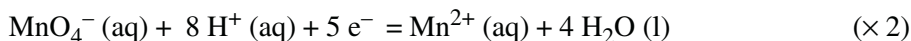
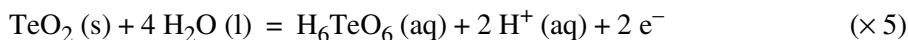
9.8 Acide tellurique et dioxyde de tellure : de l'oxydoréduction aux nanoparticules**

a) H₆TeO₆ comporte H(+I), O(-II) et Te (+VI).

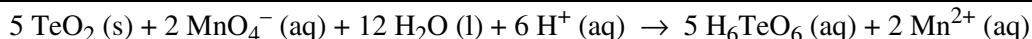
Les octaèdres Te(OH)₆ correspondent à des complexes hexahydroxotellure(VI) :



b) *Demi-équations redox.*



Réaction d'oxydoréduction (synthèse de H₆TeO₆).



Oxydant : MnO₄⁻ ; E₁⁰ (MnO₄⁻/Mn²⁺) = 1,51 V

Réducteur : TeO₂ ; E₂⁰ (H₆TeO₆/TeO₂) = 1,02 V

Nombre d'e⁻ échangés compte tenu de la stœchiométrie de réaction bilan : n = 10.

Constante d'équilibre de cette réaction (relation 9.7) :

$$K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} = 10^{\frac{10 \times (1,51 - 1,02)}{0,059}} \quad \text{soit : } \boxed{K = 10^{83}}$$

La réaction est quantitative.

c) L'oxydation de 1 kg de TeO₂ (s) fournit 125 g de H₆TeO₆. Les masses molaires sont :

$$M(\text{TeO}_2) = 159,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M(\text{H}_6\text{TeO}_6) = 229,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction de synthèse est quantitative. Par conséquent, si le rendement était 100 %, on obtiendrait H_6TeO_6 dans les proportions stœchiométriques, c'est-à-dire en quantité égale à celle

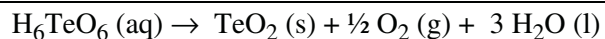
de TeO_2 oxydé, soit : $\frac{1000}{159,6}$ mol. Or, il s'est formé : $\frac{125}{229,6}$ mol.

Le rendement de la synthèse vaut donc :

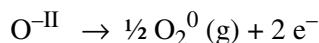
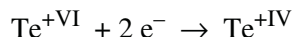
$$\text{Rdt} = \frac{125/229,6}{1000/159,6} \times 100 \quad \text{soit : } \boxed{\text{Rdt} = 8,7 \%}$$

Le rendement de cette synthèse est très médiocre, ce procédé n'est pas vraiment intéressant.

d) L'acide tellurique est pyrolysé à 800 °C. Le bilan (à 25 °C) de la pyrolyse est :



Lors de cette réaction à 800 °C, l'atome $\text{Te}^{+\text{VI}}$ est réduit en $\text{Te}^{+\text{IV}}$, et l'un des atomes d'oxygène $\text{O}^{-\text{II}}$ de H_6TeO_6 est oxydé :



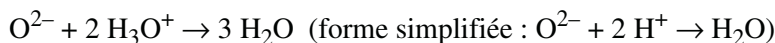
La présence d'air, et donc de O_2 en excès, permet d'obtenir TeO_2 et non Te. Si la réduction de $\text{Te}^{+\text{VI}}$ va jusqu'à Te^0 , O_2 oxyde Te en TeO_2 . La pyrolyse est donc contrôlée par la température et le débit d'air de façon à stabiliser l'obtention du degré d'oxydation intermédiaire +IV du tellure.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.8

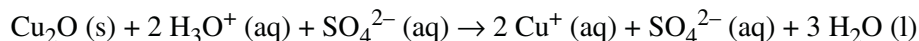
- Le calcul de la constante d'équilibre d'une réaction redox.
- Le fait qu'une réaction de synthèse soit quantitative est une condition nécessaire pour atteindre un rendement de 100 %, mais pas une condition suffisante.
- Une pyrolyse (ou décomposition par la chaleur) est une oxydoréduction.

9.9*** Cu (0), Cu (I) et Cu (II) : acido-basicité, oxydoréduction, précipitation et complexation.

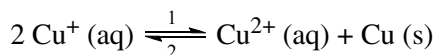
a) L'ion O^{2-} est une dibase car il peut capter deux protons :



Réaction avec l'acide sulfurique :

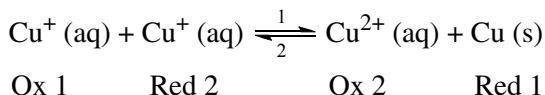


b) En réalité, les ions Cu^+ (aq) sont en quantité infime, car il se produit :



Chapitre 9 • Oxydoréduction

La réaction dans le sens 1, selon laquelle 2Cu^{+I} se transforment en Cu^0 et Cu^{+II} , s'appelle une **dismutation**. Elle traduit l'instabilité du degré d'oxydation intermédiaire +I du cuivre, et l'évolution vers les degrés extrêmes 0 et +II. Cu^+ est, pour l'oxydoréduction, l'équivalent d'un amphotère. Plus précisément :



Couple 1 : $\text{Cu}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Cu} (\text{s})$ $E_1^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,512 \text{ V}$

Couple 2 : $\text{Cu}^+ (\text{aq}) = \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{e}^-$ $E_2^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,168 \text{ V}$

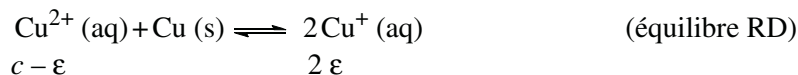
$$\Delta_r G^0 = -n F(E_1^0 - E_2^0) = -1 \times 96500 \times (0,512 - 0,168) \approx -33200 \text{ J}$$

$$\boxed{\Delta_r G^0 = -33,2 \text{ kJ}}$$

$$K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} = 10^{\frac{1 \times (0,512 - 0,168)}{0,059}} \quad \text{soit : } \boxed{K = 5,8 \cdot 10^5}$$

Les valeurs de $\Delta_r G^0$ et de K montrent que la réaction est totale dans le sens 1.

c) Lorsque les ions $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$ (à la concentration c) sont en présence de $\text{Cu} (\text{s})$, il se forme une quantité ε très faible d'ions Cu^+ par **rétrordismutation** selon :



La constante de cet équilibre est l'inverse de la constante K de l'équilibre de dismutation (question b).

$$\frac{1}{K} = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{(2\varepsilon)^2}{c} \quad \text{d'où : } \varepsilon = \left(\frac{c}{4K} \right)^{1/2}$$

Application numérique : $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $K = 5,8 \cdot 10^5$

$$[\text{Cu}^+] = \varepsilon = \left(\frac{10^{-2}}{4 \times 5,8 \cdot 10^5} \right)^{1/2} \quad \text{soit : } \boxed{[\text{Cu}^+] = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

d) À l'instant de l'ajout de NaCl : $[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cu}^+] = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donc : $[\text{Cl}^-] \times [\text{Cu}^+] = 3,3 \cdot 10^{-5}$; or $K_s (\text{CuCl}) = 10^{-6,5} = 3,16 \cdot 10^{-7}$

$[\text{Cl}^-] \times [\text{Cu}^+] > K_s$: il y a donc précipitation de CuCl (s).

À l'équilibre RD ci-dessus se superpose :



$$[\text{Cu}^{2+}] = K \times [\text{Cu}^+]^2 = K \times \left(\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \right)^2$$

En faisant l'hypothèse que les ions Cl^- sont en large excès, de telle sorte que la quantité engagée dans le précipité est négligeable devant la quantité totale ajoutée, leur concentration en solution est : $[\text{Cl}^-] \approx 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. D'où :

$$[\text{Cu}^{2+}] = 5,8 \cdot 10^5 \times \left(\frac{3,16 \cdot 10^{-7}}{0,5} \right)^2, \quad \text{soit : } \boxed{[\text{Cu}^{2+}] = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}}$$

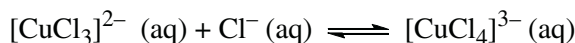
Vérification de l'hypothèse. On constate que la quasi-totalité des ions Cu^{2+} a disparu. La précipitation de CuCl a totalement déplacé l'équilibre de rétrodismutation (RD) vers la droite. Comme il y avait initialement $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cu^{2+} , il a précipité : $[\text{Cu}^+] = [\text{Cl}^-] \approx 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cl^- . Cela représente : $(2 \cdot 10^{-2} / 0,5) \times 100 = 4 \%$ de la quantité initiale, ce qui pouvait bien être négligé.

Sachant que $M(\text{CuCl}) = 99 \text{ g.mol}^{-1}$, la masse m de précipité est :

$$m = 2 \cdot 10^{-2} \times 99 \quad \Rightarrow \quad \boxed{m = 1,98 \text{ g}}$$

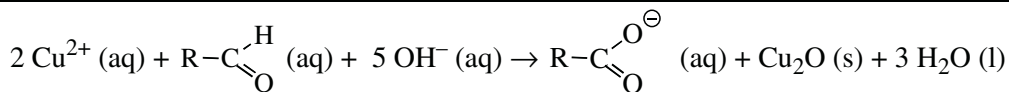
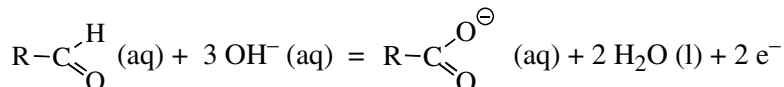
e) Dans l'acide chlorhydrique à 5 mol.L^{-1} , les ions Cl^- sont en très large excès. Les ions Cu^+ peuvent se dissoudre sous forme des complexes successifs solubles $[\text{CuCl}_2]^-$; $[\text{CuCl}_3]^{2-}$; $[\text{CuCl}_4]^{3-}$. Un ajout massif d'eau est une dilution. Que produit-elle ?

Soit V le volume de la solution et, par exemple, K_{f4} la constante de formation de $[\text{CuCl}_4]^{3-}$ à partir de $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ (cf. § 8.1) selon :



$$K_{f4} = \frac{[\text{CuCl}_4]^{3-}}{[\text{CuCl}_3]^{2-} \times [\text{Cl}^-]} = \frac{n_{[\text{CuCl}_4]^{3-}}}{n_{[\text{CuCl}_3]^{2-}} \times n_{\text{Cl}^-}} \times V \quad \text{d'où : } \frac{n_{[\text{CuCl}_4]^{3-}}}{n_{[\text{CuCl}_3]^{2-}} \times n_{\text{Cl}^-}} = \frac{K_{f4}}{V}$$

Une augmentation de volume par ajout d'eau induit une diminution de K_{f4}/V , et donc une diminution de la quantité de matière $n_{[\text{CuCl}_4]^{3-}}$ au profit de $n_{[\text{CuCl}_3]^{2-}}$. Si la dilution est suffisante, toutes les étapes successives de formation des complexes : $[\text{CuCl}_4]^{3-}$, $[\text{CuCl}_3]^{2-}$, $[\text{CuCl}_2]^-$, rétrogradent ainsi pour finalement arriver à la précipitation de CuCl (s).



Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.9

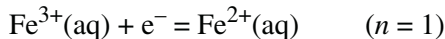
- En chimie des solutions, il est courant d'observer des réactions acido-basiques, redox, de précipitation et de complexation, se produisant de façon concomitante.
- Ce que sont les deux processus opposés : dismutation et rétrodismutation.
- L'écriture d'une réaction d'oxydoréduction avec des espèces organiques.

9.10* Potentiels et prévision de réactions redox

a) Le calcul des concentrations des ions après le mélange volume à volume de la solution de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et de la solution de FeCl_2 se fait selon le modèle développé dans l'exercice 5.4. On obtient :

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \qquad [\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

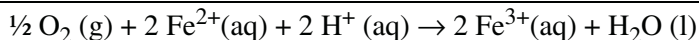
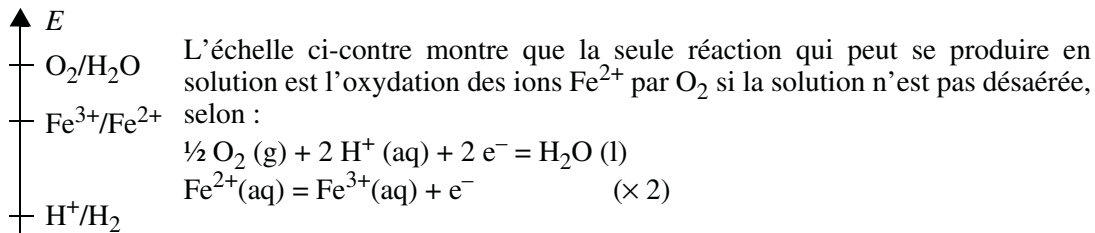
La lame de platine immergée dans la solution sert d'électrode indicatrice du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Son potentiel est donné par la formule de Nernst (relation 9.6.c). La demi-équation caractéristique du couple est :



$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 0,68 + \frac{0,059}{1} \log_{10} \frac{1}{5 \cdot 10^{-2}}, \quad \text{soit : } \boxed{E = 0,76 \text{ V}}$$

b) Pour prévoir une possible instabilité de la solution, c'est-à-dire une réaction thermodynamiquement favorable, il faut commencer par classer les couples en présence par potentiels croissants.

À pH = 1 : $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \approx 1,17 \text{ V}$ $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) \approx -0,06 \text{ V}$



En revanche, aucune oxydation par les ions H^+ n'est à craindre.

En conclusion, une solution qui contient des ions Fe(II) n'est stable que si elle est conservée à l'abri de l'air. Sinon les ions Fe(II) s'oxydent. En pratique, il convient de préparer la solution juste avant utilisation.

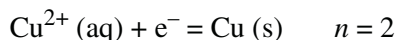
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.10

- Le calcul du potentiel d'électrode d'un couple par la formule de Nernst.
- La prévision des réactions d'oxydoréduction en classant les couples sur une échelle par potentiels croissants.
- L'instabilité à l'air des solutions de Fe (II).

9.11 ** Potentiel d'électrode d'un couple redox et complexation

a) Dans la solution : $[\text{Cu}^{2+}] = c_{\text{CuSO}_4} = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

La demi-équation caractéristique du couple Cu^{2+}/Cu est :

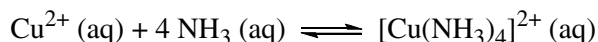


Le potentiel de l'électrode de Cu est donné par la formule de Nernst. La forme Red étant du Cu (s) pur, son activité est égale à 1.

En assimilant activité et concentration molaire pour Cu^{2+} , on obtient :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10}[\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log_{10} 8.10^{-3} \quad \text{soit : } \boxed{E = 0,278 \text{ V}}$$

b) L'ajout de 0,05 mol de NH_3 aux 50 mL de solution provoque :



$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{lib}} [\text{NH}_3]_{\text{lib}}^4} = 10^{12,59} = 3,9.10^{12}$$

où l'indice « lib » se rapporte aux concentrations des espèces libres.

La concentration de NH_3 ajoutée est : $[\text{NH}_3]_{\text{aj}} = 0,05/50.10^{-3} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour calculer le potentiel de l'électrode après l'ajout, il faut déterminer la nouvelle concentration : $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{lib}}$. La conservation de la matière s'écrit :

$$[\text{NH}_3]_{\text{aj}} = [\text{NH}_3]_{\text{lib}} + 4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{lib}} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$$

Compte tenu de l'excès de NH_3 ajoutée par rapport à : $[\text{Cu}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on considérera que : $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{lib}} \ll [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$; par conséquent :

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{lib}} = [\text{NH}_3]_{\text{aj}} - 4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 1 - 4 \times 8 \cdot 10^{-3} = 0,968 \text{ mol.L}^{-1}. \text{ D'où :}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{lib}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4 \times [\text{NH}_3]_{\text{lib}}^4} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{3,9 \cdot 10^{12} \times (0,968)^4} = 2,3 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log_{10} 2,3 \cdot 10^{-15} = -0,092 \text{ V}$$

Le potentiel de l'électrode a varié de $\Delta E = -0,092 - 0,278$, soit : $\Delta E = -0,37 \text{ V}$

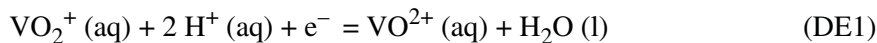
Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.11

- La méthode pour calculer l'effet de la complexation d'un ion sur le potentiel de son électrode indicatrice.

9.12* Fonctionnement d'une pile

a) Le n. o. de O valant -II, on en déduit : V (+V) dans VO_2^+ et V (+IV) dans VO^{2+} .

b) *Compartiment 1 :*



$n = 1$; $E_1^0(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) = 1,00 \text{ V}$; $[\text{VO}_2^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{VO}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{[\text{VO}_2^+] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]} = 1,00 + \frac{0,059}{1} \log_{10} \frac{10^{-1} \times (0,5)^2}{10^{-2}} = 1,02 \text{ V}$$

Compartiment 2 :



$n = 2$; $E_2^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

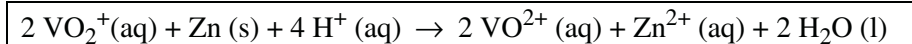
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \log_{10} 10^{-1} = -0,79 \text{ V}$$

Électrodes.

- L'électrode 1 est le pôle + de cette pile. Elle est le siège de la réduction de l'oxydant VO_2^+ . C'est la cathode.

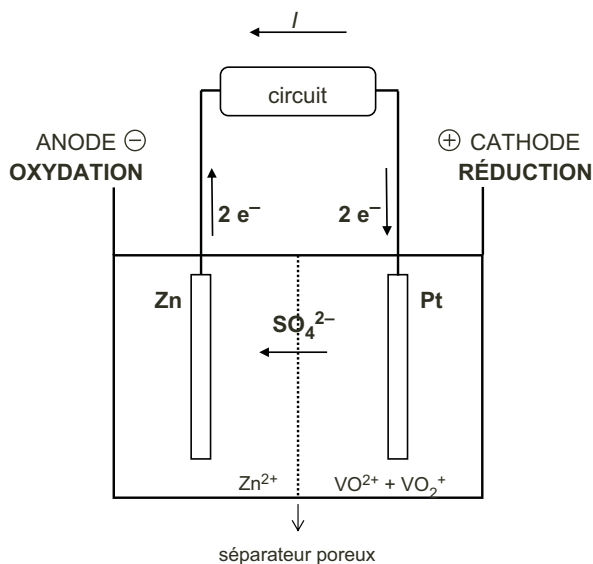
- L'électrode 2 est le pôle – de cette pile. Elle est le siège de l'oxydation du réducteur Zn. C'est l'anode.

Réaction de pile : $DE1 \times 2 + DE2$



Fem. $\mathcal{E} = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}} = E_1 - E_2 = 1,02 - (-0,79)$ soit $\mathcal{E} = 1,81 \text{ V}$

Schéma de la pile.

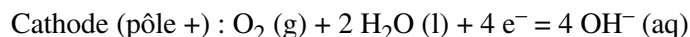
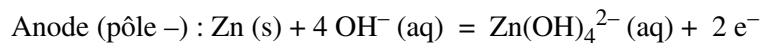


Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.12

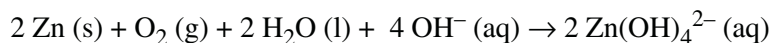
- Le principe du fonctionnement des piles dont cet exercice est une illustration.

9.13* Une pile commerciale : la pile zinc-air

a) Demi-équations redox :



Réaction de pile :



Fem standard :

$\mathcal{E}^0 = E^0(\text{O}_2/\text{OH}^-) - E^0(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}) = 0,401 - (-1,199)$, soit : $\mathcal{E}^0 = 1,6 \text{ V}$

b) Si la pile possède une fem nominale \mathcal{E} dont la valeur est différente de celle de la fem standard \mathcal{E}^0 , c'est parce qu'elle ne fonctionne pas dans les conditions standards. Rappelons que :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{0,059}{n} \log_{10} Q$$

Même s'il n'est pas possible de formuler un quotient réactionnel dans un tel milieu hétérogène, très éloigné d'une solution aqueuse, il est certain que l'activité $a_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}}$ est différente de 1 ; quant à la pression partielle de O_2 , qui dans l'air ne vaut déjà que $\approx 1/5 P_{\text{atm}}$, elle est encore limitée dans la pile par le flux d'air entrant ; elle est donc inférieure à la pression standard de 1 bar.

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.13

- Un exemple de pile alcaline commerciale.
- La différence entre fem standard et fem.

9.14** Électrolyse en solution aqueuse et surtension

- a) Une électrolyse est une réaction non thermodynamiquement favorable ($\Delta_r G > 0$) rendue possible grâce à l'apport, par le générateur, d'énergie extérieure.
- b) Dans la solution aqueuse à pH = 0, les espèces susceptibles d'être oxydées sont : H_2O et Cl^- et les espèces susceptibles d'être réduites sont : H^+ et Ni^{2+} .

Demi-équations :

Oxydations théoriquement possibles à l'anode (pôle +)	Réductions théoriquement possibles à la cathode (pôle -)
(1) $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	(3) $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g})$
(2) $2 \text{Cl}^- (\text{aq}) = \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$	(4) $\text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Ni} (\text{s})$

c) L'ordre décroissant des potentiels standards des quatre couples est :

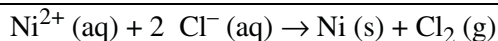
$$E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) > E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}).$$

D'après cet ordre thermodynamique, H_2O devrait être oxydée selon (1), et les ions H^+ réduits selon (3), à des potentiels inférieurs à ceux que nécessitent l'oxydation des ions Cl^- et la réduction des ions Ni^{2+} , selon (2) et (4) respectivement. Mais, avec une tension d'électrolyse de 1,8 V, supérieure à l'écart entre les deux potentiels standards extrêmes :

$$E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = 1,36 - (-0,26) = 1,62 \text{ V}$$

les quatre demi-réactions écrites ci-dessus sont attendues. Pourtant, on observe seulement un dégagement de Cl_2 et un dépôt de Ni : H_2O n'est donc pas oxydée alors que les ions Cl^- le sont, et les ions H^+ ne sont pas réduits alors que les ions Ni^{2+} le sont.

Bilan de l'électrolyse :



Cela montre que les réactions aux électrodes ne sont pas seulement fonction des potentiels thermodynamiques. En réalité pour des raisons cinétiques, il existe une **surtension** η , tant au dégagement d'oxygène à l'anode, qu'au dégagement d'hydrogène à la cathode. Autrement dit, pour observer la réaction (1) l'anode doit être portée au potentiel : $E = E^0 + \eta$; pour observer (3), la cathode doit être portée à : $E = E^0 - \eta$. La valeur de η dépend de la nature des électrodes et de l'intensité du courant.

En raison de la surtension, il est possible de réaliser en solution aqueuse, avec des électrodes adaptées, des électrolyses qui, telle que celle du chlorure de nickel, ne sont *a priori* pas privilégiées par rapport à celle de l'eau d'après les considérations thermodynamiques. On peut ainsi produire industriellement du dichlore ou des métaux de haute pureté, sans formation respectivement, de O_2 , ou de H_2 .

Remarque. L'inertie cinétique de l'eau vis-à-vis de l'oxydoréduction ne se limite pas aux processus d'électrolyse. C'est une propriété générale qui se manifeste dans toutes les situations où l'eau est en présence d'oxydants ou de réducteurs (*cf.* § 8.6 du livre CG/CS).

Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.14

- Une électrolyse permet de réaliser une réaction redox non thermodynamiquement favorable ($\Delta_r G > 0$) grâce à l'apport d'énergie électrique du générateur.
- L'eau manifeste, pour des raisons cinétiques, une inertie qui se traduit par la nécessité d'appliquer des surtensions notables, anodique comme cathodique, par rapport au potentiel de Nernst, pour parvenir à l'électrolyser.
- En oxydoréduction, les aspects cinétiques sont déterminants.

ANNEXES

Annexe 1

Couples acide/base les plus courants classés en fonction de leur pK_A
($I = 0$, $t = 20$ ou 25 °C)

pK_A	Couple acide/base	Nom des deux formes du couple acide/base	
0	H_3O^+/H_2O	ion hydronium	/ eau
0,7	CCl_3COOH/CCl_3COO^-	acide trichloroéthanoïque	/ ion trichloroéthanoate
1,25	$H_2C_2O_4/H_2C_2O_4^-$	acide oxalique	/ ion hydrogénéooxalate
1,3	$CHCl_2COOH/CHCl_2COO^-$	acide dichloroéthanoïque	/ ion dichloroéthanoate
1,8	$H_2SO_3(SO_2 + H_2O)/HSO_3^-$	acide sulfureux (dioxyde de soufre dissous)	/ ion hydrogénosulfite
1,9	HSO_4^-/SO_4^{2-}	ion hydrogénosulfate	/ ion sulfate
2,1	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	acide orthophosphorique	/ ion dihydrogénophosphate
2,9	$CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-$	acide monochloroéthanoïque	/ ion monochloroéthanoate
3,2	HF/F^-	acide fluorhydrique	/ ion fluorure
3,2	HNO_2/NO_2^-	acide nitreux	/ ion nitrite
3,75	$HCOOH/HCOO^-$	acide méthanoïque	/ ion méthanoate
4,2	$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	acide benzoïque	/ ion benzoate
4,2	$HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$	ion hydrogénéooxalate	/ ion oxalate
4,6	$C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$	ion anilinium	/ aniline
4,75	CH_3COOH/CH_3COO^-	acide éthanoïque	/ ion éthanoate
6,4	$H_2CO_3(CO_2 + H_2O)/HCO_3^-$	acide carbonique (dioxyde de carbone dissous)	/ion hydrogénocarbonate
7,0	H_2S/HS^-	acide sulfhydrique	/ion hydrogénosulfure
7,2	HSO_3^-/SO_3^{2-}	ion hydrogénosulfite	/ ion sulfite

7,2	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	ion dihydrogénophosphate	/ ion hydrogénophosphate
7,5	HClO/ClO^-	acide hypochloreux	/ ion hypochlorite
9,2	$\text{B}(\text{OH})_3$ ou $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$	acide borique	/ ion tétrahydroxoborate(III)
9,2	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	ion ammonium	/ ammoniac
9,2	HCN/CN^-	acide cyanhydrique	/ ion cyanure
9,8	$(\text{CH}_3-)_3\text{NH}^+/(\text{CH}_3-)_3\text{N}$	ion triméthylaminium	/ triméthylamine
9,9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	phénol	/ ion phénolate
10,3	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	ion hydrogénocarbonate	/ ion carbonate
10,5	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-)_2\text{NH}_2^+/(\text{CH}_3-\text{CH}_2-)_2\text{NH}$	ion diéthylaminium	/ diéthylamine
10,7	$\text{CH}_3-\text{NH}_3^+/\text{CH}_3-\text{NH}_2$	ion méthylaminium	/ méthylamine
10,7	$(\text{CH}_3-)_2\text{NH}_2^+/(\text{CH}_3-)_2\text{NH}$	ion diméthylaminium	/ diméthylamine
10,8	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+/\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	ion éthylaminium	/ éthylamine
11,0	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-)_3\text{NH}^+/(\text{CH}_3-\text{CH}_2-)_3\text{N}$	ion triéthylaminium	/ triéthylamine
12,4	$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	ion hydrogénophosphate	/ ion phosphate
13,0	$\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$	ion hydrogénosulfure	/ ion sulfure
14,0	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	eau	/ ion hydroxyde

Annexe 2

Potentiels standards d'électrode en solution aqueuse à 25 °C

Couple Ox / Red	Demi-équation d'oxydoréduction	E^0 (V)*
F_2/F^-	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+ 2,87
Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	+ 1,72 (HClO ₄ 1 M) + 1,44 (H ₂ SO ₄ 1 M)
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 (s) + 2H_2O$	+ 1,69 (pH = 0)
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51 (pH = 0)
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+ 1,50
PbO_2/Pb^{2+}	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,45
Cl_2/Cl^-	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33 (pH = 0)
O_2/H_2O O_2/OH^-	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$ $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$	+ 1,23 (pH = 0) + 0,82 (pH = 7)
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+ 1,18
Br_2/Br^-	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+ 1,09
$NO_3^-/NO(g)$	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO (g) + 2H_2O$	+ 0,96 (pH = 0)
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- = Ag$	+ 0,80
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+ 0,77 (H ₂ O) + 0,73 (HClO ₄ 1 M) + 0,68 (H ₂ SO ₄ 1 M)
I_2/I^-	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+ 0,54
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+ 0,34
Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$ (HCl concentré)	+ 0,15
H^+/H_2 H_2O/H_2	$2H^+ + 2e^- = H_2$ $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	0 (pH = 0) + 0,41 (pH = 7)
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	- 0,13
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	- 0,14

Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,26
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,44
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,74
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,76
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,66
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,71
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,87
K^+/K	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,93
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,04

* Pour des questions d'encombrement, l'ancien symbole "M" a été préféré à "mol.L⁻¹"

Annexe 3

CLASSIFICATION

	1/IA								
1	1 H 1,008 Hydrogène	2 IIA							
2	3 Li 6,941 Lithium	4 Be 9,012 Béryllium							
3	11 Na 22,99 Sodium	12 Mg 24,31 Magnésium	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIIB	8	9 VIII
4	19 K 39,10 Potassium	20 Ca 40,08 Calcium	21 Sc 44,96 Scandium	22 Ti 47,87 Titane	23 V 50,94 Vanadium	24 Cr 52,00 Chrome	25 Mn 54,94 Manganèse	26 Fe 55,85 Fer	27 Co 58,93 Cobalt
5	37 Rb 85,47 Rubidium	38 Sr 87,62 Strontium	39 Y 88,91 Yttrium	40 Zr 91,22 Zirconium	41 Nb 92,91 Niobium	42 Mo 95,94 Molybdène	43 Tc 98,91 Technétium	44 Ru 101,1 Ruthénium	45 Rh 102,9 Rhodium
6	55 Cs 132,9 Césium	56 Ba 137,3 Baryum	<i>La- Lu</i>	72 Hf 178,5 Hafnium	73 Ta 180,9 Tantale	74 W 183,8 Tungstène	75 Re 186,2 Rhénium	76 Os 190,2 Osmium	77 Ir 192,2 Iridium
7	87 Fr 223,0 Francium	88 Ra 226,0 Radium	<i>Ac- Lr</i>	104 Rf 261,1 Rutherfordium	105 Db 262,1 Dubnium	106 Sg 263,1 Seaborgium	107 Bh 264,1 Bohrium	108 Hs 265,1 Hassium	109 Mt (268) Meitnérium

83 Bi 209,0 Bismuth	Z Symbole Masse Nom
-------------------------------------	------------------------------

6	57 La 138,9 Lanthane	58 Ce 140,1 Cérium	59 Pr 140,9 Praséodyme	60 Nd 144,2 Néodyme	61 Pm 144,9 Prométhium	62 Sm 150,4 Samarium	63 Eu 152,0 Europium	64 Gd 157,3 Gadolinium	65 Tb 158,9 Terbium
7	89 Ac 227,0 Actinium	90 Th 232,0 Thorium	91 Pa 231,0 Protactinium	92 U 238,0 Uranium	93 Np 237,1 Neptunium	94 Pu 244,1 Plutonium	95 Am 243,1 Américium	96 Cm 247,1 Curium	97 Bk 247,1 Berkélium

PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

						18/0	
						2 He 4,003 Hélium	
			13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA
			5 B 10,81 Bore	6 C 12,01 Carbone	7 N 14,01 Azote	8 O 16,00 Oxygène	9 F 19,00 Fluor
10 →	11 IB	12 IIB	13 Al 26,98 Aluminium	14 Si 28,09 Silicium	15 P 30,97 Phosphore	16 S 32,07 Soufre	17 Cl 35,45 Chlore
			31 Ga 69,72 Gallium	32 Ge 72,61 Germanium	33 As 74,92 Arsenic	34 Se 78,96 Sélénium	35 Br 79,90 Brome
28 Ni 58,69 Nickel	29 Cu 63,55 Cuivre	30 Zn 65,39 Zinc	36 Kr 83,80 Krypton	37 Rb 85,47 Rubidium	38 Sr 87,62 Strontium	39 Y 88,91 Yttrium	40 Zr 91,22 Zirconium
46 Pd 106,4 Palladium	47 Ag 107,9 Argent	48 Cd 112,4 Cadmium	50 Sn 118,7 Étain	51 Sb 121,8 Antimoine	52 Te 127,6 Tellure	53 I 126,9 Iode	54 Xe 131,3 Xénon
78 Pt 195,1 Platine	79 Au 197,0 Or	80 Hg 200,6 Mercure	81 Tl 204,4 Thallium	82 Pb 207,2 Plomb	83 Bi 209,0 Bismuth	84 Po 210,0 Polonium	85 At 210,0 Astate
110 Ds (271) Darmstadtium	111 Rg (272) Roentgenium	NON MÉTAUX					
MÉTAUX							

66 Dy 162,5 Dysprosium	67 Ho 164,9 Holmium	68 Er 167,3 Erbium	69 Tm 168,9 Thulium	70 Yb 173,0 Ytterbium	71 Lu 175,0 Lutétium
98 Cf 251,1 Californium	99 Es 252,1 Einsteinium	100 Fm 257,1 Fermium	101 Md 258,1 Mendélévium	102 No 259,1 Nobélium	103 Lr 262,1 Lawrencium

INDEX

A

abondance isotopique, 32
acide chlorhydrique, 139
acide
 fort, 139
 faible, 140
activité, 138
activité d'une source radioactive, 33
aluns, 109
ampholyte, 136
amphotère, 136, 167, 170, 204
anode, 221
Arrhenius
 base, 136
 théorie, 136
atomes, 1, 37
autoprotolyse, 137, 144, 167, 189

B

Balmer, 3
base
 fort, 136, 139
 faible, 140
Brackett, 3
Brønsted-Lowry
 acide, 136
 base, 136
 réactions acide-base, 139, 165
 théorie, 136

C

carbone 14, 38
cases quantiques, 7, 8
cathode, 221
célérité de la lumière, 2
classification périodique, 8, 252
coefficient de dissociation, 142, 163
coefficient de protonation, 163

complexe, 201
 constante de dissociation globale, 202
 constante de formation, 202
 constante de stabilité, 202
 équilibres de complexation, 202
 nomenclature des complexes, 201, 205
 pK_d , 202
concentration massique, 113
concentration molaire, 113, 119
concentration molale, 114
conductimétrie, 116
conductivité, 114, 115, 120
 molaire, 115
 molaire à dilution infinie, 115
configuration électronique, 7, 11, 12
constante d'acidité, 140
constante de basicité, 140
coordination, 201
couches d'énergie, 3
Coulomb
 énergie, 92
 loi, 92
couple acide/base, 139
couple redox, 219
courbe d'Aston, 35
cristal ionique, 110

D

datation, 38
de Broglie, 4
degré d'hydratation primaire, 111
degré d'oxydation, 220, 226
demande chimique en oxygène (DCO), 227
densité volumique de probabilité de présence, 5
diagramme de prédominance, 143
diagramme d'énergie, 64
dilution, 120
dipôle-dipôle induit, 97
dismutation, 240
double liaison, 57
dureté, 121

E

eau, 109
 eau liquide, 110
 échelle des potentiels d'électrode standards, 223, 250
 effet d'ion commun, 138, 185, 204, 212, 214
 effet hydrophobe, 96
 effet inductif, 89
 effet mésomère, 89
 effet photoélectrique, 9
 Einstein, relation de, 35
 électrode
 au calomel saturée (ECS), 224
 potentiels, 222
 standard à hydrogène, 222
 électrolyse, 221, 230
 électrolyte, 114
 faible, 142
 fort, 114
 électroneutralité, 112, 119
 électrons, 1
 énergie d'ionisation, 8, 9, 12
 énergie de première ionisation, 29
 énergie de deuxième ionisation, 29
 énergies, 8
 énergie de cohésion, 35, 40
 énergie de résonance, 63, 68
 énergie nucléaire, 35, 40, 41
 énergies d'ionisation, 12
 enthalpie de liaison, 61
 enthalpie de réaction, 68
 enthalpie molaire standard d'hydratation, 111
 équilibre radioactif, 39, 40
 équivalence, 166
 état fondamental, 3
 état d'un quanton, 21

F

facteur de dilution, 200
 faible, 140
 familles radioactives, 37
 fission nucléaire, 36
 force électromotrice, 221
 formes mésomères, 63
 fraction massique, 113
 fraction molaire, 112
 fusion nucléaire, 36

G

grandeur intensive, 112
 groupe, 8, 12

H

Hund, 8
 hybridation des orbitales atomiques, 57
 hydratation, 93, 111
 hydrogénoïde, 9
 hydroxydes métalliques, 204
 hypervalence, 72

I

indicateur coloré, 172, 198
 indice de liaison, 57
 interaction dipôle instantané-dipôle induit,
 London, 94, 98
 interaction dipôle-dipôle, Keesom, 93, 97
 interaction dipôle-dipôle induit, Debye, 94, 97
 interaction ion-dipôle, 93
 interaction ion-ion, 92, 97
 interactions non covalentes, 92, 96, 100
 ions
 noms et formules, 117
 solution, 109
 ionisation, 8
 ions libres, 111
 isotope, 31

K

Klechkowski, 7

L

lacune électronique, 54, 77
 Lennard-Jones, 98
 Lewis
 acide, 78, 201
 acido-basicité, 136
 bases, 78, 201
 modèle, 54
 réaction acide-base, 78, 201
 représentation, 54
 liaison covalente, 54
 liaison de coordination, 54

Index

liaison de covalence dative, 54, 65
liaison hydrogène, 95, 99
liaison π , 57
liaison σ , 57
ligand, 201
liqueur de Fehling, 228
loi de dilution d'Ostwald, 142, 145
longueur de liaison, 56, 61
lumière, 3
Lyman, 3

M

masse atomique, 34
masse isotopique, 34
masse molaire, 34
 atomique, 35
 isotopique, 34
mésomérie, 62
métaux de transition, 80
mobilité, 115
mole, 34
moment dipolaire, 61, 66

N

Nernst
 potentiel, 222
neutralisation, 172
neutrons, 1
niveaux d'énergie, 3
nodal
 plan nodal, 23
 surface nodale, 23
nombre d'ondes, 3
nombre d'oxydation, 220, 224
nombre de masse, 2
nombres quantiques, 5, 11, 21
 de spin, 5
 magnétique, 5
 principal, 3, 5
 secondaire, 5
noyau, 1, 31
nucléide, 31
nucléons, 1
nucléosynthèse, 38
numéro atomique, 2

O

ordre associé à un quanton, 4, 10
onde électromagnétique, 2
orbitales atomiques, 5
 orbitale s, 6, 10
 orbitales p, 6, 10
 orbitales d, 6
orbitales moléculaires, 56
ordre de liaison, 57
oxydant, 219
oxydation, 219
oxydoréduction, 219

P

paires d'ions, 93
paramagnétisme, 70
Paschen, 3
période, 8
période radioactive, 33
Pfund, 3
pH, 138, 144
 acide faible, 162
 acide fort, 161
 amphotères, 167
 base faible, 162
 base forte, 161
 mélange d'acides, 170
 polyacides, 165
 polybases, 165
 sel, 167
 tampons, 167
pH-métrie, 224
photons, 2
photosynthèse, 10
pile, 221, 229, 230
 pK_A , 140, 145, 146
polarisabilité, 94
polyacides, 140
polybases, 140
positons, 33, 39
potentiel d'électrode, 222, 229
potentiel standard apparent, 222
potentiels de Nernst, 222
potentiométrie, 224
pouvoir tampon 168, 171

précipitation 203
 prédominance, 143, 146
 principe d'exclusion de Pauli, 7
 principe de stabilité, 7
 produit de solubilité, 203
 produit ionique de l'eau, 137
 protons, 1

Q

quanta, 3
 quanton, 4

R

radiation électromagnétique, 2
 radioactivité, 32
 radio-isotopes, 32
 rayon de Bohr, 11
 rayon de Van der Waals, 98
 rayonnement
 α , 33
 β^- , 33
 β^+ , 33
 γ , 33
 réaction acide-base, 137
 réaction redox
 constante d'équilibre, 224
 équilibrage, 225
 métallurgie, 225
 prévision, 223, 229
 réactions nucléaires, 37
 réducteur, 219
 réduction, 219
 règle de l'octet, 54
 règle du gamma, 223, 224
 relation d'Henderson-Hasselbalch, 143
 relation d'indétermination d'Heisenberg, 4, 10
 rendement énergétique, 19
 résonance, 62, 67
 rétrodismutation, 240
 Ritz, 3
 Rydberg
 constante expérimentale, 3
 constante infinie, 4

S

Schrödinger, 4
 série spectrale, 3
 solubilité, 202, 203, 205
 équilibre de solubilité, 202
 hydroxydes métalliques, 204
 pK_s , 203
 produit de solubilité, 203
 soluté, 109
 solution idéale, 109
 solution réelle, 109
 solution tampon, 167
 solvant, 109
 sous-couches d'énergie, 5
 spectroscopie atomique, 3
 spin, 5
 structure électronique, 7
 structure fine, 3
 sulfochromique, 227, 237
 surface orbitale, 5
 surfaces d'isodensité de probabilité de présence, 23
 surtension, 230
 système tampon, 167

T

tampon, 167, 171
 théorie de la liaison de valence, 57
 titre hydrotimétrique, 121
 tokamaks, 36
 triple liaison, 57
 tritium, 39

U

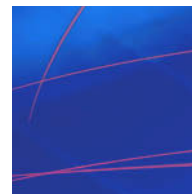
unité de masse atomique, 34

V

Van der Waals, interactions, 93
 VSEPR, 58, 64
 VSEPR/Hybridation des orbitales, 64

Z

zone de virage, 198



Élisabeth Bardez

CHIMIE GÉNÉRALE

Cet ouvrage se propose d'accompagner l'étudiant en L1/L2 (Sciences de la Matière ou Sciences de la Vie), en PCEM 1 ou en PH 1 dans son assimilation des connaissances et dans sa maîtrise des méthodes en structure de la matière et en chimie des solutions.

Dans chaque chapitre, le lecteur trouvera :

- **Un rappel de cours concis**
- **Des énoncés d'exercices**

Ces énoncés comportent des **questions détaillées et progressives**. Les différents niveaux de difficulté sont clairement indiqués.

- **Une rubrique « Du mal à démarrer ? »**

Si le lecteur est « arrêté » dans la résolution d'un exercice, et avant d'aller découvrir la solution, des indications lui sont proposées pour l'aider à bien démarrer.

- **Les solutions complètes de tous les énoncés**

Chaque énoncé est intégralement corrigé. Lorsque c'est utile, une rubrique « Ce qu'il faut retenir de cet exercice » propose un **bilan méthodologique**.

ÉLISABETH BARDEZ
est professeur des universités
au Conservatoire National
des Arts et Métiers (Paris).



MATHÉMATIQUES

PHYSIQUE

CHIMIE

SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

INFORMATIQUE

SCIENCES DE LA VIE

SCIENCES DE LA TERRE

