

# Exercices & Problèmes

Licence • PCEM 1 • PH1

## CHIMIE GÉNÉRALE

downloaded from: <https://www.facebook.com/livres.gratuits.ma>

- ▶ Rappels de cours
- ▶ Exercices  
avec corrigés détaillés

*Élisabeth Bardez*

downloaded from:<https://www.facebook.com/livres.gratuits.ma>

# 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<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

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



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

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

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 Mésomérie (ou résonance)	

## Table des matières

Énoncés des exercices . . . . .	63
Du mal à démarrer ? . . . . .	68
Corrigés des exercices . . . . .	69
<b>CHAPITRE 4 • INTERACTIONS NON COVALENTES (IONIQUE, VAN DER WAALS, LIAISON HYDROGÈNE)</b>	
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
<b>CHAPITRE 5 • SOLUTIONS AQUEUSES DE COMPOSÉS IONIQUES</b>	
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
<b>CHAPITRE 6 • ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE. pH, <math>K_A</math> ET <math>pK_A</math></b>	
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

## Table des matières

### 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 ÉLÉMENS

## 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 <i>élektron</i> : ambre	J. J. Thomson (1897) R. A. Millikan (1911)	$-e = -1,602 \cdot 10^{-19} C$ (arrondie à $-1,6 \cdot 10^{-19} C$ )	$9,1094 \cdot 10^{-31} kg$ (arrondie à $9,11 \cdot 10^{-31} kg$ )
Proton du grec <i>prôtos</i> : premier	E. Rutherford (1910)	$+e = +1,602 \cdot 10^{-19} C$ (arrondie à $+1,6 \cdot 10^{-19} C$ )	$1,6726 \cdot 10^{-27} kg$ (arrondie à $1,67 \cdot 10^{-27} kg$ )
Neutron	n	J. Chadwick (1932)	$0$ $1,6749 \cdot 10^{-27} kg$ (arrondie à $1,67 \cdot 10^{-27} kg$ )

\* 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<sup>-1</sup>, valeur fréquemment arrondie à  $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>.



$c_0$  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  $\nu$  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  $\geq 1$ . 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** » :

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c_0} = 1,097\ 373\ 157 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

où  $m_e$  et  $e$  sont respectivement la masse de l'électron et la valeur absolue de sa charge ;  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{12} \text{ F.m}^{-1}$  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**) :

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

$\Delta p$  et  $\Delta x$  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  $\Psi$  (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  $m_e$  :

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

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  $\Psi_{nlm}$ .

- 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 **numbers quantiques** :

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

$l$  : **nombre quantique secondaire** (ou azimutal), tel que  $0 \leq l \leq n - 1$  ; (1.7)

$m$  : **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  $\ell$  et  $m$ . Pour chaque valeur de  $n$  possible :  
 $\ell$  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 <b>orbitale s</b> sphérique ( <i>figure 1.1.a</i> )
1	p	-1 ; 0 ; +1	3 <b>orbitales p</b> orthogonales, au même niveau d'énergie, associées à chaque valeur de $m$ et comportant chacune deux lobes ( <i>figure 1.1.b</i> )
2	d	-2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2	5 <b>orbitales d</b> orthogonales, quatre d'entre elles comportant chacune quatre lobes ( <i>figure 1.1.c</i> )
3	f	-3 ; -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2 ; +3	7 orbitales f, trop complexes pour être détaillées ici

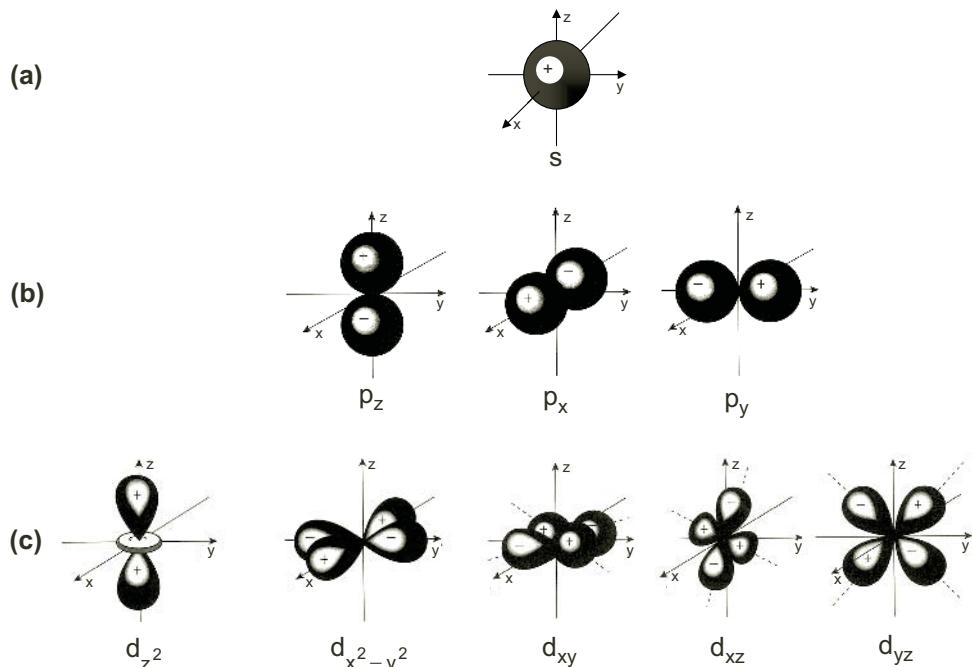


Figure 1.1

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.

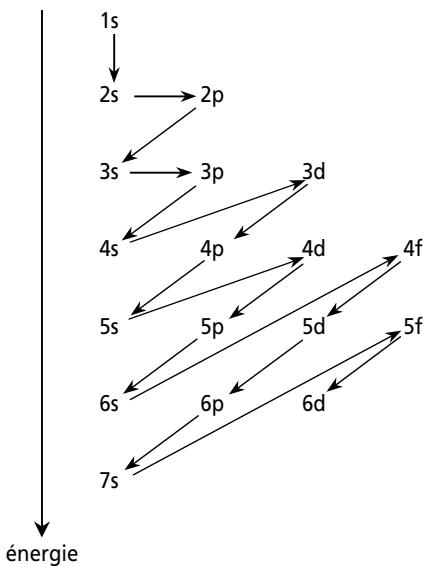
#### Règle de Klechkowski

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<sup>-1</sup>

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<sup>-1</sup>

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

## 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.

- a) Le lithium émet-il des électrons lorsqu'il reçoit des radiations de longueurs d'onde supérieures, ou inférieures, à 5200 Å ?
- b) Calculer le travail d'extraction  $W_{\text{extr}}$  pour ce métal ; l'exprimer en eV.
- c) 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.
- d) À quel potentiel la plaque de lithium devrait-elle être portée pour empêcher cette photoémission ?

## 1.2\* Émission et ionisation de l'hydrogène

- a) 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 ?
- b) 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 fondamental<sup>1</sup>, en déduire l'énergie d'ionisation de l'hydrogène et l'exprimer en eV.

## 1.3\*\*\* Émission d'un hydrogénoidé

Un ion **hydrogénoidé** est un cation de numéro atomique  $Z$ , qui ne possède qu'un seul électron, comme  $\text{He}^+$  ;  $\text{Li}^{2+}$  ;  $\text{Be}^{3+}$ , 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 hydrogénoides, 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  $\text{He}^+$  présente, entre autres, une série de raies de nombres d'onde 329 170 ; 390 120 ; 411 460 et 421 330  $\text{cm}^{-1}$ . 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. Ils 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  $-5,14 \text{ eV}$ . 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 ( $\lambda = 685 \text{ nm}$ ) 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  $470 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

### **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  $700 \text{ eV}$ . 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  $0,2 \text{ pm}$ . 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.  $\Psi_{nlm}$ , 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  $\Psi^2$  en fonction de  $\rho$ ; 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

- 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.
- 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  $W_{\text{extr}}$ ), 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  $W_{\text{extr}}$  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.*

$$\text{micro : } 10^{-6} \quad \text{nano : } 10^{-9} \quad \text{pico : } 10^{-12}$$

(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  $E_c = |e| U$

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

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

### 1.1\*\* Effet photoélectrique

- a) Le seuil photoélectrique correspond à la fréquence  $v_0$  (ou à la longueur d'onde  $\lambda_0$ ) de la radiation fournissant l'énergie  $E_0$  égale au travail d'extraction  $W_{\text{extr}}$  d'un électron :

$$E_0 = W_{\text{extr}} = h v_0 = h \times c_0 / \lambda_0 \quad (\text{équation 1.1 avec } c = c_0)$$

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  $\lambda$  :  $E = h \times c_0 / \lambda$ . 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  $W_{\text{extr}} = h \times c_0 / \lambda_0$

$$\text{Application numérique : } \lambda_0 = 5200 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$W_{\text{extr}}(\text{J}) = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{5200 \cdot 10^{-10}} \quad \text{sachant que : } W_{\text{extr}}(\text{eV}) = \frac{W_{\text{extr}}(\text{J})}{1,602 \cdot 10^{-19}}$$

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

- 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.

$$E_c = E - W_{\text{extr}} = h c_0 \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)$$

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

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

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

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

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

*Application numérique :*  $\lambda = 4500.10^{-10} \text{ m}$

$$E_c = \frac{6,626.10^{-34} \times 3.10^8}{10^{-10}} \times \left( \frac{1}{4500} - \frac{1}{5200} \right) = 5,95.10^{-20} \text{ J}$$

$E_c \approx 6.10^{-20} \text{ J} = 0,37 \text{ eV}$

$$v = \left( \frac{2 \times 5,95.10^{-20}}{9,11.10^{-31}} \right)^{1/2} \quad \text{soit : } v = 3,6.10^5 \text{ m.s}^{-1}$$

*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  $W_{\text{extr}}$  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  $\lambda$ , et la fréquence  $\nu$  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 :

$$\nu = 1,096776.10^7 \times 3.10^8 \times \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right) \quad \text{soit : } \nu = 7,31.10^{14} \text{ s}^{-1}$$

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 :

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

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 :*

$$\boxed{\bar{v} \approx 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}} \quad \boxed{\lambda = 91,2 \text{ nm}}$$

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

### 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 ( $v$  en  $\text{s}^{-1}$ ) et nombre d'onde ( $\bar{v}$  en  $\text{m}^{-1}$ ).
- 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 hydrogénoides

$\text{He}^+$  est un ion hydrogénoides de  $Z = 2$ .

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

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

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

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

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  $\bar{v} = f(1/m^2)$  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 :

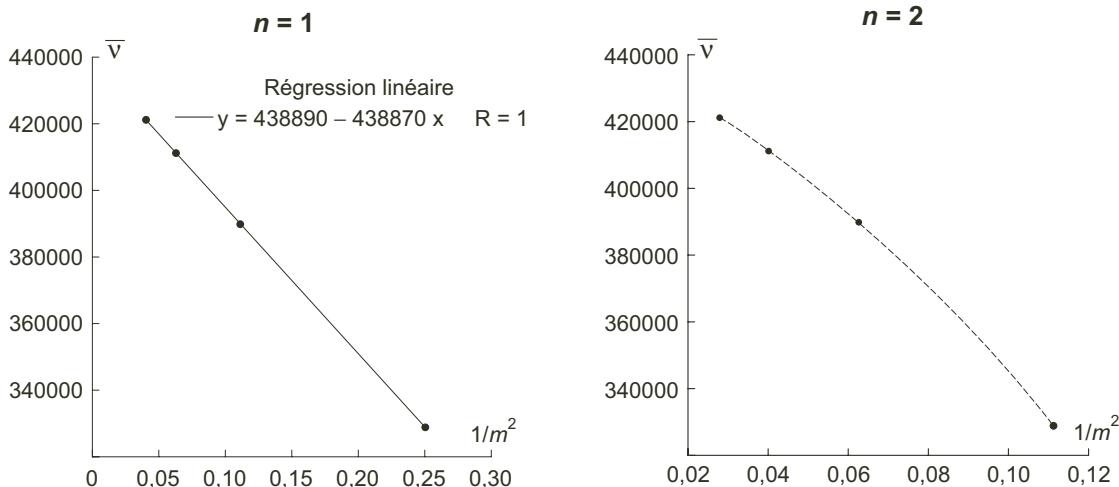
$$|\text{pentel}/\text{ordonnée à l'origine} = B/A = n^2$$

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 :*

$\bar{v} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$n = 1$ $m$	$1/m^2$	$n = 2$ $m$	$1/m^2$
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,  $\bar{v} = f(1/m^2)$  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 :

$$A = 438\ 870$$

$$B = 438\ 890$$

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 hydrogénoidé 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  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , sont données par l'équation 1.1. Soit  $E_f$ , l'énergie de l'état fondamental,  $E_\alpha$  et  $E_\beta$  les énergies des niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  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 :*  $E_f = -5,14 \text{ eV}$ ;  $\lambda_1 = 589,16 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ ;  $\lambda_2 = 589,76 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

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

$$E_\alpha = -3,03391 \text{ eV} \quad E_\beta = -3,03605 \text{ eV}$$

Notons la très faible différence d'énergie entre les deux niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  :

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

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 décharge<sup>2</sup>.
- 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**

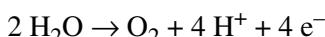
Lors de la **photosynthèse** végétale, le dioxyde de carbone est réduit en glucose, et l'eau est oxydée en dioxygène O<sub>2</sub>. Cela se produit dans les chloroplastes des feuilles vertes, lors de l'exposition à la lumière. Cette transformation est l'opposée de la combustion du glucose.

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

L'énergie d'un quantum de lumière de longueur d'onde  $\lambda$  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<sub>A</sub> 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  $10^{-11} \text{ m}$  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  $\Delta x$  et  $\Delta p$  sur les déterminations de la position ( $x$ ) et de la quantité de mouvement ( $p$ ) de l'électron.  
La valeur **minimale** de  $\Delta p$  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  $\Delta p$  est une unité de quantité de mouvement, soit le produit d'une masse par une vitesse. Cela est :  $\text{kg.m.s}^{-1}$  ou, ce qui est équivalent :  $\text{N.s}$ .

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

En cas de détermination expérimentale, l'incertitude minimale  $\Delta p$  serait  $\approx 10$  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.

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

### 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

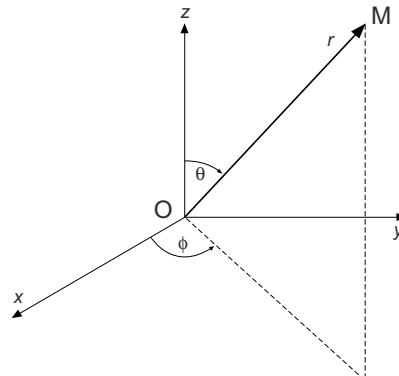
- La figure 1.3 rappelle ce qu'est le référentiel de coordonnées sphériques. Lors de la représentation des orbitales, l'usage est de situer le noyau à l'origine O des axes.
- L'O.A.  $\Psi_{1s}$  possède une partie angulaire constante ( $1/2\sqrt{\pi}$ ), indépendante des angles  $\theta$  et  $\phi$ . Cette O.A. a donc la même amplitude en tous les points situés à la même distance  $r$  du noyau. L'orbitale  $\Psi_{1s}$  est de symétrie sphérique, l'origine O étant le centre de symétrie.
- L'O.A.  $\Psi_{2p_z}$  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.

#### 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 :

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



**Figure 1.3**  
Repérage d'un point M ( $r, \theta, \phi$ ) en coordonnées sphériques.

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  $\rho$  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  $\alpha$  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  $\rho$  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 :

- (i)  $\rho = 0$ , soit  $r = 0$  : O est un point nodal ;
- (ii)  $\cos^2 \theta = 0$ , 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  $\theta$  donnée, c'est-à-dire en se plaçant sur une droite passant par O. La dérivée de  $dP/dV$  par rapport à  $\rho$  est :

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

$\rho$  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

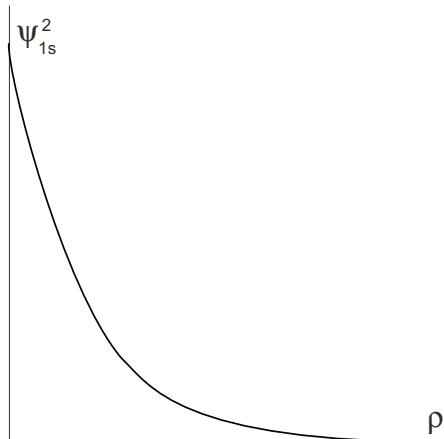
Le tableau de variation de  $dP/dV = f(\rho)$  est :

$\rho$	0	2	$\infty$
$\frac{d}{d\rho} \left( \frac{dP}{dV} \right)$	0	+	0
$\frac{dP}{dV}$	0	↗	↘ 0 (asymptote)

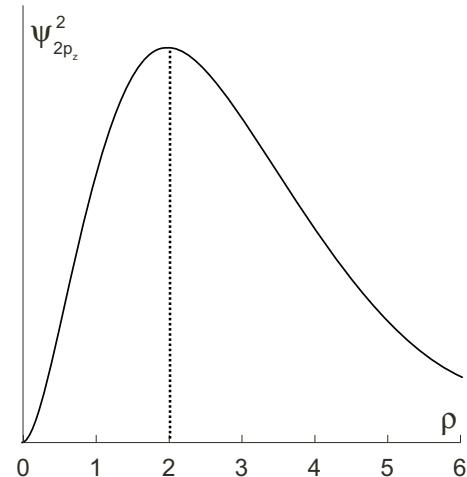
Ainsi, quand on s'éloigne du noyau sur une droite, la densité de probabilité de présence croît, passe par un maximum pour  $\rho = 2$ , puis décroît comme le montre la courbe de la figure 1.4.b.

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  $\pi$ , 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  $\Psi_{2p_x}$  ou  $\Psi_{2p_y}$ , d'axes de révolution respectifs Ox et Oy.



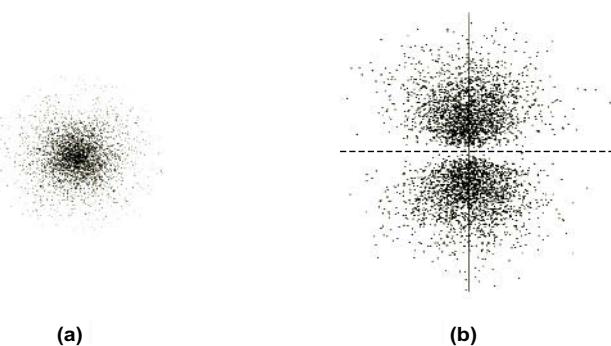
(a)



(b)

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)  $\Psi_{1S}$ , et (b)  $\Psi_{2p_z}$  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 :

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

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

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

(\*) L'ion Fe<sup>3+</sup> est plus stable que l'ion Fe<sup>2+</sup> qui a tendance à perdre un électron, c'est-à-dire à être oxydé en Fe<sup>3+</sup>. Même raisonnement pour Sn<sup>4+</sup> qui est plus stable que Sn<sup>2+</sup>.

### 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 : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>

Représentation des cases quantiques, et nombres quantiques des électrons :

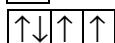
- Niveau  $n = 1$  : 1s<sup>2</sup> 

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  $n = 2$  :

2s<sup>2</sup>  de façon analogue : {2, 0, 0, +1/2} ; {2, 0, 0, -1/2}

2p<sup>4</sup> 

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 quantitative (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 :  $1s^2 \mathbf{2s^1}$   
Na :  $1s^2 2s^2 2p^6 \mathbf{3s^1}$

Groupe 2 Be :  $1s^2 \mathbf{2s^2}$   
Ca :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{4s^2}$

Groupe 4 Ti :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^2 4s^2}$   
Hf :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 \mathbf{5d^2 6s^2}$

Groupe 15 N :  $1s^2 \mathbf{2s^2 2p^3}$   
As :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \mathbf{4s^2 4p^3}$

Groupe 16 S :  $1s^2 2s^2 2p^6 \mathbf{3s^2 3p^4}$   
Te :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \mathbf{5s^2 5p^4}$

### 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 ( $[Kr] 4d^{10} 5s^0$ ), et qui se trouve dans le groupe 10 et dans la 5<sup>ème</sup> 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.

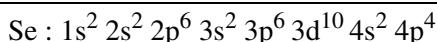
### Résultats

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

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

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

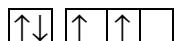
Ces informations permettent d'établir sa configuration électronique selon la règle de Klechkowski. On obtient :



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 :



Si	$Z = 14$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	
S	$Z = 16$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	

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

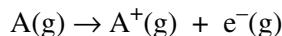
L'élément X appartient donc à la 3<sup>ème</sup> période et possède 6 électrons de valence. C'est le soufre S, dont la configuration est donnée ci-dessus.

#### 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.

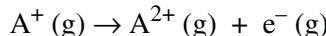
### 1.13\*\* Évolution des énergies d'ionisation au sein de la classification périodique

- 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  $\Delta H$  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 $I_1$*

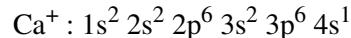
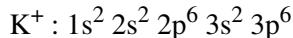
K et Ca sont les deux premiers éléments de la 4<sup>ème</sup> période. Dans une même période, quand  $Z$  croît, l'attraction noyau-cortège électronique augmente, le rayon atomique diminue et  $I_1$  augmente par conséquent :

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

## • 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  $\text{Ca}^{2+}$  résultant a pour configuration :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ , et est donc très stable ; en revanche l'ionisation de  $\text{K}^+$ , 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  $\text{Na}^+$ , 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) ;  ${}_2^4\text{He}$  désigne, soit l'atome d'hélium de nombre de masse 4, soit son noyau (c'est-à-dire une particule  $\alpha$  ; 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  ${}_2^4\text{He}^{2+}$  pour représenter la particule  $\alpha$ .

- *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 ;
- $^1_1\text{H}$ ,  $^2_1\text{H}$  (deutérium) et  $^3_1\text{H}$  (tritium) sont les isotopes naturels de l'hydrogène,  $^1_1\text{H}$  et  $^2_1\text{H}$  sont stables, mais le tritium  $^3_1\text{H}$  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  $\gamma$  (radiations électromagnétiques les plus énergétiques, de longueur d'onde  $\lambda < 10^{-10} \text{ m}$ ).

### ● *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	$\alpha$	$\beta^-$	$\beta^+$	$\gamma$
Type d'émission	noyaux d'hélium ${}^4_2\text{He}$	électrons ${}^0_{-1}\text{e}^-$ + antineutrinos ${}^{0-}_0\nu$	positons ${}^0_{+1}\text{e}^+$ + neutrinos ${}^{0+}_0\nu$	radiation électromagnétique de haute énergie
Schéma	${}^A_Z\text{X} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^{A-4}_{Z-2}\text{Y}$	${}^A_Z\text{X} \rightarrow {}^0_{-1}\text{e}^- + {}^A_{Z+1}\text{Y} + {}^{0-}_0\nu$	${}^A_Z\text{X} \rightarrow {}^0_{+1}\text{e}^+ + {}^A_{Z-1}\text{Y} + {}^{0+}_0\nu$	${}^{A'}_Z\text{Y}^* \rightarrow {}^{A'}_Z\text{Y} + \gamma$

*Remarque :* La radioactivité de type  $\beta^+$  n'est observée qu'avec les isotopes artificiels.

### ● Evolution 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.

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

$\lambda$  est la **constante de vitesse de désintégration**, et a la dimension : temps<sup>-1</sup>. 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 :

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

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

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  $N_0$ .

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

### ● 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 :

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

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

• Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire

## 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 :

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

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**

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

- *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 :

$$6,022 \cdot 10^{23} \times 1,66054 \cdot 10^{-27} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$$

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

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

**Exemple 2.6**

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

- La **masse molaire atomique**<sup>1</sup>  $M(\text{El})$  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  $\Delta m$ . Associé à cette **perte de masse**, se produit un dégagement d'énergie dont la valeur  $\Delta E$  est donnée par la relation d'Einstein :

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

où  $c_0$  est la célérité de la lumière dans le vide. La convention adoptée ici est de représenter  $\Delta m$  et  $\Delta E$  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  $\Delta m$  entre la masse des nucléons et celle du noyau est appelée **défaut de masse**. La quantité d'énergie  $\Delta E$  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  $\Delta E$  est grande. C'est pourquoi  $\Delta E$  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/nucléon<sup>2</sup>.

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  $^{56}\text{Fe}$  et de  $^{59}\text{Co}$ , 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

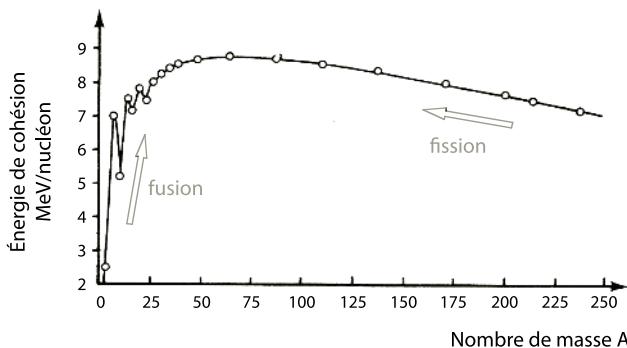


Figure 2.1

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

### ● Fission

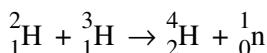
La **fission** est la fragmentation des noyaux lourds sous l'impact d'un bombardement de particules.

La fission de  $^{235}\text{U}$  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 :  $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

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

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

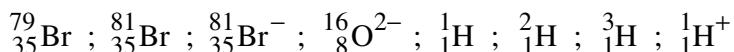
$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

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

Durée d'une année : 365,26 jours

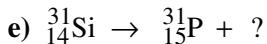
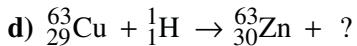
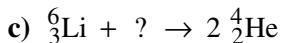
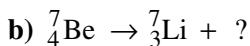
## 2.1\* Constitution des atomes et des ions

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 ( ${}_{88}^{226}\text{Ra}$ ) est le cinquième élément fils de la famille de l'uranium 238. Après une série de désintégrations successives de type  $\alpha$  ou  $\beta^-$ , il donne finalement naissance au noyau stable de plomb  ${}_{82}^{206}\text{Pb}$ .

• Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire

a) Quel est le nombre des désintégrations de type  $\alpha$  et  $\beta^-$  qui permettent de passer de  $^{226}_{88}\text{Ra}$  à  $^{206}_{82}\text{Pb}$  ?

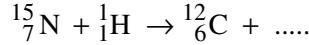
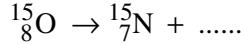
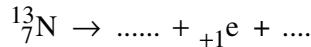
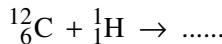
b) Les six premières étapes sont représentées ci-dessous. Les compléter en indiquant les numéros atomiques, les nombres de masse et le type d'émission radioactive :



## 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  $\beta^-$ .
- 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  $^{238}\text{U}$ , 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 minéral).

## 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  $^{18}\text{fluorodeoxyglucose}$  ( $^{18}\text{FDG}$ ), 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  $\beta^-$ . 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 ?

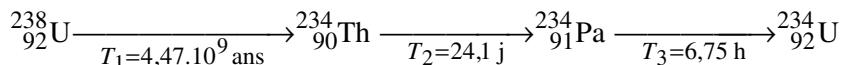
### 2.8\*\* Radioactivité d'un échantillon

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  $\text{Bq.g}^{-1}$ , 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  $\alpha$  vaut 4,0015 u, calculer l'énergie de cohésion du noyau d'hélium en MeV/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 ?

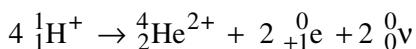
*Données complémentaires.*

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

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

## 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*

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

# 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  $^{14}\text{C}$ . 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  $^{234}\text{Th}$  (par exemple) est constant, puis dériver par rapport au temps. La dérivée est la vitesse d'accumulation de  $^{234}\text{Th}$ , qui est nulle. Or la vitesse d'accumulation de  $^{234}\text{Th}$  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.

• Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire

*Corrigés des exercices*

## 2.1\* Constitution des atomes et des ions

Définitions de  $A$  et  $Z$  : revoir le cours.

Isotope	Nombre de protons	Nombre de neutrons	Nombre d'électrons
$^{79}_{35}\text{Br}$	35	44	35
$^{81}_{35}\text{Br}$	35	46	35
$^{81}_{35}\text{Br}^-$	35	46	36
$^{16}_{8}\text{O}^{2-}$	8	8	10
$^1_1\text{H}$	1	0	1
$^2_1\text{H}$	1	1	1
$^3_1\text{H}$	1	2	1
$^1_1\text{H}^+$	1	0	0
$^{35}_{17}\text{Cl}$	17	18	17
$^{35}_{17}\text{Cl}^-$	17	18	18
$^{70}_{31}\text{Ga}^{3+}$	31	39	28
$^{235}_{92}\text{U}$	92	143	92
$^{238}_{92}\text{U}$	92	146	92

### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.1

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

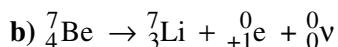
## 2.2\* Réactions nucléaires

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.



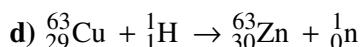
Désintégration de l'azote par bombardement  $\alpha$ , avec émission de protons ; ces derniers peuvent aussi être écrits  $^1_1\text{p}$ .



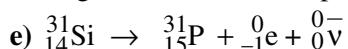
Désintégration spontanée du beryllium 7 avec émission de positons. La nature de l'émission indique que  $^7_4\text{Be}$  est un isotope artificiel.



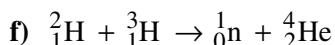
Fission du lithium 6 par bombardement avec des noyaux de deutérium, appelés aussi deutérons.



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



Désintégration spontanée du silicium 31 avec émission  $\beta^-$ .



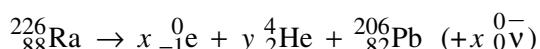
Fusion du deutérium et du tritium, objet d'expérimentations pour la production d'énergie sur Terre.

### 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, deuteron, particule  $\alpha$ .

### 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  $\beta^-$  et  $y$  émissions  $\alpha$ , on peut écrire :



On a donc :

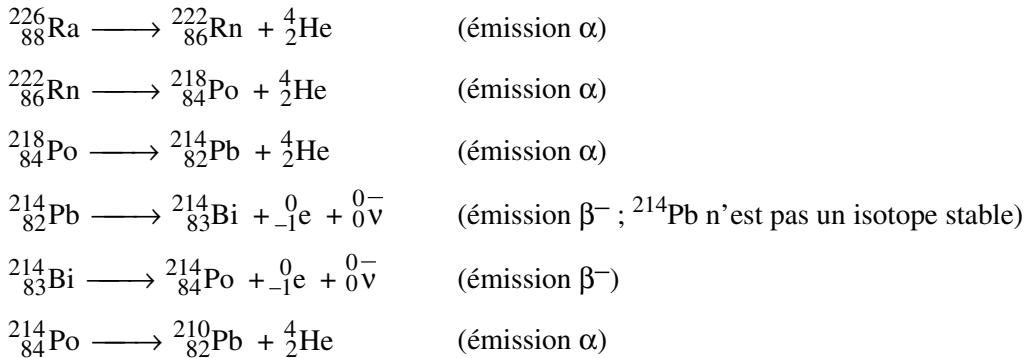
$$226 = x \times 0 + y \times 4 + 206 \quad \text{soit } y = 5$$

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

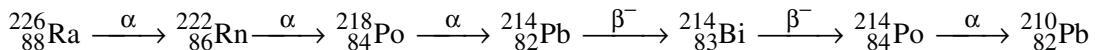
Lors du passage de  $^{226}_{88}\text{Ra}$  à  $^{206}_{82}\text{Pb}$ , il se produit 4 émissions  $\beta^-$  et 5 émissions  $\alpha$ .

• 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 :

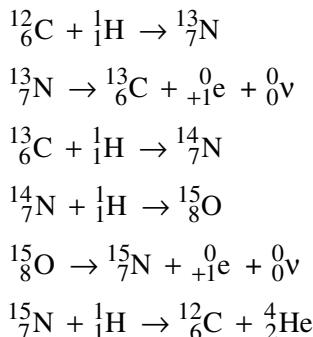


### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.3

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

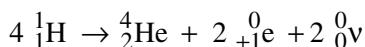
## 2.4\* Nucléosynthèse

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  ${}^1_1\text{H}$ , désintégrations  $\beta^+$ , 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,  ${}^{14}\text{C}$  n'est plus assimilé. La mesure de la teneur en  ${}^{14}\text{C}$ , qui décroît dans le temps par désintégration radioactive, permet de dater la mort.

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

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  ${}^{14}\text{C}$ , et  $A$  celle de l'échantillon à dater, de même masse, contenant  $N$  atomes de  ${}^{14}\text{C}$ . 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

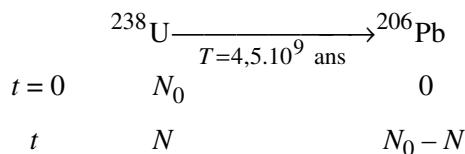
Avec une limite de détection de 1 %, la datation la plus éloignée avec  $^{14}\text{C}$  est :

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

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

### Datation à l'uranium 238

a) Dans ce cas, la désintégration du traceur,  $^{238}\text{U}$ , est suivie d'une succession de réactions avant d'aboutir à l'isotope stable  $^{206}\text{Pb}$ . La première étape, celle de la désintégration de  $^{238}\text{U}$ , 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 :  $T = 4,5 \cdot 10^9$  ans ;  $R = 0,75$

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

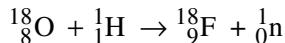
(à comparer à l'âge de la Terre qui est environ 5 milliards d'années, soit  $5 \cdot 10^9$  ans).

### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.5

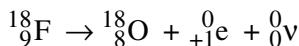
- Pour effectuer une datation, il faut pouvoir utiliser le déclin radioactif d'un isotope dont la période est du même ordre de grandeur que la durée que l'on veut mesurer.
- Les analyses cinétiques des processus de désintégration de  $^{14}\text{C}$  (une étape ; formation d'azote volatil non détectable), et de  $^{238}\text{U}$  (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 : $^{18}\text{F}$

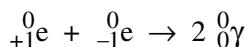
a) Sachant que le numéro atomique du fluor est 9, la réaction de production de  $^{18}\text{F}$  est :



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  $\lambda$  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,  $^{18}\text{F}$  est désintégré à 90 % ; il en reste 10 %, donc  $N_0/N = 10$ .

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

*Conclusion* :  $^{18}\text{F}$  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.

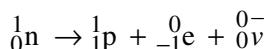
### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.6

- 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 :  $^{85}_{38}\text{Sr}$  ; 38 protons, 47 neutrons, 38 électrons

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

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

Lorsque les deux isotopes, de constante de désintégration  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , 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* :  $T_1 = 64$  j ;  $T_2 = 28,5$  ans =  $(28,5 \times 365,26)$  j

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

**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 :  $m = 85 + 90 = 175$  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 :  $T_1 = (64 \times 24 \times 3600)$  s.

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

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

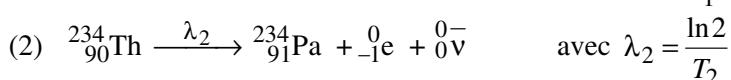
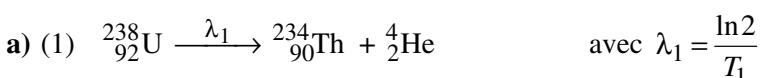
L'activité massique de l'échantillon vaut  $A / m = 5,1 \cdot 10^{12}$  Bq.g<sup>-1</sup>, soit :  $\approx 5 \text{ TBq.g}^{-1}$

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

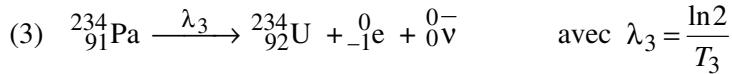
### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 2.8

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

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

*Conclusion :* Compte tenu de la valeur de  $T_1$ , et de la décroissance infime de  $N_1$  à l'échelle humaine, la radioactivité de  $^{238}\text{U}$ , 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  $^{238}\text{U}$  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  $1 \text{ u} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  :

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

c) Le noyau d'hélium  ${}_2^4\text{He}$  contient 4 nucléons :  $2p + 2n$ .

La somme des masses des nucléons vaut :

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

d) Une particule  $\alpha$  est un noyau  ${}_2^4\text{He}$ . 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,  $\Delta m$  est en kg et  $\Delta E$  est obtenu en J. Pour l'obtenir en eV, il faut diviser la valeur en J par  $1,602 \cdot 10^{-19}$ . Pour rapporter  $\Delta E$  à un nucléon, il faut ensuite diviser le résultat obtenu par 4.

• Noyau atomique, radioactivité, masse atomique et énergie nucléaire

*Calcul :*

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

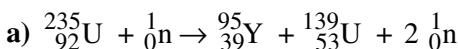
soit :

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

**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 :

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

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,  $\Delta m$  est en kg et  $\Delta E$  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  ${}^{235}_{92}\text{U}$  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  ${}^{235}_{92}\text{U}$  fragmenté est :

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

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

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

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

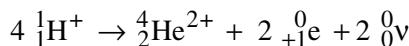
$$Q = m_{\text{eau}} \times c_p \times \Delta\theta$$

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

$m_{\text{eau}} = 192,5 \text{ tonnes}$

## 2.12\*\* Énergie libérée par une fusion nucléaire

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



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

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

Le calcul de  $\Delta m$  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 :  $(4 \times 1,0073 \times 1,66054 \cdot 10^{-24}) \text{ g}$

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  ${}^{235}\text{U}$ )

### 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 ( $\approx 200 \text{ MeV}$  par réaction de fission).

# 3

# LA LIAISON COVALENTE

## RAPPELS DE COURS

La liaison covalente est une liaison forte (énergie > 100 kJ.mol<sup>-1</sup>) et dirigée. Elle assure la cohésion des molécules (*ex.* : gaz ammoniac NH<sub>3</sub>), des macromolécules (*ex.* : protéines) et des cristaux covalents (*ex.* : quartz SiO<sub>2</sub>; 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).

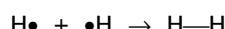
Les schémas de Lewis servent à représenter la formation des liaisons, ou à visualiser la répartition des électrons de valence des atomes au sein des molécules neutres ou des ions. Le plus souvent, les doublets (ou paires) d'électrons sont représentés par des tirets et les électrons célibataires par des 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<sup>2</sup> np<sup>6</sup> 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.

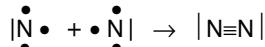
#### **Exemple 3.1**

Formation de la simple liaison au sein du dihydrogène H<sub>2</sub>.

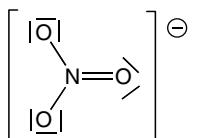


**Exemple 3.2**

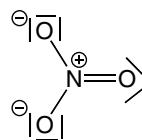
Formation de la triple liaison au sein du diazote N<sub>2</sub>.

**Exemple 3.3**

Représentation de l'ion nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



ou, avec les charges formelles :



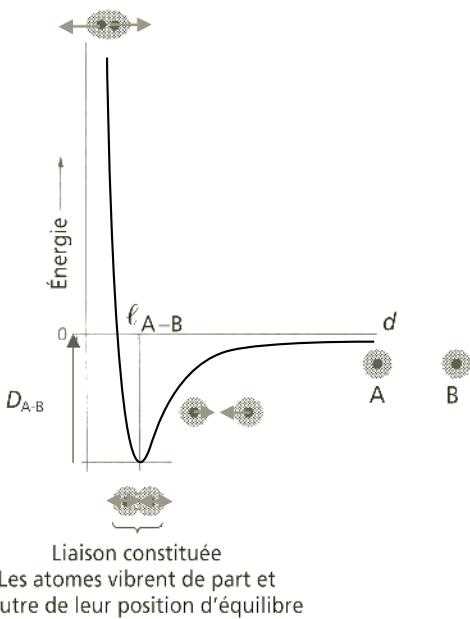
- *Énergie du système constitué de deux atomes*

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**  $\ell_{A-B}$  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  $\Psi$ . Selon cette méthode, les O.M. ont la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\Psi_i$ , 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.  $\Psi_i$  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 ( $\sigma$  et  $\sigma^*$ ).
- 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 ( $\pi$  et  $\pi^*$ ). 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. antiliane 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  $\sigma$  ; une **double liaison** est formée d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$  ; une **triple liaison** est formée d'une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$ .

Les liaisons  $\pi$  sont moins fortes que les liaisons  $\sigma$ . 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) prédictive par le modèle VSEPR (*Valence-Shell Electron-Pair Repulsion*).

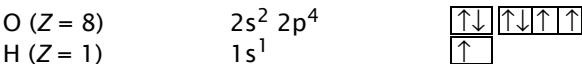
● *Théorie de la liaison de valence et hybridation des orbitales atomiques*

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**



Les configurations électroniques externes de O et de H sont :

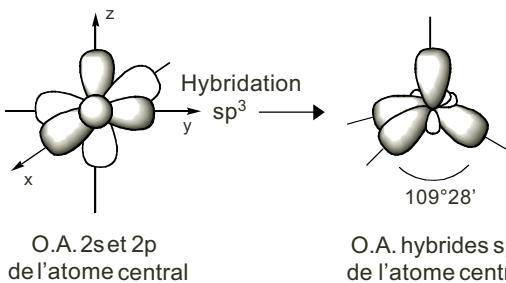
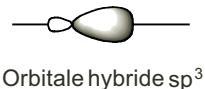
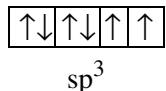


Chaque liaison O-H se forme par appariement de l'électron célibataire de l'atome H avec un des électrons célibataires 2p de l'atome O. Cependant l'expérience montre que l'angle entre les liaisons O-H de l'eau vaut  $104,5^\circ$  et non  $90^\circ$ , comme le laisserait supposer l'orthogonalité des orbitales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

Pour rendre compte de cette observation, il est proposé que les quatre O.A. de O ( $\Psi_{2s}$ ,  $\Psi_{2p_x}$ ,  $\Psi_{2p_y}$ ,  $\Psi_{2p_z}$ ) 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 :



**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  $\sigma$ .

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).

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

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

### Exemple 3.5

Forme de l'ion nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

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 AX<sub>3</sub>. Cela permet de prévoir que NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 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**  $\Delta H_{A-B}^0$  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<sup>-1</sup>. 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  $\pm 5$  kJ.mol<sup>-1</sup>.

### ● Longueur de liaison

La **longueur de liaison**  $\ell_{A-B}$  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  $\sigma$  vers B polarise la liaison :



- $\delta$  mesure le **caractère ionique partiel** de la liaison.  $\delta$  est compris entre 0 (liaison apolaire) et 1 (atomes ionisés : A<sup>+</sup> B<sup>-</sup>).
- 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 :

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

### • 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.

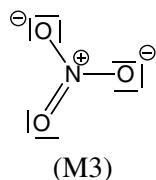
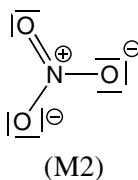
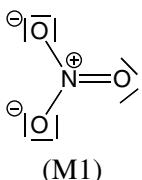
Une molécule qui possède un moment dipolaire permanent non nul est dite **molécule polaire**. Un liquide constitué de molécules polaires est un **liquide polaire**.

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.

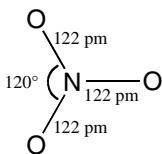
## 3.4 MÉSOMÉRIE (OU RÉSONANCE)

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

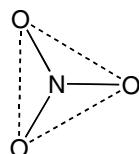
Reprenons le cas de l'ion nitrate. La représentation de Lewis donnée ci-dessus (exemple 3.3) distingue les trois atomes O, car elle comporte une double liaison N=O et deux simples liaisons N–O, de longueurs différentes. Ce sont donc trois représentations de Lewis qui sont *a priori* acceptables :



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.



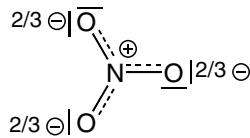
Caractéristiques géométriques  
(expérience)



VSEPR

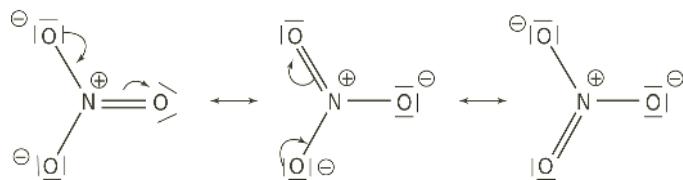
L'équivalence des trois liaisons N–O est interprétée par la **délocalisation des électrons  $\pi$**  sur ces trois liaisons. La structure réelle est ainsi intermédiaire entre celles des formes (M1), (M2) et

(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  $\pi$  ou paires libres, jamais électrons  $\sigma$ ).

### ● 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

- a) 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  $N_2$ .
- b) 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.
- c) Quelle propriété magnétique des molécules  $B_2$  et  $ClO$  peut-on en déduire ?
- d) Combien valent les indices de liaison de  $B_2$  et de  $ClO$  ?

### 3.2\*\* Le monoxyde d'azote NO

- a) 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  $NO$  ?
- b) Donner la représentation de Lewis du cation nitrosole  $NO^+$ , puis celle de  $NO$ .
- c) 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 :

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

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

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

### 3.5\*\* Composés fluorés et oxygénés du xénon

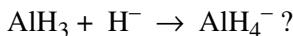
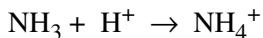
Dans certaines conditions de température et de pression, le xénon, le krypton et le radon peuvent s'unir directement avec l'oxygène ou le fluor. Prévoir la forme géométrique des composés suivants par la méthode VSEPR :

- a)  $XeO_3$  ;  $XeO_4$ .
- b)  $XeF_2$  ;  $XeF_4$  ;  $XeF_6$ .

Parmi les composés ci-dessus, seul  $\text{XeO}_4$  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  $\text{XeF}_6$  qui a la forme d'un octaèdre un peu déformé. Trois liaisons  $\text{Xe}-\text{F}$  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 ( $\text{NH}_3$ ) et d'alane ( $\text{AlH}_3$ ).
- b) Quelles liaisons s'établissent lors des réactions acide-base :

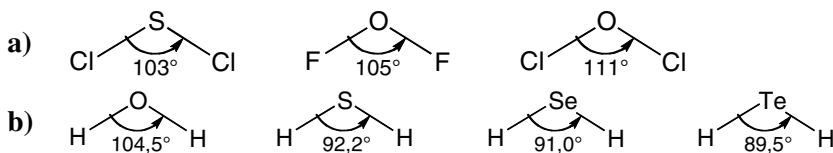


Quelles modifications de géométrie en résulte-t-il pour  $\text{NH}_3$  et  $\text{AlH}_3$  ?

- 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  $\text{CoF}_6^{3-}$  a montré que :
- $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  est linéaire,
  - $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  a une forme carrée,
  - $\text{CoF}_6^{3-}$  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.

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

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

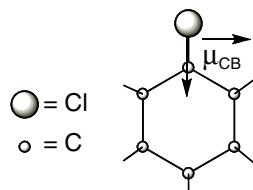
La longueur de la liaison simple C-C est 154 pm. Calculer la longueur maximale d'une chaîne carbonée  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-$ , chaque atome de carbone étant en état d'hybridation  $\text{sp}^3$ .

### 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  $\ell_{\text{C}-\text{O}} = 143 \text{ pm}$  et que  $\ell_{\text{C}=\text{O}} = 120 \text{ pm}$ .

### 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 :  $\mu_{exp} = 2,25 \text{ D}$  ;
- 1,3-dichlorobenzène :  $\mu_{exp} = 1,48 \text{ D}$  ;
- 1,4-dichlorobenzène :  $\mu_{exp} = 0$ .

### 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 ( $\ell_{O-O} = 128 \text{ pm}$ ). Établir la forme de la molécule d'ozone et justifier le fait que  $\ell_{O-O}$  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).

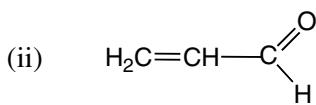
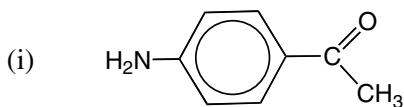
*Précisions.*

Aucune des molécules étudiées n'est cyclique.

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

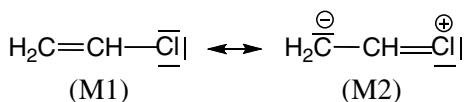
### 3.14\*\* Résonance au sein de composés organiques

- 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 :



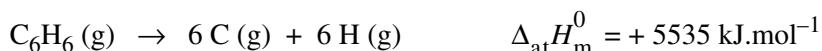
## • La liaison covalente

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 électronégatif du chlore ?

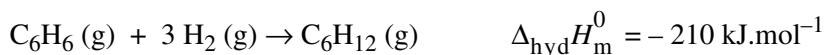
### 3.15\*\*\* Énergie de résonance

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

*Atomisation :*



*Hydrogénéation :*



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

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

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

*Rappel.* Une enthalpie standard de réaction  $\Delta_rH^0$  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,  $\Delta_rH^0 < 0$  ; réaction exothermique,
- absorption de chaleur,  $\Delta_rH^0 > 0$  ; 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  $\text{AX}_m\text{E}_n$  ; 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).

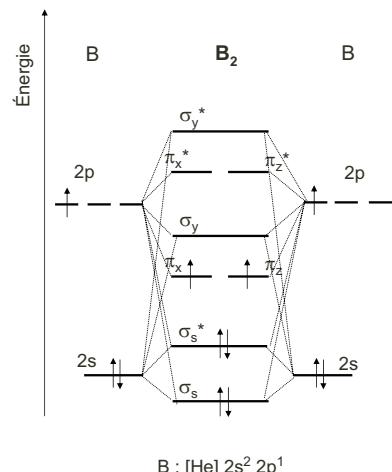
**3.7** Raisonner sur la probabilité de localisation des paires liantes entre les atomes liés deux à deux, compte tenu des électronégativités respectives de chacun des éléments impliqués.

- 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  $\mu$  et caractère ionique partiel  $\delta$ .
- 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  $\pi$  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 O<sub>2</sub>, dont la molécule comporte aussi deux électrons célibataires, est paramagnétique.

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

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

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

Le calcul donne :

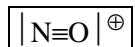
- pour B<sub>2</sub>     $I.\ell. = \frac{1}{2} (4 - 2) = 2$
- pour ClO     $I.\ell. = \frac{1}{2} (8 - 5) = 1,5$  ; le nombre d'électrons de la molécule étant impair, l'indice de liaison n'est pas un nombre entier.

## 3.2\*\* Le monoxyde d'azote NO

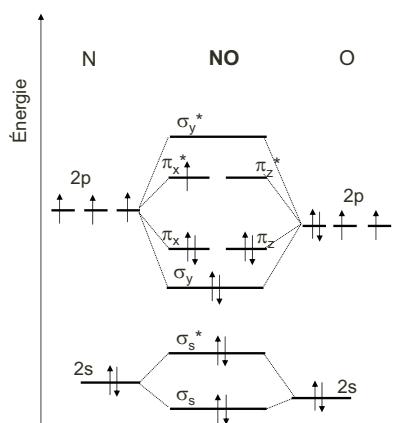
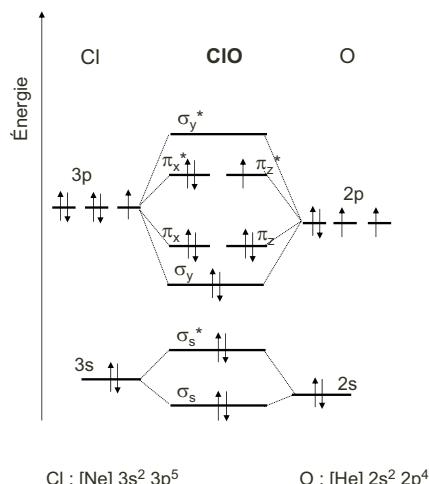
a) L'oxygène, plus électronégatif est à droite et les niveaux d'énergie de ses O.A. sont un peu plus bas que ceux des O.A. analogues de N.

L'électron célibataire de NO le rend paramagnétique.

b) Pour établir la structure de Lewis de NO<sup>+</sup>, 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  $\delta$  le caractère ionique partiel de la liaison :



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

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

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

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

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

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

### Ce qu'il faut retenir des exercices 3.1 et 3.2

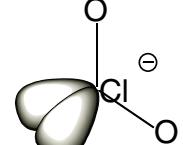
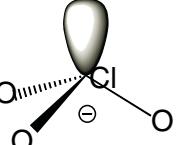
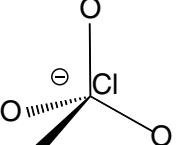
- La construction des diagrammes d'énergie des O.A. et des O.M. de molécules diatomiques, homonucléaires et hétéronucléaires.
- Le paramagnétisme associé à la présence d'au moins un électron célibataire.
- La méthode pour établir les représentations de Lewis.
- La détermination du caractère ionique partiel 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	$\text{ClO}^-$	$\text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_4^-$
<i>Électrons de valence</i>	$7 + 6 + 1 = 14$	$7 + 2 \times 6 + 1 = 20$	$7 + 3 \times 6 + 1 = 26$	$7 + 4 \times 6 + 1 = 32$
<i>Paires à répartir</i>	7	10	13	16
<i>Lewis</i>	$[\underline{\text{Cl}}-\underline{\text{O}}]^\ominus$	$\begin{bmatrix} \underline{\text{O}}-\underline{\text{Cl}} \\   \\ \underline{\text{O}} \end{bmatrix}^\ominus$	$\begin{bmatrix} \underline{\text{O}}-\underline{\text{Cl}}-\underline{\text{O}} \\   \\ \underline{\text{O}} \end{bmatrix}^\ominus$	$\begin{bmatrix} \underline{\text{O}} \\   \\ \underline{\text{O}}-\underline{\text{Cl}}-\underline{\text{O}} \\   \\ \underline{\text{O}} \end{bmatrix}^\ominus$
<i>VSEPR</i>	$\text{AXE}_3$	$\text{AX}_2\text{E}_2$	$\text{AX}_3\text{E}$	$\text{AX}_4$

## • La liaison covalente

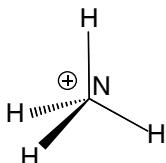
Anion	$\text{ClO}^-$	$\text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_4^-$
Géométrie de base	tétraèdre			
Forme	linéaire	triangulaire (isocèle)	pyramide	tétrédrique
Schéma				



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.

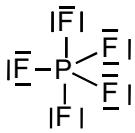
- b) Pour le cation ammonium  $\text{NH}_4^+$ , on procède comme précédemment. Il y a :  $5 + 4 \times 1 - 1 = 8$  électrons de valence, soit 4 paires à répartir.

La méthode VSEPR donne  $\text{AX}_4$  et la forme de l'ion est celle d'un tétraèdre :



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

- a) La représentation de Lewis de  $\text{PF}_5$  fait apparaître l'**hypervalence** du phosphore, c'est-à-dire une dérogation à la règle de l'octet.



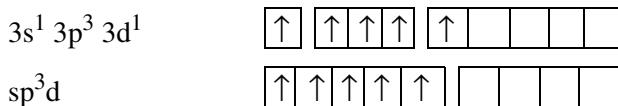
Quel en est le sens physique ?

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 ( $\text{F}^-$ ). Il faut donc

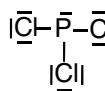
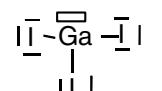
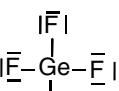
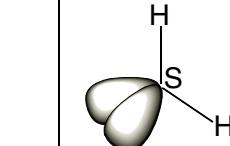
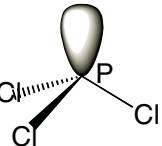
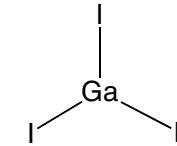
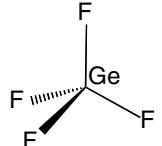
considérer que, lors de l'établissement des liaisons, l'énergie dégagée permet la promotion d'un électron 3s de P dans une orbitale 3d vacante, et la formation de 5 O.A. hybrides  $sp^3d$ , décrivant chacune un électron.



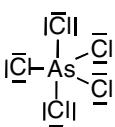
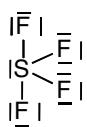
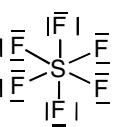
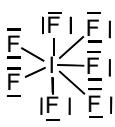
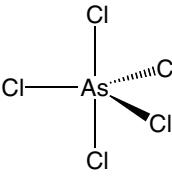
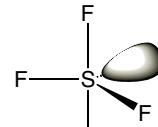
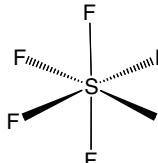
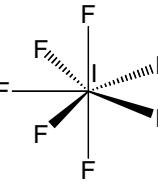
L'azote ( $Z = 7$ , groupe 15 comme P), de configuration externe  $2s^2 \ 2p^3$ , appartient lui, à la deuxième période. Il ne possède pas de sous-couche d, et ne peut donc pas se trouver en état d'hypervalence comme P. Par conséquent,  $NF_5$  ne peut pas exister.

*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 <sub>2</sub> S	PCl <sub>3</sub>	GaI <sub>3</sub>	GeF <sub>4</sub>
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			 Lacune électronique sur Ga	
VSEPR	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	AX <sub>3</sub> E	AX <sub>3</sub>	AX <sub>4</sub>
Hybridation atome central	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>
Géométrie de base	tétraèdre	tétraèdre	triangle équilatéral	tétraèdre
Forme	triangle (isocèle)	pyramide	triangle (équilatéral)	tétraèdre
Schéma				

• La liaison covalente

Composé	$\text{AsCl}_5$	$\text{SF}_4$	$\text{SF}_6$	$\text{IF}_7$
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	$5 + 5 \times 7 = 40$	$6 + 4 \times 7 = 34$	$6 + 6 \times 7 = 48$	$7 + 7 \times 7 = 56$
Paires à répartir	20	17	24	28
Lewis	 Hypervalence pour As	 Hypervalence pour S	 Hypervalence pour S	 Hypervalence pour I
VSEPR	$\text{AX}_5$	$\text{AX}_4\text{E}$	$\text{AX}_6$	$\text{AX}_7$
Hybridation atome central	$\text{sp}^3\text{d}$	$\text{sp}^3\text{d}$	$\text{sp}^3\text{d}^2$	$\text{sp}^3\text{d}^3$
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,  $\text{IF}_7$  est symbolisé par  $\text{AX}_7$ . 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  $\text{IF}_7$ , 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  $\text{XeF}_6$  ( $\text{AX}_6\text{E}$ ) 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  $\text{H}_2\text{S}$  ;  $\text{PCl}_3$  ;  $\text{SF}_4$ .

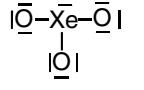
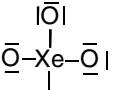
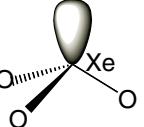
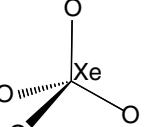
### Ce qu'il faut retenir des exercices 3.3 et 3.4

- La démarche systématique qui consiste à établir la représentation de Lewis puis à formuler  $\text{AX}_m\text{E}_n$  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

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

a)

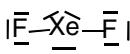
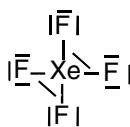
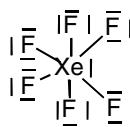
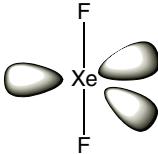
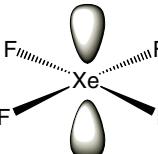
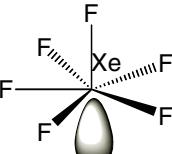
Composé	$\text{XeO}_3$	$\text{XeO}_4$
Électrons de valence	$8 + 3 \times 6 = 26$	$8 + 4 \times 6 = 32$
Paires à répartir	13	16
Lewis		
VSEPR	$\text{AX}_3\text{E}$	$\text{AX}_4$
Géométrie de base	tétrâdre	tétrâdre
Forme	pyramide	tétrâdre
Schéma		

- 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  $\text{XeF}_6$  ( $\text{AX}_6\text{E}$ ) la forme de bipyramide pentagonale correspondant au nombre stérique  $NS = 7$ , comme pour  $\text{IF}_7$

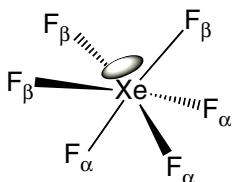
## • La liaison covalente

(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  $90^\circ$ .

Composé	XeF <sub>2</sub>	XeF <sub>4</sub>	XeF <sub>6</sub>
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 <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	AX <sub>6</sub> E
Géométrie de base	bipyramide à base triangulaire	bipyramide à base carrée (octaèdre)	<b>hypothèse :</b> bipyramide pentagonale
Forme	linéaire	carré	pyramide
Schéma			

Pourtant, l'expérience montre que la structure prévue ci-dessus pour XeF<sub>6</sub> 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 XeF<sub>6</sub>. La forme est celle d'un octaèdre un peu déformé. Appelons Xe-F<sub>β</sub> les trois liaisons les plus longues et Xe-F<sub>α</sub> les trois liaisons les plus courtes (5 pm de moins que Xe-F<sub>β</sub>). Sur chaque diagonale, les atomes opposés F<sub>α</sub> et F<sub>β</sub> ne sont pas tout à fait alignés avec Xe central ; donc les angles rentrants F<sub>α</sub>XeF<sub>β</sub> 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  $\text{Xe}-\text{F}_\beta$  voisines ainsi que la déformation des angles  $\overbrace{\text{F}_\alpha \text{Xe} \text{F}_\beta}$ . La géométrie de base reste celle d'un édifice symbolisé par  $\text{AX}_6$  (octaèdre), ce qui traduit l'absence d'influence de la paire non liante sur la géométrie de base de l'édifice.

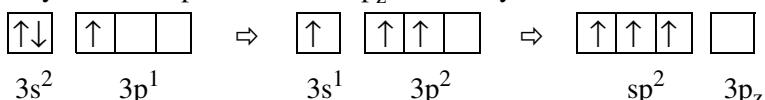
### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.5

- 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  $\text{XeF}_6$  n'est pas correctement prévue par la méthode VSEPR, et constitue une exception.

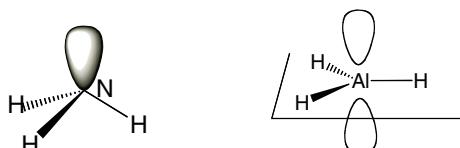
### 3.6\*\* Formation d'une liaison de covalence dative et stéréochimie

- a) En utilisant la méthode développée dans les exercices 3.3 à 3.5, on conclut que  $\text{NH}_3$  ( $\text{AX}_3\text{E}$ ) a une forme pyramidale, et que  $\text{AlH}_3$  ( $\text{AX}_3$ ) 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  $\boxed{\phantom{0}}$ .

Plus précisément, Al ( $Z = 13$ ), dont la configuration électronique est  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ , subit une excitation et une hybridation  $sp^2$ . 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  $\text{NH}_3$  dont la paire non liante est griseée, et la molécule plane  $\text{AlH}_3$ , dont l'orbitale vacante est représentée en blanc.



- b) La configuration électronique de H étant :  $1s^1$ , l'ion hydrogène  $\text{H}^+$  ( $1s^0$ ) possède une lacune électronique qui est son orbitale sphérique vacante  $1s$ . Quant à l'ion hydrure  $\text{H}^-$  ( $1s^2$ ), il porte une paire libre. Par conséquent :



il s'établit une liaison de covalence dative entre  $\text{NH}_3$  (donneur du doublet) et  $\text{H}^+$  (accepteur de doublet en raison de la lacune électronique).



il s'établit, de façon analogue, une liaison de covalence dative entre l'ion hydrure  $\text{H}^-$  (donneur du doublet) et  $\text{AlH}_3$  (accepteur de doublet).

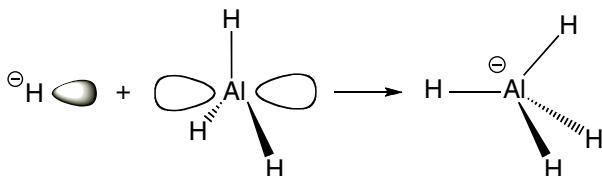
### • La liaison covalente

Ces réactions sont des **réactions acido-basiques de Lewis**. Les donneurs de doublets  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}^-$  sont des **bases de Lewis**, les accepteurs de doublets  $\text{H}^+$  et  $\text{AlH}_3$  sont des **acides de Lewis**.

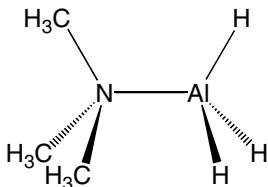
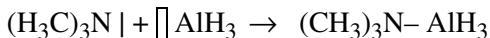
Les espèces produites :  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{AlH}_4^-$  (symbolisés par  $\text{AX}_4$  selon VSEPR) ont chacune la forme d'un tétraèdre.



Lors de ces réactions, la géométrie de l'atome N de  $\text{NH}_3$  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 ( $\text{AlH}_3$ ), sont finalement dirigés dans les directions des axes d'un tétraèdre ( $\text{AlH}_4^-$ ). 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  $\text{[] AlH}_3$  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.



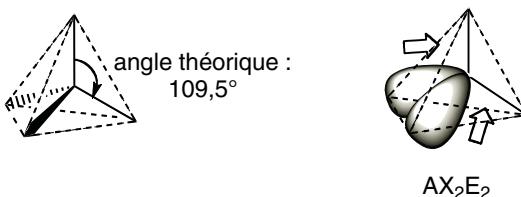
La modification de géométrie autour de Al est analogue à celle décrite dans la question b).

### 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  $\text{AX}_2\text{E}_2$  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 à 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  $\text{SCl}_2$  (I) et  $\text{OCl}_2$  (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 contrecarre l'influence des paires non liantes et l'angle  $\beta$  ( $111^\circ$ ) 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  $\alpha$  ( $103^\circ$ ) reste inférieur à  $109,5^\circ$ .

- Comparons  $\text{OF}_2$  (II) et  $\text{OCl}_2$  (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  $\gamma$  ( $105^\circ$ ) est ainsi inférieur à  $109,5^\circ$ , contrairement à  $\beta$  ( $111^\circ$ ).

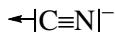
**b)** Même discussion que dans la première partie de la question a). Les composés diffèrent par l'atome central qui est successivement : O ; S ; Se ; Te, correspondant aux éléments successifs rencontrés en descendant dans le groupe 16. Quand on passe de  $\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{H}_2\text{Te}$ , 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  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$  et  $\text{F}^-$ . Les doublets libres susceptibles d'être cédés par ces ligands sont représentés ci-dessous par  $\leftrightarrow\mid$  :



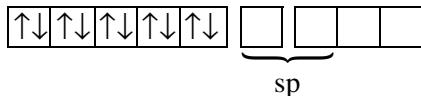
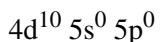
**b)** *Rappel* : Un métal de transition appartenant à la période  $n$  possède une sous-couche  $(n - 1)$  d, soit incomplète (groupes 3 à 10), soit saturée de ses 10 électrons (groupes 11 et 12).

Les explications qui suivent s'appuient sur la théorie de la liaison de valence et de l'hybridation des orbitales atomiques.

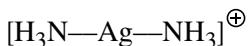
(i)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  ( $\text{Ag}^+$ , 2  $\text{NH}_3$ )

$\text{Ag}$  ( $Z = 47$ ) a pour configuration électronique  $[\text{Kr}] 4\text{d}^{10} 5\text{s}^1$

$\text{Ag}^+$  a pour configuration externe :



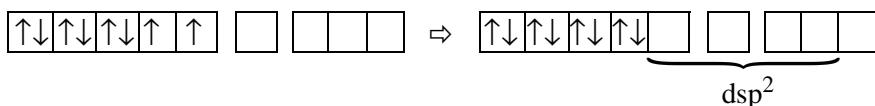
Deux liaisons de covalence datives s'établissant avec deux molécules de  $\text{NH}_3$ , l'hybridation des O.A. de l'argent est de type sp. Les liaisons covalentes sont alignées de part et d'autre de l'ion  $\text{Ag}^+$ .



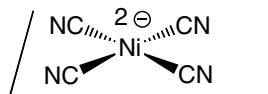
(ii)  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  ( $\text{Ni}^{2+}$ , 4  $\text{CN}^-$ )

$\text{Ni}$  ( $Z = 28$ ) a pour configuration électronique : [Ar]  $3d^8 4s^2$

$\text{Ni}^{2+}$  a pour configuration externe :  $3d^8 4s^0 4p^0$  :

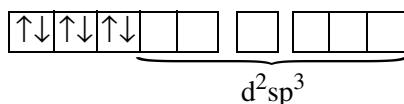


Pour que quatre liaisons datives puissent s'établir, l'hybridation des O.A. du nickel est de type  $dsp^2$ . Les quatre orbitales hybrides  $dsp^2$  étant coplanaires, perpendiculaires et dirigées selon les diagonales d'un carré, les liaisons de coordination s'établissent dans ces directions.

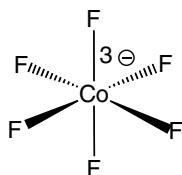
(iii)  $\text{CoF}_6^{3-}$  ( $\text{Co}^{3+}$ , 6  $\text{F}^-$ )

$\text{Co}$  ( $Z = 27$ ) a pour configuration électronique : [Ar]  $3d^7 4s^2$

$\text{Co}^{3+}$  a pour configuration externe :  $3d^6 4s^0 4p^0$ . Comme précédemment pour  $\text{Ni}^{2+}$ , 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  $\lambda$  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  $\Delta H^0$  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 :  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ;  $\Delta H^0(\text{C}-\text{F}) = 485 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^0(\text{C}-\text{Cl}) = 327 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ .

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 ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ).

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.

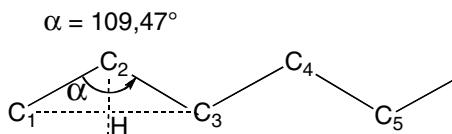
### 3.10\*\* Longueur de liaison C–C et longueur d'une chaîne –(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> –

Au sein d'une chaîne d'hydrocarbure saturé, les atomes de carbone sont hybridés selon sp<sup>3</sup> (symbole : AX<sub>4</sub>). Les doublets liants entourant chaque atome C sont orientés suivant les axes d'un tétraèdre, formant entre eux l'angle théorique de 109,47°.

Soit la chaîne CH<sub>3</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>–, 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  $x = C_1C_3$ , est telle que :

$$\frac{x}{2} = HC_3 = C_2C_3 \times \sin \frac{\alpha}{2} = \ell_{C-C} \times \sin \frac{\alpha}{2}$$

La chaîne CH<sub>3</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>– comporte 9 atomes de carbone ; il y a 4 intervalles entre atomes numérotés impairs. La longueur maximale de cette chaîne est alors :

$$\ell_{\max} = 4 \times x = 4 \times 2 \times \ell_{C-C} \times \sin \frac{\alpha}{2}$$

*Application numérique :*  $\ell_{C-C} = 154 \text{ pm}$  ;  $\alpha = 109,47^\circ$

$$\ell_{\max} = 4 \times 2 \times 154 \times \sin \frac{109,47}{2} = 1005,92 \text{ pm} \quad \boxed{\ell_{\max} \approx 1 \text{ nm}}$$

#### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.10

- L'orientation géométrique des doublets autour d'un atome de carbone sp<sup>3</sup>.
- 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  $\mu$  et de la longueur de liaison  $\ell$  par :

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

Application numérique :  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Liaison C–O :  $\mu = 1,2 \times 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$  ;  $\ell_{\text{C–O}} = 143 \text{ pm}$

$$\delta = \frac{1,2 \times 3,336 \cdot 10^{-30}}{1,602 \cdot 10^{-19} \times 143 \cdot 10^{-12}} = 0,1747 \quad \text{soit : } \boxed{\delta (\text{C–O}) = 17,5 \%}$$

Liaison C=O :  $\mu = 2,7 \times 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$  ;  $\ell_{\text{C=O}} = 120 \text{ pm}$

$$\delta = \frac{2,7 \times 3,336 \cdot 10^{-30}}{1,602 \cdot 10^{-19} \times 120 \cdot 10^{-12}} = 0,4685 \quad \text{soit : } \boxed{\delta (\text{C=O}) = 46,9 \%}$$

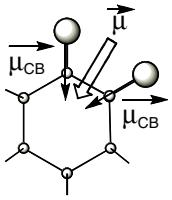
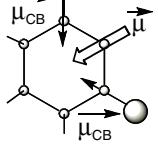
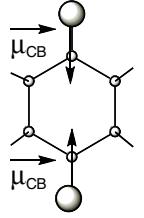
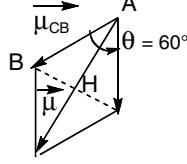
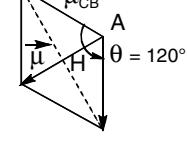
#### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.11

- 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  $\vec{\mu}_{\text{CB}}$ . Les schémas ci-dessous indiquent la composition des moments de liaison pour chacun des trois dichlorobenzènes.

<i>1,2-dichlorobenzène</i>	<i>1,3-dichlorobenzène</i>	<i>1,4-dichlorobenzène</i>
		
		$\vec{\mu} = \vec{0}$

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,

$$\begin{aligned} AH &= \frac{\mu}{2} = \mu_{CB} \times \cos \frac{\theta}{2} \\ \mu &= 2 \mu_{CB} \times \cos \frac{\theta}{2} \end{aligned}$$

*Application numérique :  $\mu_{CB} = 1,57 \text{ D}$*

$$1,2 \text{ dichlorobenzène : } \theta = 60^\circ ; \mu = 2 \times 1,57 \times \cos \frac{60}{2} \quad \text{soit : } \boxed{\mu = 2,72 \text{ D}} (\mu_{\text{exp}} = 2,25 \text{ D})$$

$$1,3 \text{ dichlorobenzène : } \theta = 120^\circ ; \mu = 2 \times 1,57 \times \cos \frac{120}{2} \quad \text{soit : } \boxed{\mu = 1,57 \text{ D}} (\mu_{\text{exp}} = 1,48 \text{ D})$$

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  $\vec{\mu}_{\text{C–Cl}}$  une valeur différente de  $\vec{\mu}_{\text{CB}}$ , 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.

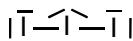
## 3.13\*\*\* Géométrie de quelques espèces triatomiques. Résonance

### a) Ion triiodure $I_3^-$

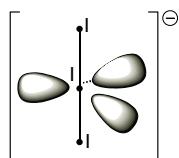
I appartient au groupe 17, et possède donc 7 électrons de valence.

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

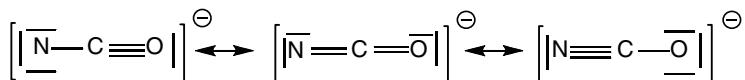
*Remarque :* L'hypervalence de l'iode central traduit son hybridation  $sp^3d$ .

- b) L'ion cyanate  $\text{NCO}^-$ , le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  et l'ion azoture  $\text{N}_3^-$  comportent chacun 22 électrons. Ce sont des espèces isoélectroniques.

### **Ion cyanate $\text{NCO}^-$**

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 :

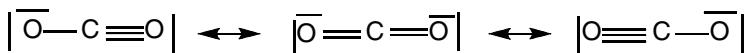


$\text{NCO}^-$  est symbolisé par  $\text{AX}_2$ . Sa géométrie de base et sa forme sont linéaires. Il y a résonance entre les trois formes mésomères limites ci-dessus.

### **Dioxyde de carbone $\text{CO}_2$**

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 :

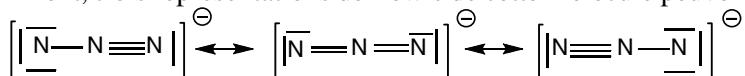


Comme  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{CO}_2$  est symbolisé par  $\text{AX}_2$ . La molécule est linéaire et siège d'une résonance entre les trois formes mésomères limites écrites ci-dessus.

### **Ion azoture $\text{N}_3^-$**

Le nombre total d'électrons de valence est :  $3 \times 5 + 1 = 16$ , soit 8 paires.

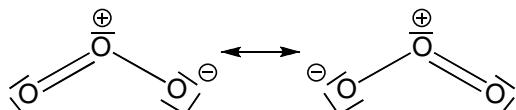
Comme précédemment, trois représentations de Lewis de cette molécule peuvent être proposées :



Comme  $\text{NCO}^-$  et  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_3^-$  est symbolisé par  $\text{AX}_2$ , où A est l'atome d'azote central. De façon analogue aux précédentes molécules,  $\text{N}_3^-$  est linéaire et siège d'une résonance. On relève d'ailleurs la similitude entre les formes mésomères limites des trois composés.

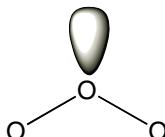
- c) O appartenant au groupe 16, et ayant donc 6 électrons de valence, le nombre total d'électrons de valence est :  $3 \times 6 = 18$ , soit 9 paires.

Deux représentations de Lewis de  $\text{O}_3$  peuvent être proposées :



La molécule est symbolisée par  $\text{AX}_2\text{E}$  (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  $\ell_{\text{O}-\text{O}}$  (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 O<sub>2</sub>).



*Remarque.*

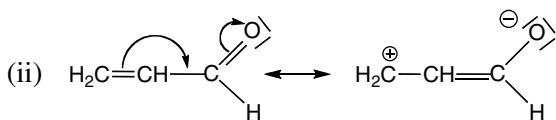
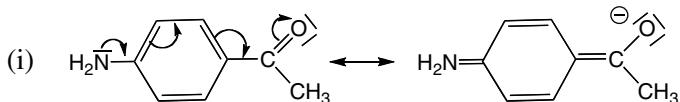
On doit attendre un angle de liaison un peu inférieur à 120°, en raison de la répulsion du doublet libre sur les paires liantes. Cete prévision est conforme à l'expérience, l'angle de liaison valant 116,13°.

### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.13

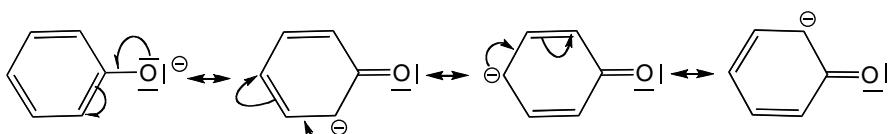
- La variété de structures, avec résonance ou non, avec hypervalence ou non, que peuvent présenter des édifices triatomiques.
- L'obtention de plusieurs structures de Lewis acceptables signifie qu'il y a résonance.

## 3.14\*\* Résonance au sein de composés organiques

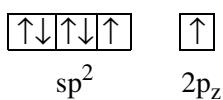
- a) Les formes mésomères limites demandées sont :



- (iii) Le composé étudié est le phénate de sodium C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> Na<sup>+</sup>. C'est l'ion phénate C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> qui est le siège de la résonance.

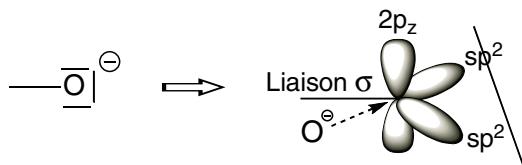


Pour qu'il y ait mésomérie, l'oxygène doit se trouver en état d'hybridation sp<sup>2</sup>. La configuration de ses 6 électrons externes s'écrit alors :



### • La liaison covalente

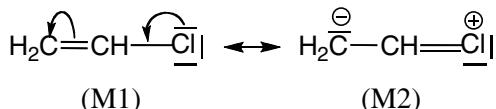
- L'électron célibataire  $sp^2$  sert à établir la liaison  $\sigma$  avec l'atome de carbone.
  - Quant à l'électron célibataire  $2p_z$ , il peut, au sein des formes mésomères :
    - soit établir la liaison  $\pi$  avec l'atome de carbone,
    - soit, apparié avec l'électron responsable de la charge 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.



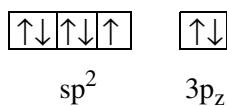
Rappelons toutefois que les formes mésomères ne sont pas des structures stables existantes, et que la molécule réelle présente une structure intermédiaire où les électrons  $\pi$  et p sont délocalisés.

**b) Hybridation du chlore :**

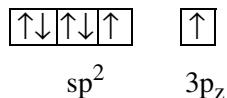
Les déplacements électroniques justifiant les formes mésomères du chlorure de vinyle sont :



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  $\sigma$  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  $\text{Cl}^+$ , 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.

Par ailleurs, le caractère électronégatif du chlore a pour conséquence la polarisation permanente de la liaison C–Cl, liaison  $\sigma$  située dans le plan. L'effet polarisant du chlore, ou **effet inductif** est différent de l'**effet mésomère**.

Il n'y a donc pas de contradiction entre le caractère électronégatif du chlore et la charge positive que cet atome porte dans (M2).

### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 3.14

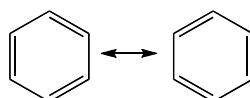
- L'écriture des formes mésomères, ainsi que la représentation par des flèches arrondies des déplacements des électrons  $\pi$  ou des électrons p libres, beaucoup plus mobiles que les électrons  $\sigma$ .
- L'hybridation des atomes possédant des électrons non liants impliqués dans une mésomérie.
- La différence entre effet inductif et effet mésomère.

### 3.15\*\*\* Énergie de résonance

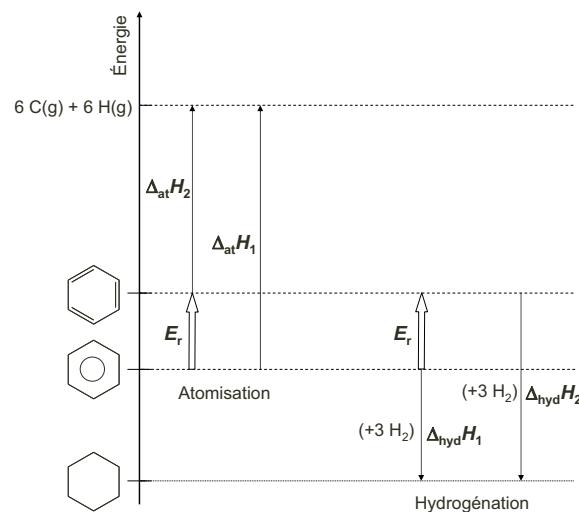
Le benzène  $C_6H_6$  est un hybride de résonance symbolisé par :



Les deux formes mésomères qui ont le plus de poids sont :



La molécule réelle est plus stable que les formes mésomères limites ; elle se trouve donc à un niveau d'énergie plus bas que ces dernières. La stabilisation par résonance est mesurée par l'énergie de résonance  $E_r$  (figure 3.3).



**Figure 3.3**

Diagramme d'énergie du cyclohexane, du benzène et d'une de ses formes mésomères limites. Le diagramme fait apparaître la relation entre l'énergie de résonance  $E_r$  du benzène et : (1) les enthalpies d'atomisation expérimentale  $\Delta_{at}H_1$  et calculée  $\Delta_{at}H_2$ ; (2) les enthalpies d'hydrogénéation expérimentale  $\Delta_{hyd}H_1$  et calculée  $\Delta_{hyd}H_2$ .

## • La liaison covalente

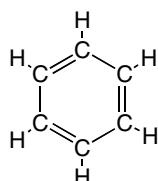
*Évaluation de l'énergie de résonance par les enthalpies d'atomisation.*

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 ( $\Delta_{\text{at}}H_1 = + 5535 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

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) :

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{at}}H_2 &= 3 \times \Delta H^0(\text{C-C}) + 3 \times \Delta H^0(\text{C=C}) + 6 \times \Delta H^0(\text{C-H}) = 3 \times 346 + 3 \times 622,6 + 6 \times 415 \\ &\approx 5396 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

Comme le montre la figure 3.3,

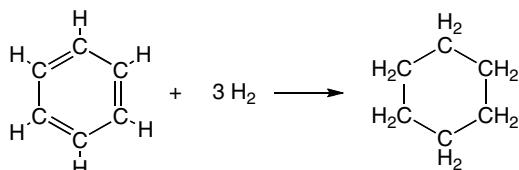
$$E_r = \Delta_{\text{at}}H_1 - \Delta_{\text{at}}H_2 = 5535 - 5396$$

$$\text{soit : } E_r = 139 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

*Évaluation de l'énergie de résonance par les enthalpies d'hydrogénéation.*

L'enthalpie molaire standard d'hydrogénéation du benzène  $\text{C}_6\text{H}_6$  en cyclohexane  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  a été mesurée expérimentalement. Comme précédemment, nous allègerons l'écriture en notant :  $\Delta_{\text{hyd}}H_1 = - 210 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Un calcul peut être effectué pour l'hydrogénéation d'une forme mésomère selon :



En appelant  $\Delta_{\text{hyd}}H_2$  l'enthalpie molaire standard d'hydrogénéation calculée, on a :

$$\Delta_{\text{hyd}}H_2 = \sum(\text{enthalpies des liaisons rompues}) - \sum(\text{enthalpies des liaisons créées})$$

$$\Delta_{\text{hyd}}H_2 = 3 \times \Delta H^0(\text{C=C}) + 3 \times \Delta H^0(\text{H-H}) - 6 \times \Delta H^0(\text{C-H}) - 3 \times \Delta H^0(\text{C-C})$$

$$\Delta_{\text{hyd}}H_2 = 3 \times 622,6 + 3 \times 436 - 6 \times 415 - 3 \times 346 \approx - 352 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Comme le montre la figure 3.3,

$$E_r = \Delta_{\text{hyd}}H_1 - \Delta_{\text{hyd}}H_2 = -210 + 352$$

soit :  $E_r = 142 \text{ kJ.mol}^{-1}$

*Conclusion.* Les résultats sont en accord, et conduisent à :  $E_r \approx 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$

### 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,  $z_1 e$  et  $z_2 e$ , 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,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\epsilon_r$  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  $C^{z1+}$  et un anion  $A^{z2-}$ , que l'intensité de la force de répulsion entre deux cations  $C^{z1+}$  et  $C^{z2+}$  ou entre deux anions  $A^{z1-}$  et  $A^{z2-}$ .

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  $\epsilon_r$  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  $\epsilon_r$  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 :

$$E_{i-d} = -\frac{ze\mu}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \times \frac{1}{d^2} \quad (4.3)$$

$\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  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 solvatation 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 :

$$E_K = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \times \frac{1}{kT} \times \frac{1}{d^6} \quad (4.4)$$

$\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  ont la même signification que ci-dessus,  $\mu_1$  et  $\mu_2$  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**  $\alpha$ , telle que:

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E} \quad (4.5)$$

où  $\vec{\mu}_i$  est le moment dipolaire induit au sein de (2) par le champ électrique  $\vec{E}$  dû au dipôle permanent (1).  $\alpha/\epsilon_0$  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  $\vec{\mu}_{i1}$  et  $\vec{\mu}_{i2}$ . Le moment dipolaire total respectif de chacune des molécules est alors  $\vec{\mu}'_1 = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_{i1}$  et  $\vec{\mu}'_2 = \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_{i2}$ .

L'interaction mutuelle résultante est appelée **interaction de Debye**, ou effet d'induction. L'énergie correspondante  $E_D$  est donnée par :

$$E_D = -\frac{\alpha_2 \mu'^2_1 + \alpha_1 \mu'^2_2}{(4\pi \epsilon_0 \epsilon_r)^2} \times \frac{1}{d^6} \quad (4.6)$$

$\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont les polarisabilités de chacune des deux molécules ;  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  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.

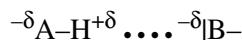
#### ● *Commentaires sur les interactions de Van der Waals*

- 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 kJ.mol<sup>-1</sup>.
- 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*

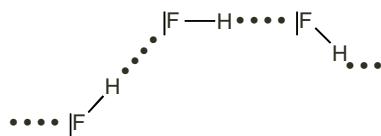
La **liaison hydrogène** (ou liaison H) est une interaction électrostatique entre deux molécules via un atome d'hydrogène. Ce dernier, lié de façon covalente à un atome A petit et électronégatif, est polarisé positivement. Il interagit avec un atome B d'une molécule voisine si B, petit et électronégatif, 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 .... B est de l'ordre de 100 à 200 pm, soit une longueur totale A-H .... B de 200 à 300 pm.

- L'énergie d'interaction est comprise entre 10 et 50 kJ.mol<sup>-1</sup>.
- 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 H<sub>2</sub>O (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 kJ.mol<sup>-1</sup>

Liaisons (ou interactions) faibles : énergie < 50 kJ.mol<sup>-1</sup>

*Données pour l'ensemble des exercices :*

Permittivité du vide :  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

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

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

Constante de Boltzmann :  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .

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

$1 \text{ D (debye)} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

### 4.1\* Interaction ion-ion

Soient deux ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> en solution dans l'eau à 20 °C, séparés l'un de l'autre d'une distance moyenne de 350 pm.

- a) Calculer l'intensité de la force d'attraction coulombienne entre Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, ainsi que l'énergie correspondante exprimée en kJ.mol<sup>-1</sup>. La constante diélectrique de l'eau à 20 °C vaut  $\epsilon_r = 80,1$ .
- b) Comparer aux valeurs dans le vide.
- c) Dans chaque cas, préciser si l'interaction électrostatique entre Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> est forte ou faible.
- d) Que devient l'énergie d'interaction entre Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> 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.

- a) Calculer l'énergie d'interaction dipôle-dipôle entre deux molécules NH<sub>3</sub> (g), sachant que leur moment dipolaire permanent est :  $\mu = 1,47 \text{ D}$  ; exprimer l'énergie en kJ.mol<sup>-1</sup>.
- b) Calculer, en Debye, le moment dipolaire induit au sein d'une molécule NH<sub>3</sub> (g) par une molécule voisine. Le volume de polarisabilité de NH<sub>3</sub> est  $\alpha' = 2,22 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ . Calculer ensuite l'énergie d'interaction dipôle-dipôle induit entre deux molécules NH<sub>3</sub> (g) ; l'exprimer en kJ.mol<sup>-1</sup>.
- c) Les interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit sont-elles les seules existant au sein de NH<sub>3</sub> (g) ?

*Précision.* Chaque molécule NH<sub>3</sub> 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 :

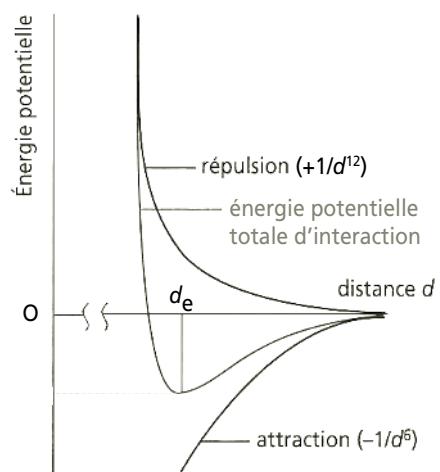
$$E = -\frac{A}{d^6} + \frac{B}{d^{12}} \quad (4.8)$$

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 :

$$E = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{d} \right)^6 \right] \quad (4.9)$$

- a) Quel est le sens physique de  $\sigma$  ?
- b) Dériver l'équation 4.9 par rapport à  $d$ . Exprimer la distance à l'équilibre  $d_e$  en fonction de  $\sigma$  et calculer la valeur de  $E_e$  à l'équilibre. Quel est le sens physique de  $\epsilon$  ?
- c) Si les « molécules » sont des atomes de gaz noble, ou des molécules diatomiques homonucléaires (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 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 diode.

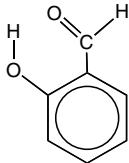
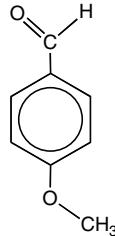
	$M$ (g. $mol^{-1}$ )	$pF$ ( $^{\circ}C$ )	$pE$ ( $^{\circ}C$ )
$F_2$	38,0	-219,6	-188,1
$Cl_2$	70,9	-101,5	-34,04
$Br_2$	159,8	-7,2	58,8
$I_2$	253,8	113,7	184,4

#### 4.6\* Liaison hydrogène et températures de changement d'état

a) Le diéthyléther ( $C_2H_5OC_2H_5$ ) et le 1-butanol ( $C_4H_9OH$ ) ont même formule brute ( $C_4H_{10}O$ ).

Le premier bout à  $34,5$   $^{\circ}C$ , le second à  $117$   $^{\circ}C$ . Expliquer cette différence.

b) Expliquer les différences entre les points de fusion des composés suivants :

Composé	I	II	III
Formule			
Nom	2-hydroxybenzaldehyde	4-hydroxybenzaldehyde	4-methoxybenzaldehyde
$pF$ ( $^{\circ}C$ )	-7	116	-1

#### 4.7\*\* Liaison hydrogène en phase gazeuse

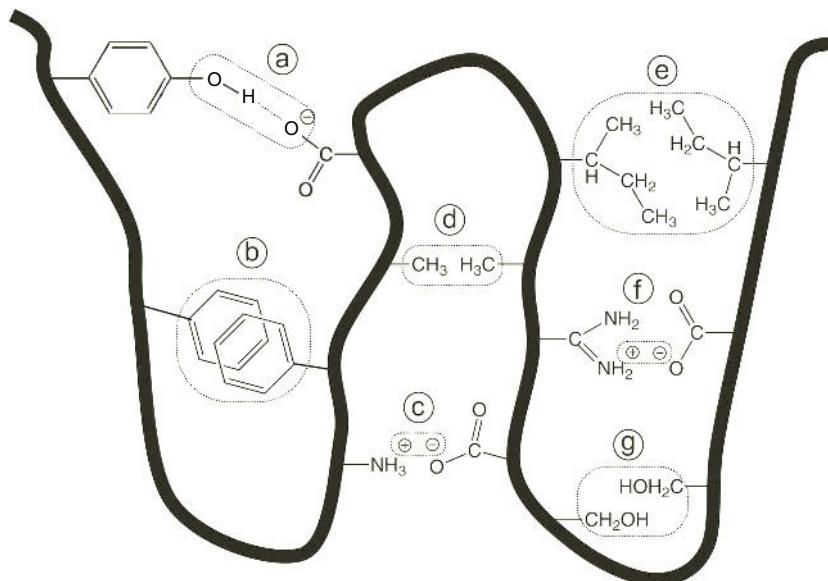
La densité  $d$  du fluorure d'hydrogène gazeux diminue quand la température augmente :

$t$ ( $^{\circ}C$ )	21,4	38,0	88
$d$	1,78	1,04	0,71

En attribuant à l'air la masse molaire moyenne de  $29 \text{ g.mol}^{-1}$ , 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  $\sigma$  et  $\varepsilon$ . 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.

## Corrigés des exercices

**4.1\* Interaction ion-ion**

L'intensité de la force d'attraction et l'énergie coulombienne ( $F_1$  et  $E_{c1}$ ) entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont obtenues en utilisant les formules 4.1 et 4.2.

*Application numérique :*  $z_1 = 1$  ;  $z_2 = 1$  ;  $\epsilon_r = 80,1$  ;  $d = 350 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ .

$$F_1 = \frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4\pi \times 8,854 \cdot 10^{-12} \times 80,1 \times (350 \cdot 10^{-12})^2} \quad F_1 = 2,35 \cdot 10^{-11} \text{ N}$$

$$E_{c1} = -F_1 \times d = -2,35 \cdot 10^{-11} \times 350 \cdot 10^{-12} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 10^{-3} \quad E_{c1} \approx -5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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 :*

$$F_2 = 2,35 \cdot 10^{-11} \times 80,1 \quad F_2 = 1,88 \cdot 10^{-9} \text{ N}$$

$$E_{c2} = -5 \times 80,1 \quad E_{c2} \approx -400 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$|E_{c2}| > 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . 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.

$|E_{c1}| < 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Dans l'eau, l'interaction est faible.

$d = 1 \text{ nm}$ , soit  $10^{-9} \text{ m}$ . La formule 4.2 montre que  $E_c$  est inversement proportionnelle à  $d$ . On en déduit la nouvelle valeur de  $E_{c1}$  pour  $d = 1 \text{ nm}$  :

$$E_{c1} = -5 \times \frac{350 \cdot 10^{-12}}{10^{-9}} = -5 \times 0,35 \quad E_{c1} \approx -1,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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 dissolvant 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 :*  $\mu = 1,47 \text{ D} = 1,47 \times 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$  ;  $d = 500 \text{ pm}$  ;  $T = 273 \text{ K}$ .

$$E_K = -\frac{2 \times (1,47 \times 3,336 \cdot 10^{-30})^4}{3 \times (4 \times \pi \times 8,854 \cdot 10^{-12})^2} \times \frac{1}{1,38 \cdot 10^{-23} \times 273} \times \frac{1}{(500 \cdot 10^{-12})^6} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 10^{-3}$$

$$\boxed{E_K = -0,32 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

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  $\text{NH}_3$ , considérée comme un dipôle ponctuel de moment dipolaire permanent  $\mu$ , 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 :

$$\boxed{\mu_i = 0,05 \text{ D}}$$

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 :

$$E_D = -\frac{2 \alpha \mu'^2}{(4\pi \epsilon_0)^2} \times \frac{1}{d^6} = -\frac{2 \alpha' \mu'^2}{4\pi \epsilon_0} \times \frac{1}{d^6}$$

$\mu'$  est le moment dipolaire total (permanent + induit). En considérant  $\vec{\mu}$  et  $\vec{\mu}_i$  colinéaires,  $\mu' = \mu + \mu_i$ .

Application numérique :  $\alpha' = 2,22 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  ;  $\mu' = 1,47 + 0,05 = 1,52 \text{ D}$  ;  $d = 500 \text{ pm}$ .

$$E_D = -\frac{2 \times 2,22 \cdot 10^{-30} \times (1,52 \times 3,336 \cdot 10^{-30})^2}{4 \times \pi \times 8,854 \cdot 10^{-12}} \times \frac{1}{(500 \cdot 10^{-12})^6} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 10^{-3}$$

$$E_D = -0,04 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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  $\lambda$  et  $\lambda'$  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,  $\sigma$  est homogène à une longueur, et  $\epsilon$  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  $\sigma$  représente la distance minimale au-delà de laquelle le système est énergétiquement favorable ( $E \leq 0$ ). Autrement dit :

$\sigma$  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 :

$$1 - 2 \sigma^6 d_e^{-6} = 0$$

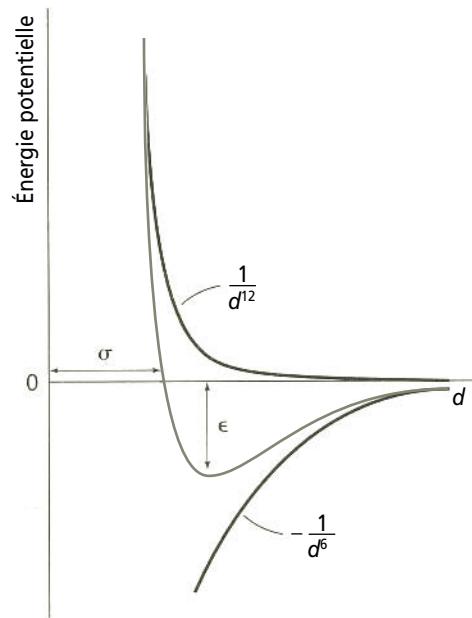
$$d_e = \sigma (2)^{1/6}$$

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 :

$$E_e = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{\sigma(2)^{1/6}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\sigma(2)^{1/6}} \right)^6 \right] = 4\epsilon \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{2} \right]$$

$$E_e = -\epsilon$$

$\epsilon$  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  $r_{\text{VdW}}$  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<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub> sont des gaz ; Br<sub>2</sub> est un liquide et I<sub>2</sub> est un solide.

L'augmentation monotone des températures de changement d'état quand on passe de F<sub>2</sub> à I<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> à I<sub>2</sub> ;
- 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

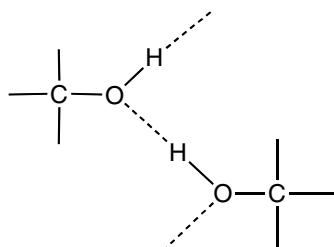
- Les valeurs des constantes physiques reflètent l'importance des interactions intermoléculaires.
- L'interaction de London croît avec la masse moléculaire.
- L'interaction de London croît avec la polarisabilité des atomes appartenant aux molécules.

#### 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 :*  $M(\text{air}) = 29 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{HF}) = 20 \text{ g.mol}^{-1}$ .

$$\bar{n} = \frac{29}{20} \times d = 1,45 \times d$$

$t (\text{ }^{\circ}\text{C})$	21,4	38,0	88
$d$	1,78	1,04	0,71
$\bar{M} (\text{g.mol}^{-1})$	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.

- 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 :

- a- liaison hydrogène entre un groupe hydroxyle neutre et un groupe carboxylate chargé négativement ;
- b- interaction hydrophobe entre noyaux aromatiques, appelé « empilement » (« stacking » en anglais), due à la répulsion mutuelle de l'eau solvant ;
- c- attraction électrostatique, dépendant fortement de la distance ;
- d- interaction hydrophobe ;
- e- interaction hydrophobe ;
- f- attraction électrostatique, dépendant fortement de la distance ;
- g- 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

## 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, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 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.

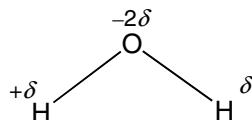
Si les ions dissous sont suffisamment éloignés les uns des autres pour être sans interaction électrostatique mutuelle, la solution est qualifiée de **solution idéale**. On tend vers cette situation aux très faibles concentrations. Toute solution non idéale est une **solution réelle**.

### 5.2 L'EAU ET SES PARTICULARITÉS

- *La molécule d'eau isolée*

La géométrie de base de la molécule H<sub>2</sub>O est tétraédrique (AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>). La forme de H<sub>2</sub>O 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 H<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O 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<sup>-12</sup> 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<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>. Le peu d'ions formés est illustré par les rapports suivants :

$[H_3O^+]/[H_2O] = [OH^-]/[H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-9}$  (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 :  $\sigma = 5,48 \mu S \cdot m^{-1}$ ). 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.

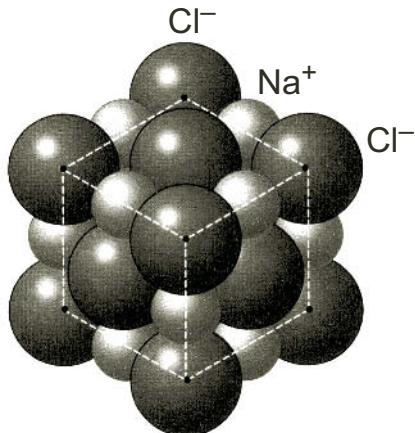
## 5.3 L'EAU HYDRATE ET DISSOUT LES IONS

### ● 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.

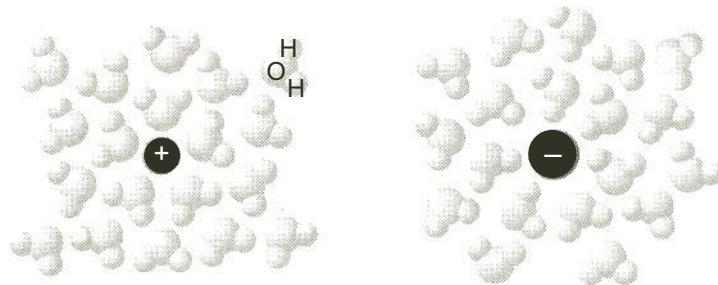
Comment l'eau, mise en contact avec un cristal soluble, le dissout-elle ?

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<sup>+</sup> et des anions Cl<sup>-</sup> 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.

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 stoechiométrique 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 :  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \bullet 18 \text{ H}_2\text{O}$ . Sa masse molaire est égale à :  $M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) + 18 \times M(\text{H}_2\text{O})$ , soit  $666,42 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- *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) :

$$\boxed{x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}} \quad \text{et} \quad \sum_i x_i = 1 \quad (5.2)$$

$n_i$  et  $n$  sont exprimées en mol.  $x_i$  est sans dimension.

### ● Fraction massique

Soit  $\text{masse}(i)$  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 :

$$w_i = \frac{\text{masse}(i)}{m} = \frac{\text{masse}(i)}{\sum_i \text{masse}(i)} \quad \text{et} \quad \sum_i w_i = 1 \quad (5.3)$$

$\text{masse}(i)$  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  $\text{HNO}_3$  dans 100 g de solution, c'est-à-dire 70 g de  $\text{HNO}_3$  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  $\text{mol.L}^{-1}$  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  $\text{C}_n\text{A}_m$  selon l'équation 5.1, on peut écrire :

$$[\text{C}^{m+}] = n \times c_{\text{C}_n\text{A}_m} \quad [\text{A}^{n-}] = m \times c_{\text{C}_n\text{A}_m}$$

### Exemple 5.4

Soit une solution de sulfate de sodium telle que :  $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Sachant que :



les concentrations des ions sont :

$$[\text{Na}^+] = 2 \times 5 \cdot 10^{-2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \times 5 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

### ● Concentration massique

La **concentration massique**  $t_i$  d'un constituant  $i$  est la masse de  $i$  par unité de volume de solution.

$$t_i = \frac{\text{masse}(i)}{V} \quad (5.5)$$

$t_i$  est en  $\text{g.L}^{-1}$  si  $\text{masse}(i)$  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 molale**, ou **molalité**  $m_i$  d'un constituant  $i$  est la quantité de matière de  $i$  par kilogramme de solvant.

$$m_i = \frac{n_i}{masse(solvant)} \quad (5.6)$$

$m_i$  est en mol.kg<sup>-1</sup> si  $n_i$  est en mol et  $masse(solvant)$  en kg.

À grande dilution, la solution est peu différente du solvant, sa masse volumique vaut pratiquement 1 g.cm<sup>-3</sup>, par conséquent :  $c_i \approx m_i$ .

## 5.5 CONDUCTIVITÉ DES SOLUTIONS IONIQUES<sup>1</sup>

### ● 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).

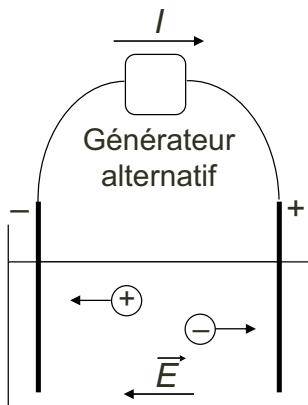


Figure 5.3.

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.

### ● 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  $\mu_i$  est la **mobilité** ;  $\mu_i$  mesure la vitesse limite dans un champ électrique de  $1 \text{ V.m}^{-1}$ .  $v_i$  étant en  $\text{m.s}^{-1}$  et  $E$  en  $\text{V.m}^{-1}$ ,  $\mu_i$  s'exprime en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ .

La **conductivité**  $\sigma$  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  $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $z_i$  le nombre de charge (grandeur arithmétique sans signe), et  $\mu_i$  la mobilité (en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ) ;  $F$  est la constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ).  $\sigma$  s'exprime en  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , ou  $\text{S.m}^{-1}$ , le siemens S étant le nom de l'unité  $\Omega^{-1}$ .

### ● 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**  $\lambda_i$  de l'ion  $i$  :

$$\lambda_i = z_i \mu_i F$$

avec  $\lambda_i$  en  $\text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La relation 5.7 devient :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$$

(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  $\lambda^0$ . Quand la solution n'est plus une solution infinitement 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,**

$$(i) \lambda^0(\text{Na}^+) = 5,010 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}; \lambda^0(\text{Cl}^-) = 7,635 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Par conséquent : } \Lambda^0(\text{NaCl}) = \lambda^0(\text{Na}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-) = 12,645 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$(ii) \lambda^0(\text{K}^+) = 7,348 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}; \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 16,004 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

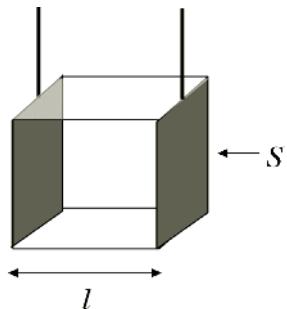
$$\text{Par conséquent : } \Lambda^0(\text{K}_2\text{SO}_4) = 2 \times \lambda^0(\text{K}^+) + \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 30,7 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$



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 :  $\lambda^0(1/2 \text{ Mg}^{2+}) = 5,305 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ; pour l'ion sulfate :  $\lambda^0(1/2 \text{ SO}_4^{2-}) = 8,002 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ . 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  $\text{SO}_4^{2-}$  :  $\lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 2 \lambda^0(1/2 \text{ SO}_4^{2-})$ .

● *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  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

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  $\Omega$ ,  $G$  est en  $\text{S}$ ,  $\sigma$  en  $\text{S.m}^{-1}$ ; la constante de cellule est, soit  $K_{\text{cell}}$  en  $\text{m}^{-1}$ , soit  $K'_{\text{cell}}$  en  $\text{m}$ .

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  $\text{cm}^{-1}$ , les conductivités molaires ( $\lambda$  ou  $\Lambda$ ) en  $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$  et la conductivité  $\sigma$  en  $\text{S.cm}^{-1}$ . Les concentrations molaires devraient donc être en  $\text{mol.cm}^{-3}$ . L'habitude est cependant de conserver l'unité usuelle de  $\text{mol.L}^{-1}$ . 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.**

<b>z</b>	<b>Cations</b>	<b>Anions</b>
1	$\text{H}^+$ : hydron (appellation d'usage : proton) $\text{H}_3\text{O}^+$ : hydronium $\text{Li}^+$ : lithium $\text{Na}^+$ : sodium $\text{K}^+$ : potassium $\text{Rb}^+$ : rubidium $\text{Cs}^+$ : cézium $\text{Cu}^+$ : cuivre(I) $\text{Ag}^+$ : argent $\text{NH}_4^+$ : ammonium	$\text{H}^-$ : hydrure $\text{OH}^-$ : hydroxyde $\text{F}^-$ : fluorure $\text{Cl}^-$ : chlorure $\text{Br}^-$ : bromure $\text{I}^-$ : iodure $\text{NO}_2^-$ : nitrite $\text{NO}_3^-$ : nitrate $\text{HS}^-$ : hydrogénosulfure $\text{ClO}^-$ : hypochlorite $\text{ClO}_3^-$ : chlorate $\text{ClO}_4^-$ : perchlorate $\text{HSO}_3^-$ : hydrogénosulfite $\text{HSO}_4^-$ : hydrogénosulfate $\text{HCO}_3^-$ : hydrogénocarbonate $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ : dihydrogénophosphate $\text{CH}_3\text{COO}^-$ : éthanoate $\text{MnO}_4^-$ : permanganate $\text{CN}^-$ : cyanure

Tableau 5.1  
Suite.

<b>z</b>	<b>Cations</b>	<b>Anions</b>
2	Mg <sup>2+</sup> : magnésium Ca <sup>2+</sup> : calcium Sr <sup>2+</sup> : strontium Ba <sup>2+</sup> : baryum Mn <sup>2+</sup> : manganèse(II) Fe <sup>2+</sup> : fer(II) Co <sup>2+</sup> : cobalt(II) Ni <sup>2+</sup> : nickel(II) Cu <sup>2+</sup> : cuivre (II) Zn <sup>2+</sup> : zinc Pd <sup>2+</sup> : palladium(II) Cd <sup>2+</sup> : cadmium Sn <sup>2+</sup> : étain(II) Pb <sup>2+</sup> : plomb(II)	O <sup>2-</sup> : oxyde S <sup>2-</sup> : sulfure SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : sulfite SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : sulfate S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : thiosulfate CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : carbonate Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> : dichromate HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : hydrogénophosphate
3	Al <sup>3+</sup> : aluminium Cr <sup>3+</sup> : chrome(III) Fe <sup>3+</sup> : fer(III) Co <sup>3+</sup> : cobalt(III) Au <sup>3+</sup> : or(III) Bi <sup>3+</sup> : bismuth(III) Ce <sup>3+</sup> : céryum(III)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : phosphate (ou orthophosphate) N <sup>3-</sup> : nitre
4	Sn <sup>4+</sup> : ion étain(IV) Pt <sup>4+</sup> : platine(IV) Ce <sup>4+</sup> : céryum(IV) Ti <sup>4+</sup> : titane(IV) Zr <sup>4+</sup> : zirconium(IV)	C <sup>4-</sup> : 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<sup>-1</sup>.

*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 H<sub>2</sub>O).

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 5,10<sup>-2</sup> g.mL<sup>-1</sup>. Il dispose de nitrate d'argent commercial solide à 99,998 %, d'eau purifiée au laboratoire, d'une fiole jaugée de 50 ± 0,05 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 g.mol<sup>-1</sup>. Déterminer ensuite l'incertitude qui résulte de l'utilisation de cette valeur arrondie au lieu de la valeur plus précise de 169,88 g.mol<sup>-1</sup>, 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 mol.L<sup>-1</sup> en acide nitrique ?
- b) Comment procéder pour constituer 200 g d'une solution de molalité 0,15 mol.kg<sup>-1</sup> en acide nitrique ?
- c) Mêmes questions pour constituer respectivement 200 mL d'acide nitrique à 1,5.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, et 200 g d'acide nitrique de molalité 1,5.10<sup>-4</sup> mol.kg<sup>-1</sup>.

## 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 mol.L<sup>-1</sup> de sulfate de fer (III) et 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de perchlorate de magnésium. Calculer la concentration de chaque ion dans la solution finale. Vérifier l'électroneutralité de la solution.

*Precision.* 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 mol.L<sup>-1</sup> de chlorure de sodium doit-on mélanger pour obtenir 2 L d'une solution de NaCl à 0,2 mol.L<sup>-1</sup> ?

## 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  $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ?

- 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  $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  provenant de l'autoionisation de l'eau.  
b) Quelle erreur sur la conductivité commet-on en négligeant la contribution des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  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	$5.10^{-4}$	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  $\Lambda^0$  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  $21 \Omega$ . Par ailleurs, la salinité totale est mesurée après évaporation et dessication ; le résidu sec, qui contient les sels anhydres, représente  $31 \text{ g.L}^{-1}$ .

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 :  $\Lambda_{\text{NaCl}} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\Lambda_{\text{MgCl}_2} = 15,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

### 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  $1^\circ\text{TH}$  équivaut à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

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	Contrexéville
<i>Minéralisation caractéristique</i> <i>(mg.L<sup>-1</sup>)</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  $c_{\text{sel}}$  par le coefficient stœchiométrique de l'ion dans l'équation de dissolution.

#### a) Solution de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ )

$$c_{\text{CaCl}_2} = \frac{m}{M \times V}$$



Concentrations des ions calcium et chlorure :

$$[\text{Ca}^{2+}] = c_{\text{CaCl}_2} \quad [\text{Cl}^-] = 2 \times c_{\text{CaCl}_2}$$

*Application numérique :*  $m = 0,111 \text{ g}$  ;  $M(\text{CaCl}_2) \approx 111 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $V = 0,1 \text{ L}$

$$c_{\text{CaCl}_2} = \frac{0,111}{111 \times 0,1} \quad \text{soit : } c_{\text{CaCl}_2} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

*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 :

$$2 \times [\text{Ca}^{2+}] = 1 \times [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

**b) Solution de perchlorate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ )**

$$c_{\text{Al}(\text{ClO}_4)_3} = \frac{m}{M \times V}$$



Concentrations des ions aluminium et perchlorate :

$$[\text{Al}^{3+}] = c_{\text{Al}(\text{ClO}_4)_3} \quad [\text{ClO}_4^-] = 3 \times c_{\text{Al}(\text{ClO}_4)_3}$$

*Application numérique :*  $m = 58,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$  ;  $V = 0,1 \text{ L}$  ;

$$M(\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}) = M(\text{Al}(\text{ClO}_4)_3) + 9 \times M(\text{H}_2\text{O}) \approx 487,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$c_{\text{Al}(\text{ClO}_4)_3} = \frac{58,5 \cdot 10^{-3}}{487,4 \times 0,1} \quad \text{soit : } c_{\text{Al}(\text{ClO}_4)_3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{ClO}_4^-] = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

*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 :

$$3 \times [\text{Al}^{3+}] = 1 \times [\text{ClO}_4^-] = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

**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  $\text{AgNO}_3$ . La concentration massique désirée est :

$$t_{\text{AgNO}_3} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ g.mL}^{-1} = 50 \text{ g.L}^{-1}$$

Si  $V$  est le volume de solution à préparer, et  $m_{\text{AgNO}_3}$  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 :*  $t_{\text{AgNO}_3} = 50 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $V = 50 \text{ mL} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ L}$

$$m_{\text{AgNO}_3} = 50 \times 5 \cdot 10^{-2} \quad \text{soit : } m_{\text{AgNO}_3} = 2,5 \text{ g}$$

*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  $\text{AgNO}_3$  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  $m_{\text{AgNO}_3}$  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  $c_{\text{AgNO}_3}$  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  $c_{\text{AgNO}_3}$  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<sup>-1</sup> (au lieu de 169,88 g.mol<sup>-1</sup>) 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  $c_{\text{AgNO}_3}$  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 mol.L<sup>-1</sup>, 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<sub>3</sub>. Donc :

$$\frac{\frac{70}{100} \times m}{63} = 0,03 \quad \text{soit : } m = 2,7 \text{ g}$$

- b) Pour constituer les 200 g de solution de molalité 0,15 mol.kg<sup>-1</sup>, 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 :

$$m_1 + m_2 = 200 \quad (\text{équation 1})$$

De plus, la solution doit être telle que le rapport de la quantité de matière de  $\text{HNO}_3$  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  $\text{HNO}_3$  et  $30 m_1/100$  celle de l'eau, on peut écrire :

$$\frac{\frac{70 m_1}{100}}{\frac{63}{(30 m_1/100) + m_2}} = \frac{0,15}{1000} \quad (\text{équation 2})$$

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  $\text{HNO}_3$  ; donc :

$$m' = 2,7 \text{ mg}$$

À une concentration aussi faible, la masse de  $\text{HNO}_3$  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  $1 \text{ g.mL}^{-1}$ , et sa masse vaut quasiment 200 g. Dans ces conditions, concentration molaire et molalité peuvent être assimilées l'une à l'autre.

**La solution à  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  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 mol.L<sup>-1</sup>, contenant  $0,2 \times 2 \text{ mol de NaCl}$ .

Solutions fournies :

Solution 1 : NaCl à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>; volume prélevé  $V_1$ , contenant  $0,5 \times V_1 \text{ mol de NaCl}$

Solution 2 : NaCl à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>; 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 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> requise pour préparer un volume donné  $V$  (en L) de concentration  $c$  (en mol.L<sup>-1</sup>) 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.

$$n = V \times c = \frac{m}{M}$$

$$m = V \times c \times M$$

*Application numérique :*

$$V = 0,25 \text{ L} ; c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} ; M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}) = 248,2 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m = 0,25 \times 0,1 \times 248,2 \quad \text{soit : } m = 6,205 \text{ g}$$

(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 :

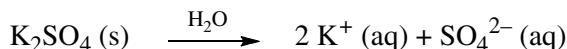
$$V_0 \times c_0 = V_1 \times c_1$$

$$V_0 = V_1 \times \frac{c_1}{c_0}$$

*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);  $c_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$V_0 = 500 \times \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,1} \quad \text{d'où : } V_0 = 25 \text{ mL}$$

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.

$V_1 \text{ (L)}$	$n_{\text{K}_2\text{SO}_4} \text{ (mol)}$	$V_0 \text{ (L)}$
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  $V_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  L = 5 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.

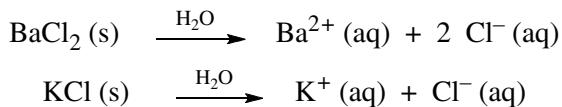
### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 5.5

- 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  $\sigma$  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 :  $c_{\text{BaCl}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $c_{\text{KCl}} = 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, on en déduit :

$$[\text{Cl}^-] = (2 \times 5 \cdot 10^{-5}) + 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 2 \cdot 10^{-4} \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = 5 \cdot 10^{-5} \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$[\text{K}^+] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-4} \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$$

*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<sup>2+</sup> 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 :

<i>Ion</i>	$\lambda^0 / 10^{-3} \text{ (S.m}^2.\text{mol}^{-1}\text{)}$
$\text{Cl}^-$	7,635
$\text{Ba}^{2+}$	12,726
$\text{K}^+$	7,348
$\text{H}_3\text{O}^+$	34,98
$\text{OH}^-$	19,83

*Conductivité de la solution.*

Appliquons la relation 5.8 en négligeant la contributions des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  :

$$\sigma = \lambda^0(\text{Cl}^-) \times [\text{Cl}^-] + \lambda^0(\text{Ba}^{2+}) \times [\text{Ba}^{2+}] + \lambda^0(\text{K}^+) \times [\text{K}^+]$$

$$\sigma = 7,635 \cdot 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-4} \times 10^3 + 12,726 \cdot 10^{-3} \times 5 \cdot 10^{-5} \times 10^3 + 7,348 \cdot 10^{-3} \times 10^{-4} \times 10^3$$

$$\sigma = 7,635 \times 2 \cdot 10^{-4} + 12,726 \times 5 \cdot 10^{-5} + 7,348 \times 10^{-4}$$

$$\sigma = 2,898 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$$

*Conductance et résistance mesurées avec la cellule de constante  $K'_\text{cell}$ .*

$$K'_\text{cell} = 1,15 \text{ cm} = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

De la relation 5.9, on tire :

$$G = \sigma K'_\text{cell} \quad \text{et} \quad R = 1/G$$

$$G = 2,898 \cdot 10^{-3} \times 1,15 \cdot 10^{-2} \quad \text{soit : } G = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ S}$$

$$R = 1/3,33 \cdot 10^{-5} \quad \text{soit : } R \approx 30000 \Omega$$

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 :

$$\sigma' = 34,98 \times 10^{-7} + 19,83 \times 10^{-7} = 5,48 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1} \quad (5,48 \mu\text{S.m}^{-1})$$

On remarque que la valeur de  $\sigma'$  est celle de la conductivité de l'eau pure qui ne contient que  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  à la concentration  $10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> (cf. § 5.2).

L'erreur commise en négligeant  $\sigma'$  ( $\approx 5,5 \cdot 10^{-6}$ ) devant  $\sigma$  ( $\approx 3 \cdot 10^{-3}$ ) vaut :

$$\frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 10^{-3}} \times 100 \quad \text{soit : } \boxed{0,2 \%} \quad (\text{ce qui est faible})$$

*Conclusion.*

Bien que peu concentrée, la solution étudiée n'est pas assez diluée pour que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  résultant de l'auto-ionisation de l'eau et présents à la concentration très faible de  $10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>.

### 5.7\*\* Variation de la conductivité avec la concentration ionique

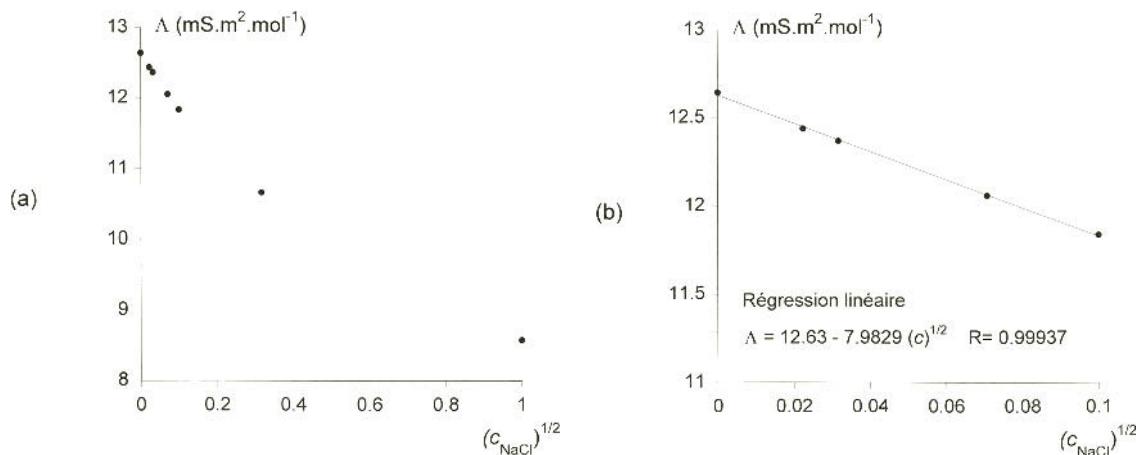
Lorsque la relation empirique de Kohlrausch ( $\Lambda = \Lambda^0 - B\sqrt{c}$ ) est valide, la fonction  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  est représentée par une droite de pente négative, égale à  $-B$ . Il faut donc exploiter graphiquement les données de l'exercice.

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 ».

$c_{\text{NaCl}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	1	0,1	0,01	0,005	0,001	$5 \cdot 10^{-4}$	0
$\sqrt{c_{\text{NaCl}}}$ (mol.L <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>	1,000	0,316	0,100	0,0707	0,0316	0,0224	0
$\Lambda$ (mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	8,58	10,67	11,84	12,06	12,37	12,44	12,645

Le tableau montre qu'à la concentration de  $5 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, on commence à s'écartez du modèle de solution idéale (dilution infinie) ; en effet,  $\Lambda$  diffère déjà de ( $\Lambda^0$ ) 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  $\Lambda$  en fonction de  $\sqrt{c_{\text{NaCl}}}$ .



La décroissance paraît linéaire pour les cinq premiers points, mais s'écarte de la linéarité pour les concentrations  $0,1$  et  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (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  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) est confirmée.

La régression linéaire donne  $\Lambda^0 = 12,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ , ce qui égal (à  $0,1\%$  près) à la valeur  $\Lambda^0 = 12,645 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  indiquée dans le tableau.  $B$  est donné par la pente :

$$B \approx 8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}}{(\text{mol.L}^{-1})^{1/2}}$$

La formule de Kohlrausch est donc vérifiée pour les solutions NaCl de concentrations  $c_{\text{NaCl}} \leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

*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  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , 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 ( $\approx 5 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> 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 MgCl<sub>2</sub>, sont supposés ici seuls présents. On en recherche les concentrations molaires  $c_{\text{NaCl}}$  et  $c_{\text{MgCl}_2}$ .

Si  $t_{\text{tot}}$  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  $c_{\text{NaCl}}$  et  $c_{\text{MgCl}_2}$  sont solutions du système des deux équations 1 et 2, à deux inconnues.

*Application numérique :*  $M(\text{NaCl}) = 58,45 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{MgCl}_2) = 95,21 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $t_{\text{tot}} = 31 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $\Lambda_{\text{NaCl}} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\Lambda_{\text{MgCl}_2} = 15,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

Si  $c_{\text{NaCl}}$  et  $c_{\text{MgCl}_2}$  sont exprimées en mol.L<sup>-1</sup>, les concentrations en mol.m<sup>-3</sup> s'écrivent :  $c_{\text{NaCl}} \times 10^3$  et  $c_{\text{MgCl}_2} \times 10^3$ , de telle sorte que :

$$\Lambda_{\text{NaCl}} \times c_{\text{NaCl}} = 8,9 \cdot 10^{-3} \times c_{\text{NaCl}} \times 10^3 = 8,9 \times c_{\text{NaCl}}$$

$$\Lambda_{\text{MgCl}_2} \times c_{\text{MgCl}_2} = 15,6 \cdot 10^{-3} \times c_{\text{MgCl}_2} \times 10^3 = 15,6 \times c_{\text{MgCl}_2}$$

## Chapitre 5 • Solutions aqueuses de composés ioniques

$$R = 21 \Omega ; K_{\text{cell}} = 1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1} ; \text{ donc : } \sigma (\text{S.m}^{-1}) = \frac{100}{21}$$

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 :

$$c_{\text{NaCl}} = 0,469 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$c_{\text{MgCl}_2} = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

*Remarque 1.* Les valeurs des conductivités molaires  $\Lambda$  des sels sont éloignées des valeurs à dilution infinie  $\Lambda^0$  car l'eau de mer est une solution concentrée, surtout en NaCl, et fort éloignée de la dilution infinie :

$$\Lambda_{\text{NaCl}} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}, \text{ alors que } \Lambda_{\text{NaCl}}^0 = 12,645 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ;$$

$$\Lambda_{\text{MgCl}_2} = 15,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}, \text{ alors que } \Lambda_{\text{MgCl}_2}^0 = 25,88 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

*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<sub>2</sub>) et non les ions (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>).
- 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<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>, 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<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> = 0,1 mmol.L<sup>-1</sup> d'ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>, il suffit, pour chaque eau minérale, de diviser la somme des concentrations molaires des ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> exprimées en mmol.L<sup>-1</sup> par 0,1 pour obtenir le titre hydrotométrique.

*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<sup>-1</sup>)</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<sup>-1</sup>)</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 <sup>nt</sup> dure	moyen <sup>nt</sup> 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

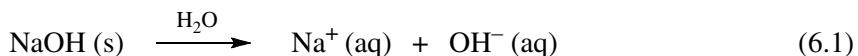
Les acides et les bases sont connus depuis l'Antiquité par leurs effets. Sur le plan conceptuel, seules méritent d'être retenues les quatre approches théoriques développées de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle jusqu'aux années 1960 : les théories d'**Arrhenius** (1887) et de **Brønsted-Lowry** (1923), 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<sup>-</sup>, qui sont dispersés lors de la dissolution par l'eau.

La soude NaOH et la potasse KOH (très solubles dans l'eau), la baryte Ba(OH)<sub>2</sub> (assez soluble), ainsi que la chaux éteinte Ca(OH)<sub>2</sub> et la magnésie Mg(OH)<sub>2</sub> (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 :

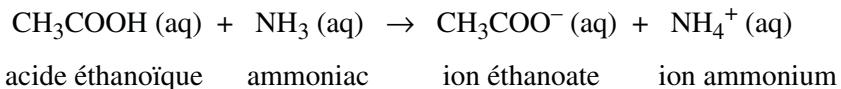


#### ● *Définitions de la théorie de Brønsted-Lowry*

- Un **acide de Brønsted** est une espèce chimique capable de céder un proton H<sup>+</sup> ; c'est un donneur de proton.
- Une **base de Brønsted** est une espèce chimique capable de capter un proton H<sup>+</sup> ; 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<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> 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 :



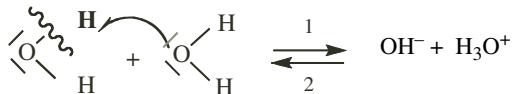
*Remarque.*  $\text{NH}_3 \text{ (g)}$  est le gaz ammoniac ;  $\text{NH}_3 \text{ (aq)}$  est la solution aqueuse d'ammoniac. Le terme « ammoniaque » est réservé aux solutions concentrées d'ammoniac dans l'eau.

## 6.2 AUTOPROTOLYSE DE L'EAU

- *Équilibre d'autoprotolyse*

La structure de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  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  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ ,
- $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}] = [\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-9}$  à 25 °C (cf. § 5.2),

les concentrations de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ion hydronium) et  $\text{OH}^-$  (ion hydroxyde) sont, dans l'eau pure à 25 °C :

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-9} \times 55,56 = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'existence de l'équilibre d'autoprotolyse 6.2 impose que les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  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 :

$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$

(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,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  : milieu neutre, pH = 7.
- Si  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  : milieu acide, pH < 7.
- Si  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  : milieu basique, pH > 7.

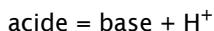
## 6.4 FORCES DES ACIDES ET DES BASES DANS L'EAU

Pour comparer les forces des acides et des bases, on compare leur action sur l'eau.

- *Couple acide/base et réaction acide-base*

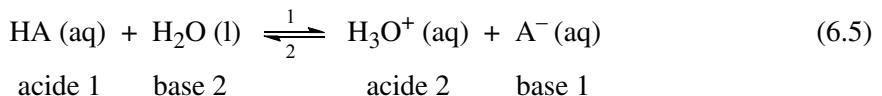


Tout couple acide/base est tel que :



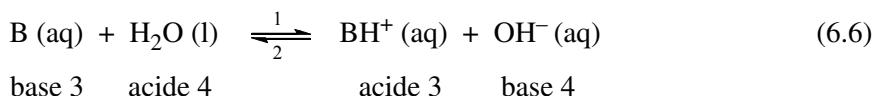
Il ne s'agit là que d'une relation stoechiométrique. Il ne se produit pas de transfert de proton entre deux formes acide et basique conjuguées. Il n'y a transfert de proton, et donc **réaction acide-base**, qu'entre un acide et une base appartenant à deux couples différents. La dissolution des acides 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<sup>-</sup> ; (2) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O.

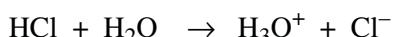
- Dissolution d'une base de Brønsted (B) dans l'eau :



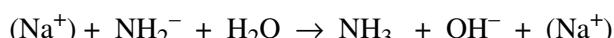
Couples acide/base en jeu : (3) : BH<sup>+</sup>/B ; (4) H<sub>2</sub>O /OH<sup>-</sup>

### • Acides et bases forts

- Un **acide fort** dans l'eau est totalement converti en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et en sa base conjuguée ; par exemple, le chlorure d'hydrogène HCl, gaz dont la solution dans l'eau est l'**acide chlorhydrique** :



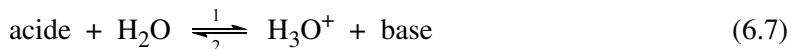
- Une **base forte** de Brønsted dans l'eau est totalement convertie en OH<sup>-</sup> et en son acide conjugué. La réaction sur l'eau des amidures alcalins et alcalino-terreux montre que l'ion amidure NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, par exemple, est une base forte :



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<sup>-</sup> et NH<sub>3</sub>/NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> est une base indifférente et NH<sub>3</sub> un acide indifférent (NH<sub>3</sub> se comporte, en fait, comme une base ; c'est la base conjuguée de l'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> au sein d'un autre couple : NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>).

- *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 :



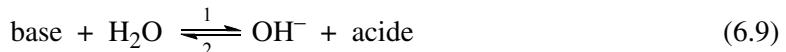
En solution pas trop concentrée, la **constante d'acidité**  $K_A$  s'exprime par :

$$K_A(\text{acide/base}) = \frac{[\text{base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]} \quad (6.8)$$

$$pK_A = -\log_{10} K_A = \log_{10} \frac{1}{K_A} \quad \text{ou} \quad K_A = 10^{-pK_A}$$

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 :

$$K_A K_B = K_e \quad \boxed{pK_A + pK_B = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C}}$$

- 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 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (triacide) et de l'ion phosphate PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (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 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> et HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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).

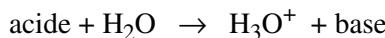
- L'ensemble des couples acide/base sont classés en fonction de leur  $pK_A$  (annexe 1). Les couples qui bornent l'échelle d'acido-basicité dans l'eau sont les couples  $H_3O^+/H_2O$  ( $pK_A = 0$ ) et  $H_2O/OH^-$  ( $pK_A = 14$ ). Tous les  $pK_A$  sont ainsi compris entre 0 et 14.

- *Loi de dilution d'Ostwald*

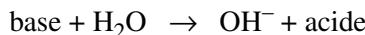
Par définition, les acides faibles de type HA ne se dissolvent pas totalement sous forme d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{A}^-$  (équilibre 6.5) ; similairement, les bases faibles de type B ne se convertissent pas totalement en ions  $\text{BH}^+$  et  $\text{OH}^-$  (équilibre 6.6). Ce ne 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 :



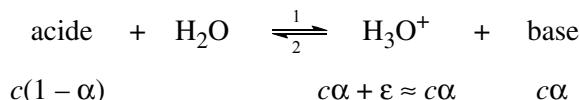
- *Coefficient de dissociation d'un acide et constante d'acidité*

Soit un acide faible, introduit en solution à la concentration  $c$ , et donnant lieu à l'équilibre 6.7. On appelle **coefficient de dissociation  $\alpha$**  de cet acide le rapport :

$$\alpha = \frac{[\text{base}]}{c} \quad (6.10)$$

La grandeur  $\alpha$  mesure la position de l'équilibre dans des conditions expérimentales données.  $\alpha$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  négligeable devant l'apport dû à l'acide :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = \varepsilon$ . On écrit donc :



La relation 6.8 exprimant  $K_A$  devient :

$$K_A = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} \quad \text{ce qui donne :} \quad \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{K_A}{c} \quad (6.11.a \text{ et b})$$

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  $\alpha$  est grand) **et** de la concentration (plus  $c$  est faible, plus  $\alpha$  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** :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_A + \log_{10} \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}}$$

soit :  $\boxed{\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}}$  (6.12.a 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et sa forme basique conjuguée  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

- 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est majoritaire.

- à  $\text{pH} = 4$  :  $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 10^{0,75} \approx 5,6$  ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est seulement prédominante.

- *Diagramme de prédominance et de distribution*

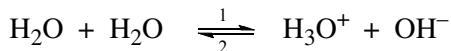
La représentation des domaines de prédominance des espèces en fonction du pH sur un axe est le **diagramme de prédominance**.

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  $[\text{acide}]/c = g(\text{pH})$ . 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  $5,48 \cdot 10^{-6}$  S.m $^{-1}$  à 25° C, est classée parmi les substances isolantes. Pourtant les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  ont une mobilité et une conductivité molaire ionique très supérieure à celle des autres ions en solution aqueuse :  $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 34,98 \cdot 10^{-3}$  S.m $^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\lambda^0(\text{OH}^-) = 19,83 \cdot 10^{-3}$  S.m $^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . 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  $\Delta_f H^0 = 57$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  dus à l'autoprotolyse de l'eau dans une solution aqueuse de soude à  $10^{-2}$  mol.L $^{-1}$ . Même question dans une solution d'acide chlorhydrique à  $10^{-2}$  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
$10^{-5}$		
$2,0 \cdot 10^{-2}$		
$6,08 \cdot 10^{-6}$		
$5 \cdot 10^{-9}$		
	$10^{-4}$	
	$3,01 \cdot 10^{-2}$	
	$0,42 \cdot 10^{-8}$	
	0,0083	

pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{OH}^-]$
1,53		
4,2		
6,0		
5,7		
10,2		
2,15		
8,9		
11,4		

### 6.3\*\* Calculer un pH en milieu salin

Calculer le pH d'une solution contenant 0,05 mol.L $^{-1}$  de HCl et 0,05 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	$\text{ClO}^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{HF}$	$\text{HCOO}^-$	$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{S}$
$K_A$	$3,2 \cdot 10^{-8}$		$6,3 \cdot 10^{-4}$		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

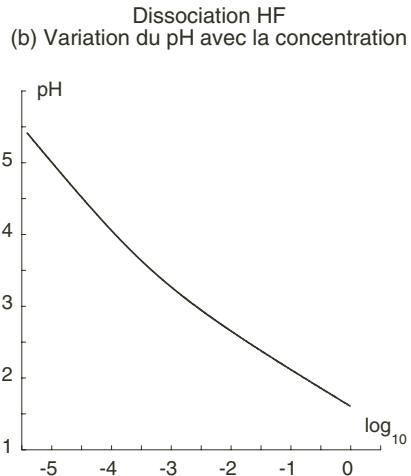
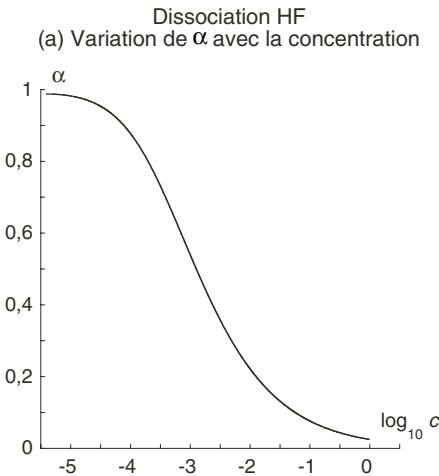
La mesure du pH d'une solution d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  de concentration  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  donne  $\text{pH} = 3,1$ . Montrer que cet acide est un acide faible. Après avoir calculé la concentration des espèces en solution, déterminer  $\text{p}K_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)$ .

### 6.6\*\* Protonation d'une base faible, l'ammoniac en solution aqueuse

- a) 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  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .
- b) 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  $\alpha$  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  $c$ ,  $\Lambda$  et  $\Lambda^0$ , 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  $5,48 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ , croît et se stabilise à  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ , 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 pH = 2 avec cette eau comme solvant. Quel est le coefficient de dissociation de l'acide carbonique dans cette solution ? Conclure.

*Données.*  $pK_A(\text{CO}_2\text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ .

$$\lambda^0(\text{HCO}_3^-) = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}; \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 34,98 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

### 6.10\* Diagramme de prédominance

Donner le diagramme de prédominance des espèces  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  et  $\text{S}^{2-}$  en fonction du pH. Quelles sont les espèces acido-basiques présentes, et dans quel rapport, dans une solution de 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 ?

**6.1** 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  $pK_A$ .

**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  $\alpha$  en fonction de  $\Lambda$  et de  $\Lambda^0$ .

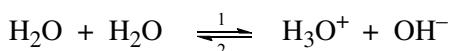
**6.9** Écrire l'équilibre de dissociation de l'acide carbonique et en tirer les conséquences sur la composition de la solution.

**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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  générés par l'autoprotolyse :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ soit } 10^{-7} \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}, \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Le calcul confirme en effet le résultat expérimental :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$$

$$\sigma = 34,98 \cdot 10^{-3} \times 10^{-7} \times 10^3 + 19,83 \cdot 10^{-3} \times 10^{-7} \times 10^3 = 5,48 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$$

*Remarque.* L'eau pure, qui est constituée à 99,9999964 % de molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , 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.

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 ( $\Delta_rH^0 > 0$ ) est la réaction dans le sens 1 ( $\Delta_rH^0 = 57 \text{ kJ}$ ). 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  $0^\circ\text{C}$ ,  $K_e = 1,153 \cdot 10^{-15}$ ; à  $90^\circ\text{C}$   $K_e = 3,7324 \cdot 10^{-13}$ . Une augmentation de température de  $90^\circ\text{C}$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  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 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} = \frac{K_e}{c} = \frac{10^{-14}}{c} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ . 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  $pK_e$ , 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  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 $\text{pH}$

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).

$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	$pH$
$10^{-5}$	$10^{-9}$	5
$2,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	1,7
$6,08 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-9}$	5,2
$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-6}$	8,3
$10^{-10}$	$10^{-4}$	10
$3,32 \cdot 10^{-13}$	$3,01 \cdot 10^{-2}$	12,5
$2,38 \cdot 10^{-6}$	$0,42 \cdot 10^{-8}$	5,6
$1,2 \cdot 10^{-12}$	0,0083	11,9

$pH$	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$
1,53	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$3,39 \cdot 10^{-13}$
4,2	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-10}$
6,0	$10^{-6}$	$10^{-8}$
5,7	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-9}$
10,2	$6,31 \cdot 10^{-11}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$
2,15	$7,08 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-12}$
8,9	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$7,94 \cdot 10^{-6}$
11,4	$4 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Toutes les concentrations sont en mol.L<sup>-1</sup>.

Les solutions de pH < 7 sont acides, les solutions de pH > 7 sont basiques.

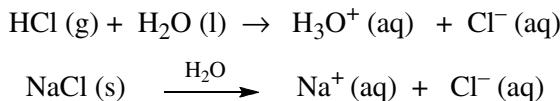
### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 6.2

- Les formules :  $K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$ ; pH =  $-\log_{10}[H_3O^+]$ ;  $[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}}$ .
- 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<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

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 mol.L<sup>-1</sup>,  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$  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 :  $\text{pH} = 1,42$

*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  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- Le coefficient d'activité des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  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	$\text{ClO}^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	HF	$\text{HCOO}^-$	$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{S}$
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) :  $\text{H}_2\text{S}$  ; HF ;  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ .  
 Bases par force croissante (valeurs de  $\text{p}K_A$  croissantes) :  $\text{HCOO}^-$  ;  $\text{ClO}^-$  ;  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## 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.

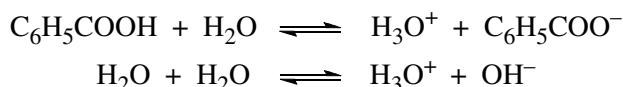
## 6.5\* Détermination du $pK_A$ de l'acide benzoïque par pH-métrie

Si  $C_6H_5COOH$  était un acide fort, il se convertirait totalement en :  $H_3O^+ + C_6H_5COO^-$ . Comme  $c_{C_6H_5COOH} = 10^{-2}$  mol.L $^{-1}$ , on aurait  $[H_3O^+] = 10^{-2}$  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<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH ; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup> ; H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ; OH<sup>-</sup>

## Constantes d'équilibre.

$$K_A = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

*Données.*  $c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ; pH = 3,1

*Objectif et méthode.* Calcul de  $[C_6H_5COOH]$ ,  $[C_6H_5COO^-]$ ,  $[H_3O^+]$ ,  $[OH^-]$ , puis de  $pK_A$ .

## Résolution

- De  $\text{pH} = 3,1$ , on tire :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,1}$       soit :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
  - Le produit ionique de l'eau permet de calculer  $[\text{OH}^-]$  (qui est  $[\text{OH}^-]_{\text{auto}}$ ) :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3,1}} = 10^{-10,9}$$

- L'électroneutralité de la solution s'exprime par :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{car } [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

done.

$$[C_6H_5COO^-] = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

- L'acide benzoïque introduit en solution à la concentration  $c_{C_6H_5COOH}$  s'est partiellement dissocié et converti en ion benzoate  $C_6H_5COO^-$ . Lorsque l'équilibre est établi, la quantité de matière d'acide benzoïque dissoute est répartie entre les molécules  $C_6H_5COOH$  non dissociées et les molécules de  $C_6H_5COO^-$  formées. Cette constatation est appelée « conservation de la matière », et se formule :

$$c_{C_6H_5COOH} = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-]$$

D'où :  $[C_6H_5COOH] = c_{C_6H_5COOH} - [C_6H_5COO^-] = 10^{-2} - 7,94 \cdot 10^{-4}$

$$[C_6H_5COOH] = 9,206 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Par conséquent :

$$K_A = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{(7,94 \cdot 10^{-4})^2}{9,206 \cdot 10^{-3}} = 6,85 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_A = 4,2$$

*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 :

$$\alpha = \frac{[C_6H_5COO^-]}{c_{C_6H_5COOH}} = \frac{7,94 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} \approx 8 \cdot 10^{-2}, \text{ soit } 8\%. \text{ L'acide, qui est à } 92\% \text{ sous forme}$$

$C_6H_5COOH$ , 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.

$$K_A = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$$

Données.  $c_{\text{NH}_3} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\alpha = 0,1182 ; \quad \alpha \text{ est ici un coefficient de protonation : } \alpha = [\text{NH}_4^+]/c_{\text{NH}_3}$$

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.

- $[\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_3} \times \alpha = 10^{-3} \times 0,1182 \quad \text{soit : } [\text{NH}_4^+] = 1,182 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

- 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  $\alpha'$ , le coefficient de protonation de  $\text{NH}_3$  après cet ajout.

Méthode. Exprimer  $[\text{NH}_4^+]$ ,  $[\text{NH}_3]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en fonction de  $\alpha'$  et reporter dans l'expression de  $K_A$ .

Résolution.

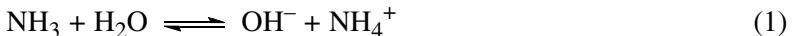
- La concentration totale de l'ion ammonium  $[\text{NH}_4^+]$  est la somme de  $[\text{NH}_4^+]_1$  due à la dissolution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et de  $[\text{NH}_4^+]_2$  due à la protonation de  $\text{NH}_3$  selon l'équilibre (1) :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_1 + [\text{NH}_4^+]_2$$

Comme :  $\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$

$$[\text{NH}_4^+]_1 = c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Par ailleurs :



$$[\text{NH}_4^+]_2 = [\text{OH}^-] = c_{\text{NH}_3} \times \alpha' \quad [\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} \times (1 - \alpha')$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{c_{\text{NH}_3} \times \alpha'}$$

L'ajout de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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 :

$$\alpha' = 1,6 \cdot 10^{-3}$$

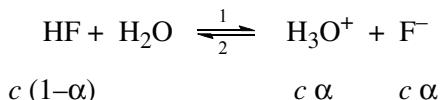
L'ajout de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a fait rétrograder la protonation de  $\text{NH}_3$  de 11,82 % à 0,16 %.

### 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  $\approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\alpha$  augmente de  $\approx 0,02$  à  $\approx 1$ . 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ). 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  $pK_A(\text{HF}/\text{F}^-)$ , exprimons  $K_A$  en fonction de  $\alpha$  (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 :  $\text{pH} = -\log_{10} c\alpha$

*Application numérique* :  $\alpha = 0,8$  (80 % dissocié) ;  $K_A = 10^{-3,2} = 6,31 \cdot 10^{-4}$

$$c = \frac{6,31 \cdot 10^{-4} \times (1-0,8)}{0,8^2} \quad \text{soit : } \boxed{c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2 \cdot 10^{-4} \times 0,8) \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 3,8}$$

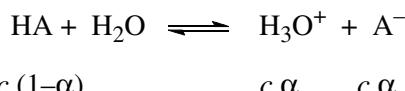
### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 6.7

- 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  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  ; sa base conjuguée est l'ion propanoate  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ . Pour alléger l'écriture, le couple sera symbolisé par  $\text{HA}/\text{A}^-$ .

L'équilibre de dissociation est :



La constante d'acidité s'écrit :  $K_A = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$

La conductivité  $\sigma$  est due aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{A}^-$ . En négligeant la contribution des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  générés par l'autoprotolyse de l'eau, la relation 5.8 s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{A}^-}[\text{A}^-] = c \alpha \times (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-})$$

La conductivité molaire de la solution est :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c} = \alpha \times (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-})$$

Si la mesure est faite à concentration suffisamment faible, ce qui est le cas ici,  $\lambda \approx \lambda^0$  :

$$\Lambda \approx \alpha \times (\lambda^0_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda^0_{\text{A}^-})$$

À dilution infinie, l'acide est totalement dissocié,  $\alpha = 1$  (loi de dilution d'Ostwald) :

$$\Lambda^0 = \lambda^0_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda^0_{\text{A}^-}$$

Par conséquent :

$$\Lambda / \Lambda^0 = \alpha$$

En reportant dans l'expression de  $K_A$ , on obtient :

$$K_A = \frac{c \times (\Lambda / \Lambda^0)^2}{1 - (\Lambda / \Lambda^0)} \quad \text{soit : } K_A = \boxed{\frac{c \times \Lambda^2}{\Lambda^0(\Lambda^0 - \Lambda)}}$$

*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  $\Lambda$  et de  $\Lambda^0$ , à condition que ce soit chaque fois la même. La seule contrainte est que la concentration  $c$  soit en  $\text{mol.L}^{-1}$ , 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 :

$$\text{pH} = -\log_{10} c \alpha = -\log_{10} \left( c \times \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \right)$$

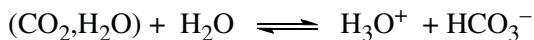
$$\text{Application numérique . pH} = -\log_{10} \left( 0,56685 \cdot 10^{-3} \times \frac{5,532}{38,554} \right) \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 4,1}$$

### 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  $\text{CO}_2$  : apparition d'ions, dont  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Contrôlons maintenant que les données quantitatives sont compatibles avec cette hypothèse.

Commençons par remarquer que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dus à l'acide carbonique font rétrograder l'autoprotolyse de l'eau. De ce fait, la contribution des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  générés par l'autoprotolyse à la conductivité devient inférieure à  $5,48 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ , ce qui est négligeable devant  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ . La quantité des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  générés par l'autoprotolyse peut donc être ignorée dans la suite de l'exercice.

De la valeur :  $\text{pH} = 5,5$ , on déduit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 10^{-5,5}$$

ou  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 3,16 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = 3,16 \cdot 10^{-6} \times 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$

Si la conductivité est due aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$ , 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$  étant faible, on admettra que :  $\lambda \approx \lambda^0$ . Sachant que :

$$\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 34,98 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \text{ et } \lambda^0(\text{HCO}_3^-) = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

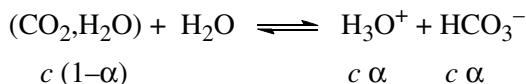
$$\sigma = (34,98 \cdot 10^{-3} \times 3,16 \cdot 10^{-6} \times 10^3) + (4,45 \cdot 10^{-3} \times 3,16 \cdot 10^{-6} \times 10^3)$$

$$\boxed{\sigma \approx 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}}$$

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  $\alpha$  peuvent être formulées :

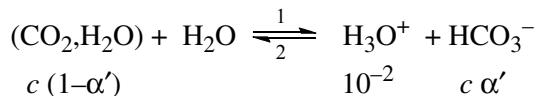
$$(1) \quad K_A = \frac{c \alpha^2}{1-\alpha} = 10^{-6,4} = 4 \cdot 10^{-7}$$

$$(2) \quad c \alpha = 3,16 \cdot 10^{-6}$$

En divisant (1) par (2), on obtient :  $\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{4 \cdot 10^{-7}}{3,16 \cdot 10^{-6}} = 0,127$

$$\text{soit : } \boxed{\alpha = 0,11}$$

c) Soit  $\alpha'$  le coefficient de dissociation dans la solution de HCl à pH = 2. Dans cette solution,  $[H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On a donc :



$$K_A = \frac{10^{-2} \times c\alpha'}{c(1-\alpha')} = 4 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{\alpha'}{1-\alpha'} = 4 \cdot 10^{-5} \qquad \qquad \text{soit : } \boxed{\alpha' = 4 \cdot 10^{-5}}$$

*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 :

$$\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = 10^{pH - pK_A}$$

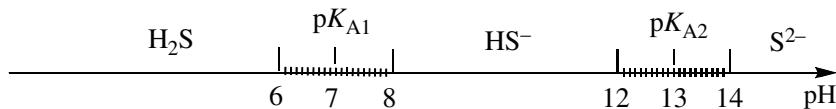
Sachant qu'une forme est majoritaire lorsque sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle de l'autre forme :

- 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  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  et  $\text{S}^{2-}$ , cela donne :

- $\text{H}_2\text{S}$  est majoritaire pour :  $\text{pH} < 7 - 1$ , soit :  $\text{pH} < 6$  ;
- $\text{HS}^-$  est majoritaire pour :  $7 + 1 < \text{pH} < 13 - 1$ , soit :  $8 < \text{pH} < 12$  ;
- $\text{S}^{2-}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{HS}^-$  sont toutes deux présentes ;
- lorsque :  $12 < \text{pH} < 14$ , les formes  $\text{HS}^-$  et  $\text{S}^{2-}$  sont toutes deux présentes.

*Diagramme de prédominance :*



b) À  $\text{pH} = 12,5$ , les deux formes conjuguées  $\text{HS}^-$  et  $\text{S}^{2-}$  coexistent, de telle sorte que :

$$\frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 10^{12,5-13} = 10^{-0,5} = 0,32$$

$\text{HS}^-$  est en quantité  $\approx 3$  fois supérieure à  $\text{S}^{2-}$ .

**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.

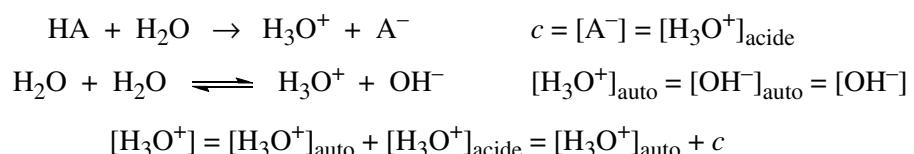
*Note préliminaire.* Dans ce qui suit :

- 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  générés par l'autoprotolyse sont écrites :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}}$  et  $[\text{OH}^-]_{\text{auto}}$ , celle des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dus à la présence d'un acide :  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}}$  et celle des ions  $\text{OH}^-$  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)  $c \geq 3.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} \ll c \quad \text{donc : } [\text{H}_3\text{O}^+] = c$$

$$\boxed{\text{pH} = -\log c} \quad (7.1)$$

(ii)  $c < 3.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> : 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)  $c \geq 3.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>

$$[\text{OH}^-]_{\text{auto}} \ll c \quad \text{donc : } [\text{OH}^-] = c$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{OH}^-] = K_e / c$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log c} \quad (7.3)$$

(ii)  $c < 3.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> : 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

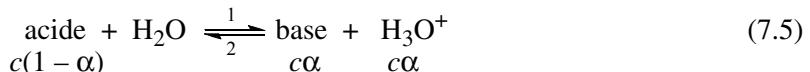
L'acide, ou la base, sont dissous à la concentration molaire  $c$ .

## 7.2. pH de solutions d'un monoacide faible ou d'une monobase faible

### ● Position de l'équilibre de dissociation, ou de protonation

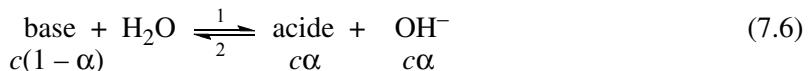
Plaçons-nous d'abord dans le cas le plus courant où l'autoprotolyse de l'eau ne contribue pas de façon significative aux concentrations  $[H_3O^+]$  et  $[OH^-]$ .

Un acide faible dissous dans l'eau se dissocie (ou se déprotone) partiellement en donnant sa base conjuguée et  $H_3O^+$ , selon l'équilibre :



$\alpha$  est le **coefficent 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 :



$\alpha$  est le **coefficent 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  $pK_A$ ), 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  $pK_A + \log c$  pour les acides (ou de  $pK_A - \log c$  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  $[H_3O^+]$  (tableaux 7.1 et 7.2) ;  $[H_3O^+]$  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	$\rightleftharpoons$	$\rightleftharpoons$
acide	presque totalement dissocié	moyennement dissocié
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou pH	$\text{pH} = -\log c$	$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_A [\text{H}_3\text{O}^+] - K_A c = 0$
		$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log c$

**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	$\rightleftharpoons$	$\rightleftharpoons$
base	faiblement protonée	moyennement protonée
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou pH	$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_e + pK_A + \log c)$	$c [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_A K_e = 0$
		$\text{pH} = pK_e + \log c$

### ● 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,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est solution d'une équation du 3<sup>e</sup> degré, qui ne peut être résolue que numériquement (avec un logiciel adapté).

## 7.3 pH DE SOLUTIONS DE POLYACIDES OU DE POLYBASES

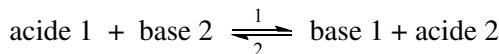
Excepté l'acide sulfurique, les diacides et polyacides courants sont faibles. Lorsque les deux premiers  $pK_A$  sont distants d'au moins deux unités, seule la première acidité, la plus forte ( $pK_A$  le plus faible) est à prendre en considération, et le calcul se conduit comme pour un monoacide. Sinon, l'analyse conduit à une équation du 3<sup>e</sup> 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<sup>e</sup> 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*

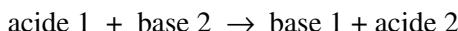
Quand l'acide d'un couple 1 réagit avec la base d'un couple 2, le système atteint l'état d'équilibre symbolisé par :



La constante de cet équilibre est :

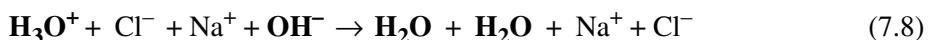
$$K = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}} = 10^{\Delta pK_A} \quad (7.7)$$

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 :*



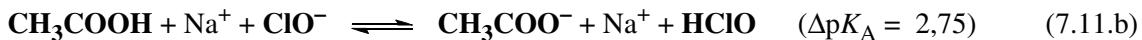
- base forte-acide faible* : réaction totale (sauf si l'acide, très faible, appartient à un couple de  $pK_A > 10$ ). *Exemples :*



• 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	$\text{H}_2\text{O}$ (+ NaCl)	7
acide fort- base faible	acide faible	7.9.a	$\text{NH}_4^+$	$\frac{1}{2}pK_A - \frac{1}{2}\log c$
		7.9.b	HClO	(si $pK_A + \log c \geq 2$ )
base forte-acide faible	base faible	7.10.a	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$7 + \frac{1}{2}pK_A + \frac{1}{2}\log c$
		7.10.b	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	(si $pK_A - \log c \leq 12$ )
acide faible-base faible	base faible + acide faible	7.11.a	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ + $\text{NH}_4^+$	$\frac{1}{2}[\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}]$ (à dilution modérée)

● *Sels*

Un **sel** est un composé ionique solide susceptible de résulter d'une réaction acide-base : NaCl ; NH<sub>4</sub>Cl ; CH<sub>3</sub>COONa ; CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> ; 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 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> : pK<sub>A1</sub> ((CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O)/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = 6,4 ; pK<sub>A2</sub> (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = 10,3. En solution, les amphotères subissent une **autoprotolyse** :



Si l'autoprotolyse est prépondérante par rapport aux réactions où l'amphoter se comporte respectivement, soit comme un acide, soit comme une base, vis-à-vis de l'eau, le pH est donné par :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{pK}_{\text{A1}} + \text{pK}_{\text{A2}}] \quad (7.12)$$

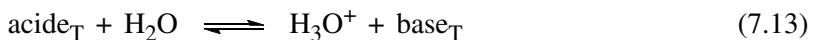
Pour la majorité des espèces amphotères, cette formule n'est valable qu'aux concentrations assez élevées (*cf.* exercice 7.5).

## 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<sub>T</sub> et basique<sub>T</sub> 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) :

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{base}_T]}{[\text{acide}_T]}}$$

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<sub>T</sub> », et la convertit en « acide<sub>T</sub> » ; inversement, la base ajoutée réagit avec « acide<sub>T</sub> », et le convertit en « base<sub>T</sub> ». Cela suppose néanmoins que la quantité de réactif ajouté ne soit pas supérieure aux quantités de « base<sub>T</sub> », ou de « acide<sub>T</sub> » en solution.

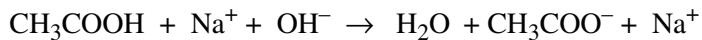
Le rapport  $[base_T]/[acide_T]$  change, mais le pH varie peu à cause de l'atténuation dû à la fonction logarithme. C'est l'**effet tampon**, d'autant plus efficace que les quantités initiales des formes acide<sub>T</sub> et base<sub>T</sub> sont importantes, c'est-à-dire que le tampon est concentré. On mesure l'effet tampon par le **pouvoir tampon** (*cf.* exercice 7.7).

En outre, le rapport  $[base_T]/[acide_T]$  étant égal au rapport des quantités de matière :  $n(base_T)/n(acide_T)$ , 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 : CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> de  $pK_A = 4,75$ ). Un tampon basique met à profit un système de  $pK_A > 7$  (par exemple : NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>COOH et CH<sub>3</sub>COONa), ou d'une base faible et de son acide conjugué (par exemple : NH<sub>3</sub> et NH<sub>4</sub>Cl) ;
- neutralisation partielle d'un acide faible par ajout d'une base forte :

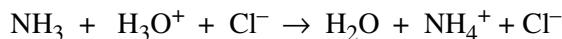


Avant réaction ( $x < 1$ ) :  $\begin{array}{cc} c & x c \end{array}$

Après réaction :  $\begin{array}{cc} c(1-x) & x c \end{array}$

$$\boxed{\text{pH} = pK_A + \log \frac{x}{1-x}} \quad (7.14)$$

- neutralisation partielle d'une base faible par ajout d'un acide fort :



Avant réaction ( $x < 1$ ) :  $\begin{array}{cc} c & x c \end{array}$

Après réaction :  $\begin{array}{cc} c(1-x) & x c \end{array}$

$$\boxed{\text{pH} = pK_A + \log \frac{1-x}{x}} \quad (7.15)$$

## ÉNONCÉS DES EXERCICES

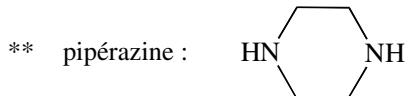
Les masses atomiques molaires sont à rechercher dans la classification périodique (annexe 3), lorsque cela est nécessaire.

### 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  $c$ .

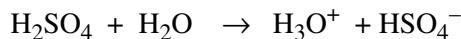
		Composé	$c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$pK_A$
Acides	a)	HCl	$10^{-4}$	$2.10^{-7}$
	b)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$5.10^{-2}$	4,2
	c)	CHCl <sub>2</sub> COOH	$10^{-1}$	$10^{-3}$
	d)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	$10^{-2}$	9,2
	e)	Acide malonique*	$10^{-3}$	2,85 ; 5,70
Bases	f)	KOH	$10^{-2}$	$2.10^{-7}$
	g)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	0,2	$10^{-3}$
	h)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ONa	$10^{-5,2}$	9,9
	i)	CH <sub>3</sub> COONa	$10^{-5}$	4,75
	j)	Pipérazine**	0,1	5,6 ; 9,8

\* acide malonique : HOOC-CH<sub>2</sub>-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  $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .  
 (ii) Calculer  $\alpha = [\text{SO}_4^{2-}]/c$  et  $\alpha' = [\text{H}_3\text{O}^+]/2c$ . Quelles sont les significations des grandeurs  $\alpha$  et  $\alpha'$ ?  
 (iii) Calculer le pourcentage molaire de chacune des trois espèces engendrées par la dissolution de l'acide sulfurique : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, à  $c = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 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  $\alpha$  des ions  $\text{HSO}_4^-$  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  $\alpha$  des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $\alpha$  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  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$  est un diacide dont les  $pK_A$  respectifs valent 3,46 et 5,10. L'acide lactique est le monoacide  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$  de  $pK_A = 3,86$ . 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 :

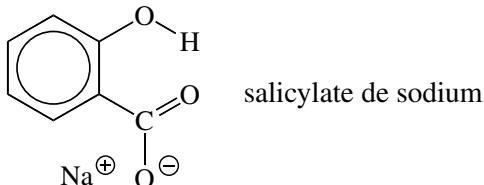
Flacon	1	2	3	4
pH	9,80	10,25	9,52	11,00

Données :  $pK_A(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$  ;  $pK_A(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$  ;  $pK_A(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,4$  ; la quinine est une dibase de  $pK_A$  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  $\text{H}_2\text{A}$  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  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 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 ultrapure, à l'abri de l'air, après un ajout identique? Conclure sur l'effet tampon.

*Donnée :*  $\text{p}K_{\text{A}}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ .

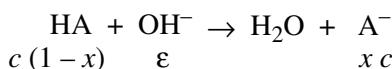
### 7.7\*\*\* Pouvoir tampon

Le **pouvoir tampon**  $\beta$  d'une solution tampon est défini par :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\text{dpH}}{\text{dc}_{\text{OH}^-}} = - \frac{\text{dpH}}{\text{dc}_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

où  $\text{dpH}$  est la variation de pH associée à l'ajout de  $\text{dc}_{\text{OH}^-}$  ou de  $\text{dc}_{\text{H}_3\text{O}^+}$  moles d'ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  par litre de solution.

Soit un tampon  $\text{HA}/\text{A}^-$ , obtenu par neutralisation partielle d'un acide faible HA, de concentration initiale  $c$ , par une base forte : pour cela il a été ajouté  $c_{\text{OH}^-}$  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 :  $x = c_{\text{OH}^-}/c$     ( $x < 1$ ).

a) Exprimer  $\beta$  en fonction de  $c$  et de  $x$ . Puis représenter la courbe donnant la variation de  $\beta$  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  $\text{pH} = 4,2$  :

- $T_1$  : 1 L d'acide méthanoïque de concentration  $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} + 1,476 \text{ g de soude solide}$ ,
- $T_2$  : 1 L d'acide éthanoïque de concentration  $c = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} + 704 \text{ mg de soude solide}$ .

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 :  $\text{p}K_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,75$  ;  $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ .

### 7.8\* Étude d'une réaction acide - 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  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a) Y a-t-il réaction entre HF et  $\text{CN}^-$ , et si oui, est-elle totale ou équilibrée ? Calculer la constante d'équilibre.

b) Indépendamment de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ , quelles sont les espèces présentes dans la solution après le mélange, et à quelle concentration ?

c) Quel est le pH de ce mélange ?

Données :  $\text{p}K_A(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$  ;  $\text{p}K_A(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,2$ .

### 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 :

b) Ajout de  $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de soude.

c) Ajout de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de soude.

d) Ajout de 0,1 mol de soude.

e) 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 :  $\text{p}K_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = 9,9$ .

### 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  $20 \text{ cm}^3$  de solution.

- a) Le premier dosage est effectué en présence de rouge de méthyle. L'indicateur passe du jaune au rouge pour  $10 \text{ cm}^3$  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 ( $\text{In}$ ) jaune, et de sa forme acide ( $\text{InH}$ ) rouge, pour les ajouts d'acide chlorhydrique suivants :

$v (\text{cm}^3)$	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.

$v (\text{cm}^3)$	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  $pK_A[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ .

- 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  $\text{HSO}_4^-$  (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 :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] \text{ et } [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

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  $2.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ .

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.*

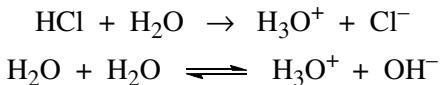
La position des équilibres de dissociation ou de protonation est prévue en calculant  $pK_A + \log c$  pour les acides faibles, ou  $pK_A - \log c$  pour les bases faibles. Si l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, le calcul du pH est ensuite effectué comme indiqué dans les tableaux 7.1 et 7.2 : soit 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  $\alpha$  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)  $c = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log c = -\log 10^{-4}$$

$$\text{soit : } \boxed{\text{pH} = 4}$$

☛ (ii)  $c = 2.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

L'autoprotolyse ne doit plus être négligée ; elle génère :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} = [\text{OH}^-], \text{ car } [\text{OH}^-] \text{ ne provient que de l'autoprotolyse.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} = [\text{OH}^-] + c \quad \text{soit : } [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - c$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \{[\text{H}_3\text{O}^+] - c\}$$

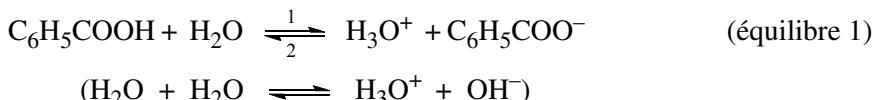
Donc  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est solution de :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e &= 0 \\ [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 2.10^{-7} [\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} &= 0 \\ \text{soit : } [\text{H}_3\text{O}^+] &= 2,41 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\boxed{\text{pH} = 6,6}$$

**b) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH : acide benzoïque** ; acide faible de  $\text{p}K_A = 4,2$ .

*Équilibres en solution.*



☛  $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

*Position de l'équilibre 1 ?*

$$\text{p}K_A + \log c = 4,2 + \log 5 \cdot 10^{-2} = 2,9$$

$\text{p}K_A + \log c > 2 \Rightarrow$  acide faiblement dissocié (équilibre 1 peu déplacé dans le sens 1).

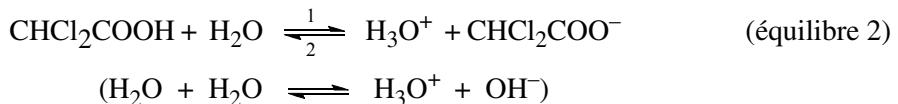
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log c = \frac{4,2}{2} - \frac{1}{2} \log 5 \cdot 10^{-2} \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 2,75}$$

*Vérification.*  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,75} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ; donc :

$\alpha = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{c} = \frac{1,8 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,036$  ; 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) **CHCl<sub>2</sub>COOH : 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).

$$\text{pH} \approx -\log c = -\log 10^{-3} \quad \text{soit} : \boxed{\text{pH} = 3}$$

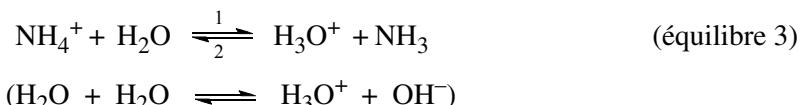
d) **NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> : nitrate d'ammonium** ; la dissolution de ce composé ionique disperse les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en solution :



$$c_{\text{NH}_4^+} = [\text{NO}_3^-] = c$$

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est un acide faible de  $pK_A = 9,2$  (conjugué de la base NH<sub>3</sub>), et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> est indifférent (base conjuguée de HNO<sub>3</sub>).

*Équilibres en solution.*



☞  $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

*Position de l'équilibre 3 ?*

$$\text{p}K_A + \log c = 9,2 + \log 10^{-2} = 7,2$$

$\text{p}K_A + \log c > 2 \Rightarrow$  acide faiblement dissocié (équilibre 3 peu déplacé dans le sens 1).

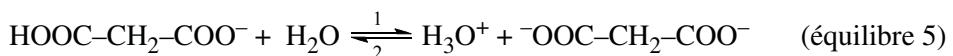
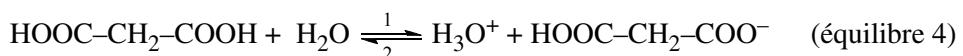
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log c = \frac{9,2}{2} - \frac{1}{2} \log 10^{-2} \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 5,6}$$

*Vérification.*  $[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,6} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  ; donc :

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_3]}{c} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-4} : \text{seulement } 0,025 \% \text{ des ions ammonium sont dissociés.}$$

e) **Acide malonique** ; diacide faible de  $\text{p}K_{A1} = 2,85$  ( $K_{A1} = 1,41 \cdot 10^{-3}$ ) et  $\text{p}K_{A2} = 5,70$ .

*Équilibres en solution.*



☞  $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Lorsque les  $\text{p}K_A$  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 ?*

$$\text{p}K_{A1} + \log c = 2,85 + \log 10^{-3} = -0,15$$

$-1 < \text{p}K_{A1} + \log c < 2 \Rightarrow$  acide moyennement dissocié.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  est la racine positive de l'équation :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{A1} [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{A1} c = 0$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1,41 \cdot 10^{-3} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,41 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$\text{soit : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \boxed{\text{pH} \approx 3,2}$$

*Vérification.*

(i) *Position de l'équilibre 4 :*

$$\alpha = \frac{[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]}{c} = \frac{6,76 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0,676 ; \text{l'acide malonique est dissocié à } 67,6 \% \\ (\text{comme prévu : } 1/11 < \alpha < 10/11).$$

(ii) Position de l'équilibre 5 :

Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  libérés à la concentration  $6,76 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> par la première acidité font rétrograder la seconde dissociation. Pour contrôler que l'équilibre 5 est très peu déplacé dans le sens 1, calculons :

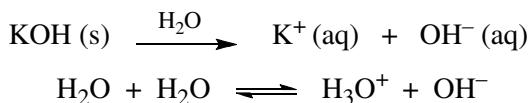
$$\frac{[\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]}{[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_{\text{A}2}} = 10^{3,2-5,7} = 10^{-2,5} \approx 3 \cdot 10^{-3}$$

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)  $c = 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_e / [\text{OH}^-] = -\log 10^{-14}/c = 14 + \log 10^{-2} \quad \boxed{\text{pH} = 12}$$

☛ (ii)  $c = 2 \cdot 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>

L'autoprotolyse ne doit plus être négligée ; elle génère :

$$[\text{OH}^-]_{\text{auto}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{auto}} = [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ car } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ne provient que de l'autoprotolyse.}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{auto}} + [\text{OH}^-]_{\text{base}} = [\text{H}_3\text{O}^+] + c$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \{[\text{H}_3\text{O}^+] + c\}$$

Donc  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est racine de :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + c [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$

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

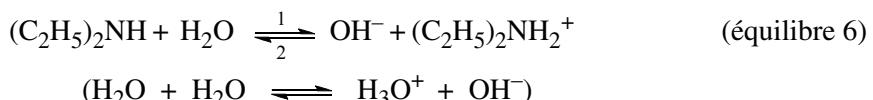
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,15 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

soit :  $\boxed{\text{pH} = 7,4}$

g)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  : diéthylamine ; base faible.

$$\text{p}K_{\text{A}}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ / (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}) = 10,9 \quad (K_{\text{A}} = 1,26 \cdot 10^{-11}).$$

*Équilibres en solution.*



☛ (i)  $c = 0,2$  mol.L<sup>-1</sup>

*Position de l'équilibre 6 ?*

$$\text{p}K_{\text{A}} - \log c = 10,9 - \log 0,2 = 11,6$$

$pK_A - \log c < 12 \Rightarrow$  base faiblement protonée (équilibre 6 peu déplacé dans le sens 1).

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log c = 7 + \frac{10,9}{2} + \frac{1}{2} \log 0,2 \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 12,1}$$

Vérification.  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-12,1} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; donc :

$\alpha = \frac{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]}{c} = \frac{1,26 \cdot 10^{-2}}{0,2} = 6,3 \cdot 10^{-2}$  ( $\alpha < 1/11$ ) ; la base, dont seulement 6 % est convertie en  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  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.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  est la racine positive de l'équation :  $c [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_A K_e = 0$

$$10^{-3} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 10^{-14} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,26 \cdot 10^{-11} \times 10^{-14} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 10^{-11} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,26 \cdot 10^{-22} = 0$$

$$\text{soit : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\boxed{\text{pH} = 10,8}$$

Vérification.  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-10,8} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ; donc :

$\alpha = \frac{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+]}{c} = \frac{6,3 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0,63$  ; 63 % de la diéthylamine est protoné et 37 % non protoné.

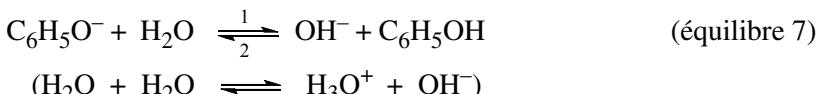
**h)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  : phénolate de sodium.** La dissolution de ce composé disperse les ions  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  et  $\text{Na}^+$  en solution :



$$c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-} = [\text{Na}^+] = c$$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  est la base faible conjuguée du phénol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  ;  $pK_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = 9,9$ .  $\text{Na}^+$  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 ?

$$pK_A - \log c = 9,9 - \log 10^{-5,2} = 15,1$$

$pK_A - \log c > 15 \Rightarrow$  base presque totalement protonée (équilibre 7 presque totalement déplacé dans le sens 1).

$$\text{pH} = 14 + \log c = 14 + \log 10^{-5,2} \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 8,8}$$

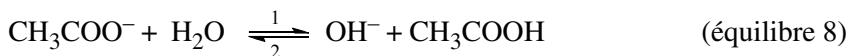
i) **CH<sub>3</sub>COONa : éthanoate de sodium.** La dissolution de ce composé disperse les ions CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> en solution :



$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = [\text{Na}^+] = c$$

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> est la base faible conjuguée de l'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>COOH ;  $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ , soit  $K_A = 1,78 \cdot 10^{-5}$ . Na<sup>+</sup> est indifférent.

*Équilibres en solution.*



$$\bullet c = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

*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).

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log c = 7 + \frac{4,75}{2} + \frac{1}{2} \log 10^{-5} \approx 6,9 !!$$

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 :  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx c$ .

*Espèces en solution :* CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>; CH<sub>3</sub>COOH; Na<sup>+</sup>; OH<sup>-</sup>; H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

*Constantes d'équilibre :*

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

*Électroneutralité (EN) :*

$$1 \times [\text{CH}_3\text{COO}^-] + 1 \times [\text{OH}^-] = 1 \times [\text{H}_3\text{O}^+] + 1 \times [\text{Na}^+]$$

$$\text{donc : } [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + c$$

*Conservation de la matière (CM) :*  $c = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{Na}^+]$

*Méthode :* exprimer [CH<sub>3</sub>COOH] et [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] en fonction de [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], puis reporter dans  $K_A$ .

De EN, on tire :  $[CH_3COO^-] = c + [H_3O^+] - [OH^-]$  ( $[CH_3COO^-] \approx c$ )

En reportant l'expression de  $[CH_3COO^-]$  dans CM :

$$[CH_3COOH] = c - [CH_3COO^-] = [OH^-] - [H_3O^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]$$

Le report dans  $K_A$  donne :

$$K_A = \frac{c \times [H_3O^+]}{\frac{K_e}{[H_3O^+]} - [H_3O^+]} = \frac{c \times [H_3O^+]^2}{K_e - [H_3O^+]^2}$$

D'où :  $[H_3O^+] = \left( \frac{K_A \times K_e}{c + K_A} \right)^{1/2} = \left( \frac{1,78 \cdot 10^{-5} \times 10^{-14}}{10^{-5} + 1,78 \cdot 10^{-5}} \right)^{1/2} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\boxed{\text{pH} = 7,1}$$

*Vérifications.*

(i) *Importance de l'autoprotolyse de l'eau :*

$$[OH^-]_{\text{auto}} = [H_3O^+] = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[OH^-] = 10^{-14}/8 \cdot 10^{-8} = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$[OH^-]_{\text{auto}}/[OH^-] = 8 \cdot 10^{-8}/1,25 \cdot 10^{-7} = 0,64$ , autrement dit 64 % des ions  $OH^-$  proviennent de l'autoprotolyse de l'eau (équilibre 9).

(ii) *Position de l'équilibre 8 :*

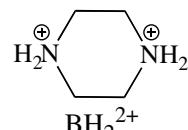
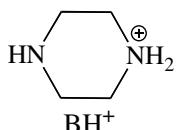
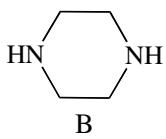
$$[CH_3COOH] = [OH^-] - [H_3O^+] = 1,25 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-8} = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$\alpha = \frac{[CH_3COOH]}{c} = \frac{4,5 \cdot 10^{-8}}{10^{-5}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ ; seulement 0,45 % des ions éthanoate, de concentration initiale  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , sont protonés, ne libérant qu'une très faible concentration  $[OH^-]_{\text{base}} = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ . 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.

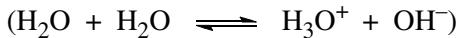
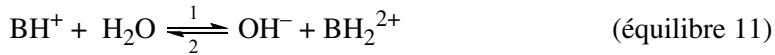
j) **Pipérazine** ; dibase faible.

Symboles utilisés :



$$pK_{A2} = pK_A(BH^+/B) = 9,8 \quad ; \quad pK_{A1} = pK_A(BH_2^{2+}/BH^+) = 5,6$$

*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 :

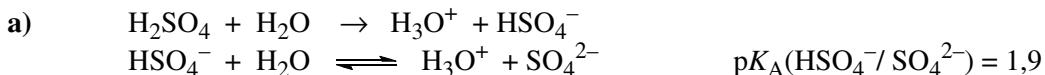
$$\frac{[BH_2^{2+}]}{[BH^+]} = 10^{pK_{A1}-pH} = 10^{5,6-11,4} = 1,6 \cdot 10^{-6}$$

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  $\text{HSO}_4^-$  est presque totalement déplacé vers la droite. La concentration est alors telle que :

$$\text{p}K_A + \log c \leq -1 \quad \text{soit : } c \leq 10^{-1-\text{p}K_A}$$

*Application numérique* :  $\text{p}K_A = 1,9$

$$c \leq 10^{-2,9} \quad \text{ou : } c \leq 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

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  $\text{HSO}_4^-$  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* :  $\text{HSO}_4^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{OH}^-$  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 :  $[\text{HSO}_4^-] = 2c - [\text{H}_3\text{O}^+]$

D'où :

$$K_A = \frac{[(\text{H}_3\text{O}^+) - c][\text{H}_3\text{O}^+]}{2c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+](K_A - c) - 2K_Ac = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+](1,26 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}) - 2 \times 1,26 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-2} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 3,74 \cdot 10^{-2} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,26 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{soit : } [\text{pH} = 1,2]$$

$$(ii) \alpha = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{c} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - c}{c} = \frac{5,88 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} \quad \boxed{\alpha = 0,176}$$

$\alpha$  est le coefficient de dissociation de  $\text{HSO}_4^-$  dans la solution d'acide sulfurique de  $\text{pH} = 1,2$ .

$$\alpha' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{2c} = \frac{5,88 \cdot 10^{-2}}{2 \times 5 \cdot 10^{-2}} \quad \boxed{\alpha' = 0,588}$$

$\alpha'$  est le rapport de la quantité de  $\text{H}_3\text{O}^+$  libérés quand l'acide sulfurique est à la concentration  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , à la quantité qui serait libérée si  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se comportait comme un diacide fort à cette concentration. La valeur de  $\alpha'$  montre qu'à cette concentration,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est loin de se comporter comme un diacide fort.

$$(iii) \text{ Sachant que :} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] - c = 0,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 2c - [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

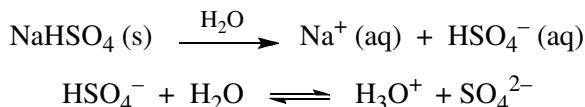
$$x_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{5,88}{5,88 + 0,88 + 4,12} = 0,5404$$

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  $\text{NaHSO}_4$  et équilibre de dissociation de  $\text{HSO}_4^-$  :*



$\Rightarrow$  solution du monoacide  $\text{HSO}_4^-$  à  $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .  $\text{Na}^+$  est indifférent.

*Position de l'équilibre de dissociation de  $\text{HSO}_4^-$  ?*

$$\text{p}K_A + \log c = 1,9 + \log 5 \cdot 10^{-2} = 0,6$$

$-1 < \text{p}K_A + \log c < 2 \Rightarrow \text{HSO}_4^-$  moyennement dissocié.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  est la racine positive de l'équation :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_A [\text{H}_3\text{O}^+] - K_A c = 0$

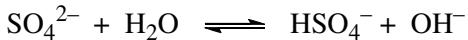
$$\text{La résolution donne : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad \boxed{\text{pH} = 1,7}$$

(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,  $\text{HSO}_4^-$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  libérés par la première acidité de l'acide sulfurique exercent sur la déprotonation des ions  $\text{HSO}_4^-$  (**effet d'ion commun**).

d) (i) *Dissolution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et équilibre de protonation de  $\text{SO}_4^{2-}$  :*



$\text{SO}_4^{2-}$  est une base très faible ( $\text{p}K_A = 1,9$ ). Sa concentration vaut :  $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

*Position de l'équilibre de protonation de  $\text{SO}_4^{2-}$  ?*

$$\text{p}K_A - \log c = 1,9 - \log 5 \cdot 10^{-2} = 3,2$$

$\text{p}K_A - \log c < 12 \Rightarrow \text{SO}_4^{2-}$  faiblement protonée.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_A + \frac{1}{2}\log c = 7 + \frac{1,9}{2} + \frac{1}{2}\log 5 \cdot 10^{-2} = 6,65$$

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  $\text{SO}_4^{2-}$  étant très faible ( $\text{p}K_A = 1,9$ ), elle est très faiblement protonée, comme mentionné ci-dessus :  $[\text{SO}_4^{2-}] \approx c$ .

*Espèces en solution :  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{HSO}_4^-$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+$*

*Constantes d'équilibre.*

$$K_A = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = 10^{-1,9} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

*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 :

$$[\text{HSO}_4^-] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

En reportant  $[\text{SO}_4^{2-}]$  et  $[\text{HSO}_4^-]$  dans  $K_A$  :

$$K_A = \frac{c \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{c \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e - [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$\text{D'où : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \left( \frac{K_A \times K_e}{c + K_A} \right)^{1/2} = \left( \frac{1,26 \cdot 10^{-2} \times 10^{-14}}{5 \cdot 10^{-2} + 1,26 \cdot 10^{-2}} \right)^{1/2} = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\boxed{\text{pH} = 7,35}$$

$$(ii) [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 4,5 \cdot 10^{-8} = 2,22 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{c} = \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{2,22 \cdot 10^{-7} - 4,5 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-2}} \quad \boxed{\alpha = 3,5 \cdot 10^{-6}}$$

La très faible valeur de  $\alpha$  montre que l'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  ne se convertit quasiment pas en hydrogénosulfate  $\text{HSO}_4^-$ .

$$(iii) \quad \boxed{[\text{OH}^-]_{\text{auto}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$[\text{OH}^-]_{\text{auto}} / [\text{OH}^-] = 4,5 \cdot 10^{-8} / 2,22 \cdot 10^{-7} = 0,2$ ; 20 % des ions hydroxyde en solution proviennent de l'autoprotolyse de l'eau.

### e) Tableau récapitulatif

Composés dissous à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ )	$\text{NaHSO}_4$ ( $\text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$ )	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ ( $2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ )
pH	1,2	1,7	7,35
$\alpha \times 100$	17,6 % déprotonation de $\text{HSO}_4^-$	39 %	$3,5 \cdot 10^{-4} \%$ protonation de $\text{SO}_4^{2-}$

### 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 hydrogénosulfate est un acide plutôt fort ( $pK_A = 1,9$ ). 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  libérés par la première acidité de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Comme le laisse prévoir  $pK_A = 1,9$ , l'ion sulfate est une base si faible qu'il est quasiment indifférent.

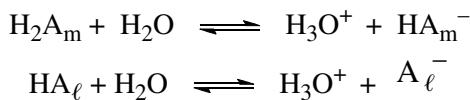
### 7.3\*\* pH d'un mélange d'acides impliqués en vinification

Symboles utilisés :

Acide malique :  $\text{H}_2\text{A}_{\text{m}}$ ; seul le  $pK_A$  le plus faible est pris en compte :  $pK_{\text{A}_{\text{m}}} = 3,46$ ; concentration  $c_1$

Acide lactique :  $\text{HA}_{\ell}$ ;  $pK_{\text{A}_{\ell}} = 3,86$ ; concentration  $c_2$

*Équilibres en solution.*



L'autoprotolyse de l'eau et la seconde acidité de l'acide malique sont négligées.

*Constantes d'équilibre.*

$$K_{\text{Am}} = \frac{[\text{HA}_m^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}_m]}$$

$$K_{\text{A}\ell} = \frac{[\text{A}_\ell^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}_\ell]}$$

*Electroneutralité (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) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{Am}} c_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{\text{A}\ell} c_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{soit :} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{\text{Am}} c_1 + K_{\text{A}\ell} c_2$$

$$\boxed{\text{pH} = -\frac{1}{2} \log [K_{\text{Am}} c_1 + K_{\text{A}\ell} c_2]}$$

*Application numérique :*  $c_1 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $c_2 = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ;

$$K_{\text{Am}} = 10^{-3,46} = 3,47 \cdot 10^{-4}; \quad K_{\text{A}\ell} = 10^{-3,86} = 1,38 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log [3,47 \cdot 10^{-4} \times 3,5 \cdot 10^{-2} + 1,38 \cdot 10^{-4} \times 1,75 \cdot 10^{-2}] \quad \boxed{\text{pH} = 2,42 \approx 2,4}$$

*Vérification de l'hypothèse.*

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}_m]}{[\text{HA}_m^-]} = 10^{pK_{\text{Am}} - \text{pH}} = 10^{3,46 - 2,42} \approx 11$$

$$\frac{[\text{HA}_\ell]}{[\text{A}_\ell^-]} = 10^{pK_{\text{A}\ell} - \text{pH}} = 10^{3,86 - 2,42} \approx 28$$

## • 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<sup>e</sup> degré.

### 7.4\* Quelles solutions contiennent ces flacons ?

a) hypochlorite de sodium :  $\text{NaClO} \Rightarrow$  base faible  $\text{ClO}^-$  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  $\text{OH}^-$  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  $\text{HPO}_4^{2-}$  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<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> acidités de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}] = \frac{7,2 + 12,4}{2} = 9,8$$

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 <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	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 : C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Na, et sa masse molaire vaut  $M = 160 \text{ g.mol}^{-1}$ . La dissolution de 500 mg dans 150 mL donne une concentration de :

$$c = \frac{0,5}{160} \times \frac{1000}{150} = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Équation de dissolution dans l'eau du salicylate de sodium symbolisé par HANa :



Na<sup>+</sup> est indifférent et HA<sup>-</sup> est amphotère.

Les constantes d'acidité  $K_{A1}(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-)$  et  $K_{A2}(\text{HA}^-/\text{A}^{2-})$  sont :

$$K_{A1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad K_{A2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]}$$

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 :

- (1)  $\text{HA}^- + \text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{A}^{2-} \quad K_{(1)} = 10^{3-13,4} = 10^{-10,4}$
- (2)  $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{OH}^- \quad K_{(2)} = 10^{3-14} = 10^{-11}$
- (3)  $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{(3)} = 10^{0-13,4} = 10^{-13,4}$
- (4)  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad K_{(4)} = K_e = 10^{-14}$

Les équilibres (1) et (2), qui ont des constantes d'équilibre au moins 10<sup>2</sup> fois supérieures à celles des équilibres (3) et (4) sont prépondérants par rapport à ces derniers. Cela signifie qu'ils fixent

majoritairement les concentrations des espèces à l'équilibre. Cependant,  $K_{(1)}$  et  $K_{(2)}$  sont, dans l'absolu, très faibles, donc :  $[HA^-] \approx c$ .

L'objectif est d'exprimer  $[H_2A]$ , puis  $[A^{2-}]$ , en fonction de :  $[H_3O^+]$ ,  $K_{A1}$ ,  $K_e$  et  $c$ , afin de reporter dans  $K_{A2}$ .

$H_2A$  étant formé par les réactions prépondérantes (1) et (2), on a :

$$[H_2A] = [A^{2-}] + [OH^-] \quad \text{donc : } [A^{2-}] = [H_2A] - [OH^-] = [H_2A] - \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

De  $K_{A1}$ , on tire  $[H_2A]$  qu'on reporte dans l'expression de  $[A^{2-}]$  ci-dessus :

$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{K_{A1}} = \frac{c \times [H_3O^+]}{K_{A1}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{c \times [H_3O^+]}{K_{A1}} - \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

Le report de :  $[HA^-] \approx c$ , et de  $[A^{2-}]$ , dans  $K_{A2}$  donne :

$$K_{A2} = \frac{[H_3O^+]^2}{K_{A1}} - \frac{K_e}{c} \quad \text{soit :} \quad [H_3O^+] = \left[ K_{A1} \times \left( K_{A2} + \frac{K_e}{c} \right) \right]^{1/2}$$

Application numérique :  $K_{A1} = 10^{-3}$  ;  $K_{A1} = 10^{-13,4} = 4.10^{-14}$  ;  $K_e = 10^{-14}$  ;  $c = 2,08.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[H_3O^+] = \left[ 10^{-3} \times \left( 4.10^{-14} + \frac{10^{-14}}{2,08.10^{-2}} \right) \right]^{1/2} = 2,28.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \quad \boxed{\text{pH} = 7,6}$$

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 pH ≈ 1,5,  $\frac{[H_2A]}{[HA^-]} = 10^{pK_{A1}-pH} = 10^{3-1,5} \approx 32$  ; l'ion salicylate dans l'estomac est converti

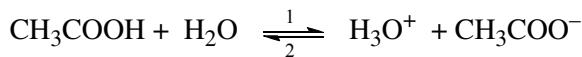
en acide salicylique, non chargé et, pour cette raison, susceptible de traverser la paroi stomachale et de passer dans le flux sanguin.

### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 7.5

- Le pH d'un amphotère n'est donné par :  $pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$  que si la réaction d'autoprotolyse est la seule réaction prépondérante. Si ce n'est pas le cas, il faut calculer  $[H_3O^+]$  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 :

$$\begin{cases} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_A} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c \end{cases}$$

soit :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c \times \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}}$        $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c \times \frac{10^{\text{pH}-\text{p}K_A}}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}}$

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* :  $c = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $V = 500 \text{ mL} = 0,5 \text{ L}$  ;  $\text{pH} = 4,9$  ;  $\text{p}K_A = 4,75$  ;  $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 82 \text{ g.mol}^{-1}$

$$\text{CH}_3\text{COOH} : m_1 = 5.10^{-2} \times 0,5 \times 60 \times \frac{1}{1 + 10^{4,9-4,75}} = 0,6218 \text{ g} \quad m_1 \approx 622 \text{ mg}$$

$$\text{CH}_3\text{COONa} : m_2 = 5.10^{-2} \times 0,5 \times 82 \times \frac{10^{4,9-4,75}}{1 + 10^{4,9-4,75}} = 1,200 \text{ g} \quad m_2 \approx 1,2 \text{ g}$$

b) Sachant que  $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ , 80 mg de soude solide représentent :

$$80.10^{-3}/40 = 2.10^{-3} \text{ mol}$$

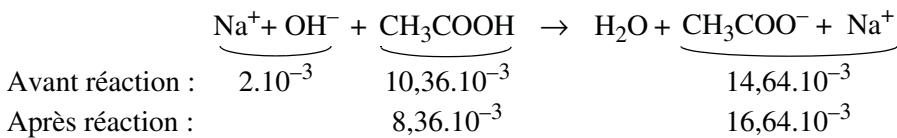
*Ajout de soude dans 500 mL de tampon.*

Les quantités de matière d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium présentes dans les 500 mL de tampon sont respectivement :

$$m_1/M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,6218/60 = 10,36.10^{-3} \text{ mol de CH}_3\text{COOH}$$

$$m_2/M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1,2/82 = 14,64.10^{-3} \text{ mol de CH}_3\text{COONa}$$

La soude réagit sur l'acide éthanoïque selon :



Le pH, après l'ajout de soude, vaut :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{p}K_A + \log \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 4,75 + \log \frac{16,64 \cdot 10^{-3}}{8,36 \cdot 10^{-3}}$$

$$\boxed{\text{pH} = 5,05}$$

Variation de pH due à l'ajout de soude :  $\boxed{\Delta \text{pH} = 5,05 - 4,9 = 0,15 \text{ unité pH}}$

*Ajout de soude dans 500 mL d'eau.*

Le pH de la solution après ajout de  $2,10^{-3}$  mol de soude à 500 mL d'eau vaut :

$$\text{pH} = 14 + \log (2,10^{-3}/0,5) = 11,6$$

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 :

$$\boxed{\Delta \text{pH} = 11,6 - 7 = 4,6 \text{ unités pH}}$$

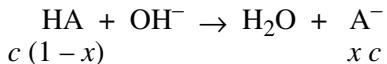
La différence entre les variations de pH lors d'ajouts de soude identiques, soit au tampon, soit à l'eau, illustre l'effet tampon.

### 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  $\text{A}^-$  :



Le pH de la solution est donné par l'équation d'Henderson-Hasselbalch, où figure le  $\text{p}K_A$  du couple HA/A<sup>-</sup> (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 :  $dc_{\text{OH}^-}$ . Sachant que :  $x = c_{\text{OH}^-}/c$  :

$$dx = dc_{\text{OH}^-}/c$$

De cet ajout supplémentaire résulte la variation de pH :

$$\begin{aligned} d\text{pH} &= \frac{1}{2,3} \ln \frac{x}{1-x} = \frac{1}{2,3} \left[ \frac{1}{x} + \frac{1}{1-x} \right] dx = \frac{dx}{2,3 x (1-x)} = \frac{dc_{\text{OH}^-}}{2,3 c x (1-x)} \\ \boxed{\beta = \frac{dc_{\text{OH}^-}}{d\text{pH}} = 2,3 c x (1-x)}} \end{aligned}$$

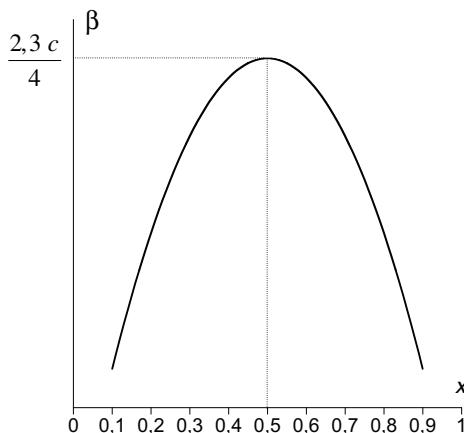
On constate que  $\beta$  est proportionnel à la concentration  $c$  du tampon. De plus,  $\beta = f(x)$  est une fonction du second degré de  $x$ , qui sera donc représentée par une parabole.

$$\frac{d\beta}{dx} = 2,3 c (1-2x)$$

$x$	0,1	0,5	0,9
$\frac{d\beta}{dx}$	+	0	-
$\beta$			

Le maximum du pouvoir tampon correspond à  $x = 1/2$ , c'est-à-dire quand  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ . La valeur maximale de  $\beta$  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 :  $\text{HCOO}/\text{HCOO}^-$ ;  $pK_A = 3,75$ .

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  $\Rightarrow 1,476/40 = 0,037 \text{ mol}$

$$x = \frac{0,037}{0,05} = 0,74$$

$$\text{pH} = 3,75 + \log \frac{0,74}{1-0,74} = 4,2$$

$T_2$  : couple :  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;  $pK_A = 4,75$ .

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  $\Rightarrow 0,704/40 = 0,0176 \text{ mol}$

$$x = \frac{0,0176}{0,08} = 0,22$$

$$\text{pH} = 4,75 + \log \frac{0,22}{1-0,22} = 4,2$$

Pouvoirs tampons de  $T_1$  et  $T_2$  :

$$\beta_{T_1} = 2,3 c x (1-x) = 2,3 \times 5 \cdot 10^{-2} \times 0,74 \times (1-0,74)$$

$$\boxed{\beta_{T_1} = 0,022 \text{ mol.L}^{-1} (\text{unité pH})^{-1}}$$

$$\beta_{T_2} = 2,3 c x (1-x) = 2,3 \times 8 \cdot 10^{-2} \times 0,22 \times (1-0,22)$$

$$\boxed{\beta_{T_2} = 0,032 \text{ mol.L}^{-1} (\text{unité pH})^{-1}}$$

$T_2$  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  $\text{CN}^-$  une base faible. Il peut donc y avoir réaction entre eux. De plus :  $\Delta pK_A = 9,2 - 3,2 = 6$  ; cette valeur est supérieure à 4. La réaction (1) est quantitative (*cf.* § 7.4) :

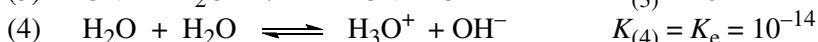
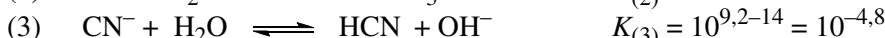


Sachant que :  $pK_A(\text{HF}/\text{F}^-) = pK_{A1} = 3,2$  et  $pK_A(\text{HCN}/\text{CN}^-) = pK_{A2} = 9,2$ , la constante d'équilibre vaut (relation 7.7) :

$$K_{(1)} = 10^{pK_{A2}-pK_{A1}} = 10^{\Delta pK_A}$$

$$\boxed{K_{(1)} = 10^6}$$

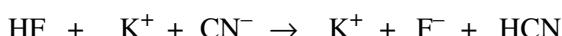
**b)** Les autres équilibres en solution sont indiqués ci-dessous, avec leur constante d'équilibre :



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<sup>-1</sup> (soit  $2,2 \cdot 10^{-3}$  mol), à 1 L de KCN à  $4 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> (soit  $4 \cdot 10^{-3}$  mol) n'induit qu'une variation de volume négligeable (0,22 %). Le volume total reste  $\approx 1$  L.

*Quantités de matière des espèces :*



Avant réaction :  $2,2 \cdot 10^{-3}$        $4 \cdot 10^{-3}$

Après réaction :                   $1,8 \cdot 10^{-3}$        $2,2 \cdot 10^{-3}$        $2,2 \cdot 10^{-3}$

*Concentrations des espèces en solution :*

$$[\text{CN}^-] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{K}^+] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{F}^-] = [\text{HCN}] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

**c)** Après le mélange, la solution contient un acide faible : HCN, et sa base conjuguée : CN<sup>-</sup>. C'est une solution tampon. Son pH vaut :

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 9,2 + \log \frac{1,8 \cdot 10^{-3}}{2,2 \cdot 10^{-3}}$$

$$\boxed{\text{pH} = 9,1}$$

### 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.

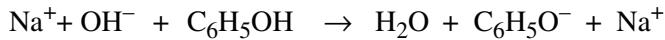
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log c = \frac{9,9}{2} - \frac{1}{2} \log 0,1 \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} \approx 5,5}$$

### b) Ajout de $2,8 \cdot 10^{-2}$ 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 mol.L<sup>-1</sup>, il y a 5.10<sup>-2</sup> mol de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH. Les quantités de matière sont :



Avant réaction : 2,8.10<sup>-2</sup> 5.10<sup>-2</sup>

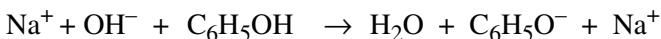
Après réaction : 0 2,2.10<sup>-2</sup> 2,8.10<sup>-2</sup>

La présence simultanée de l'acide C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH et de sa base conjuguée C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> confère à la solution la propriété d'un tampon.

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = \text{p}K_A + \log \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-}}{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}} = 9,9 + \log \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{2,2 \cdot 10^{-2}} \quad [\text{pH} = 10]$$

**c) Ajout de 5.10<sup>-2</sup> mol de soude à 500 mL de la solution S.**

L'ajout de 5.10<sup>-2</sup> mol de soude correspond à la neutralisation exacte :



Avant réaction : 5.10<sup>-2</sup> 5.10<sup>-2</sup>

Après réaction : 0 0 5.10<sup>-2</sup>

La solution contient la base faible C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> à la concentration :

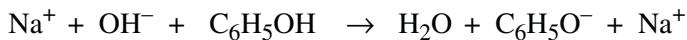
$$c = 5 \cdot 10^{-2} / 0,5 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

pK<sub>A</sub> – log c = 9,9 – log 10<sup>-1</sup> = 10,9 (< 12) ⇒ base faiblement protonée.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \log c = 7 + \frac{9,9}{2} + \frac{1}{2} \log 0,1 \quad \text{soit : } [\text{pH} \approx 11,5]$$

**d) Ajout de 0,1 mol de soude à 500 mL de la solution S.**

La soude est maintenant en excès :



Avant réaction : 10<sup>-1</sup> 5.10<sup>-2</sup>

Après réaction : 5.10<sup>-2</sup> 0 5.10<sup>-2</sup>

La solution contient simultanément une base forte et une base faible, en concentrations égales. La base forte impose le pH.

$$[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-2} / 0,5 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log 0,1 \quad [\text{pH} = 13]$$

e) La quantité de matière initiale de phénol est  $n_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  mol. Soit  $x$  tel que :

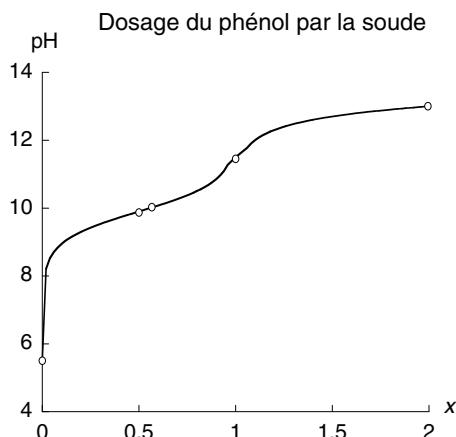
$$x = \frac{n_{\text{NaOH ajoutée}}}{n_0}$$

Récapitulatif des résultats.

$n_{\text{NaOH ajoutée}}$ (mol)	$x$	pH
0	0	5,5
	0,5	9,9
$2,8 \cdot 10^{-2}$	0,56	10
$5 \cdot 10^{-2}$	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 courbe de titrage :



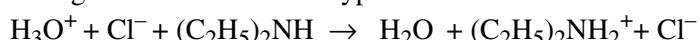
Remarque. Le faible saut de pH à l'équivalence est dû au caractère acide très faible du phénol ( $\text{p}K_A = 9,9$ ).

### 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 :



Le virage de l'indicateur se produit à l'équivalence : acide titrant et base titrée sont dans les proportions stoechiométriques, 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* :  $v_a = 10 \text{ cm}^3$ ;  $c_a = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $v_b = 20 \text{ cm}^3$

$$c_b = \frac{10 \times 0,5}{20} \quad [c_b = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}]$$

**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 :

$$\text{p}K_A - 1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_A + 1$$

Il en résulte qu'un indicateur coloré utilisé pour indiquer le point équivalent dans un dosage acide-base doit posséder une valeur de  $\text{p}K_A$  la plus proche possible de la valeur du pH à l'équivalence (*cf. tableau 7.3*).

Pour le rouge de méthyle ( $\text{p}K_A = 5$ ) :

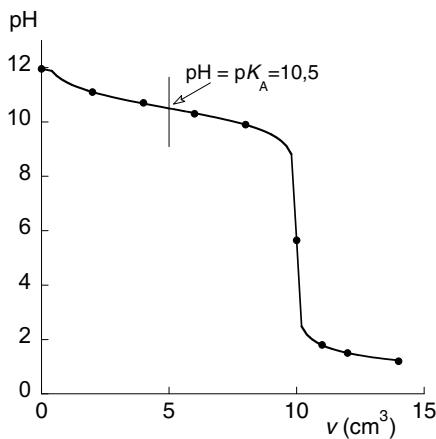
$$\frac{[\text{In}]}{[\text{InH}]} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_A} = 10^{\text{pH}-5}$$

Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous.

$v (\text{cm}^3)$	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  $5 \text{ cm}^3$  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  $\text{cm}^3$ )

- 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.

- 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  $20 \text{ cm}^3$ ,  $f = 20/30 = 2/3$ .

$\text{p}K_A + \log c_b \times f = 10,5 + \log [0,25 \times (2/3)] = 9,7 (> 2) \Rightarrow$  acide faiblement dissocié.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_A - \frac{1}{2}\log (c_b \times f) = \frac{10,5}{2} - \frac{1}{2}\log (0,25 \times \frac{2}{3}) \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 5,64}$$

(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.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_b \times f \times (x - 1) = 0,25 \times \frac{20}{20+v} \times (x - 1) \quad (\text{avec } v \text{ en } \text{cm}^3)$$

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

## 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 :  $\text{NH}_3$  = ammine,  $\text{H}_2\text{O}$  = aqua,  $\text{CO}$  = carbonyle, etc. Quant aux ligands anioniques, ils se reconnaissent par le fait que leur nom se termine par « o » :  $\text{OH}^-$  = hydroxo,  $\text{F}^-$  = 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) ;

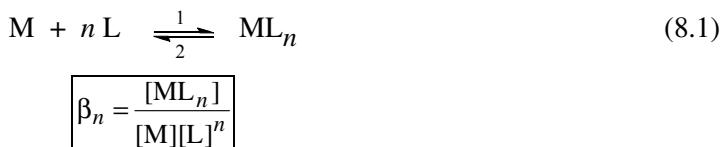
## Chapitre 8 · Complexation. Solubilité des composés ioniques

- 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**  $\beta_n$  (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 :



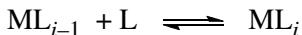
La **constante de dissociation globale**  $K_d$  est la constante de l'équilibre de dissociation (processus aller : sens 2, processus retour : sens 1, de l'équilibre 8.1) ;  $K_d$  est l'inverse de  $\beta_n$ . Elle est généralement donnée sous la forme  $pK_d$ , dont la valeur est d'autant plus grande que le complexe est stable :

$$K_d = \frac{1}{\beta_n} = \frac{[\text{M}][\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]} \quad (8.2)$$

$$\boxed{pK_d = -\log_{10} K_d = \log_{10} \beta_n} \quad (8.3)$$

$\beta_n$ ,  $K_d$  et  $pK_d$  dépendent de la température et de la force ionique  $I$ .

La réaction-bilan 8.1 est la somme des n étapes de complexation successives :



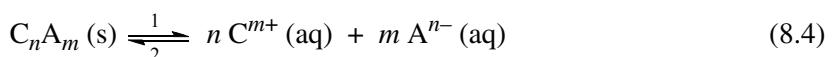
Chacune de ces réactions possède une constante  $K_{fi}$ , appelée **constante de formation**, ou **constante de stabilité**, de  $\text{ML}_i$ . L'inverse de  $K_{fi}$  est la constante de dissociation  $K_{di}$ , et :

$$pK_d = \sum_{i=1}^n pK_{di}$$

## 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 ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ou massique ( $\text{g.L}^{-1}$ ). Les concentrations ioniques en découlent :

$$[\text{C}^{m+}] = n \times s \quad [\text{A}^{n-}] = m \times s \quad (8.5)$$

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  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans l'eau à 25 °C vaut  $8,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , alors que celle du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  vaut  $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . La substitution de l'ion  $\text{K}^+$  ( $Z = 19$ ) par  $\text{Ca}^{2+}$  ( $Z = 20$ ), réduit la solubilité du carbonate d'un facteur supérieur à  $10^5$  !

#### ● Composés peu solubles. Produit de solubilité

Tel  $\text{CaCO}_3$  dans l'exemple 8.1, il existe un certain nombre de sels très peu solubles dans l'eau. Les plus insolubles constituent les minéraux 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 :

$$K_s = [\text{C}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}]^m \quad (8.6)$$

$K_s$  dépend de la température et de la force ionique  $I$ .  $K_s$  est souvent formulé sous forme de  $\text{p}K_s$  :

$$\text{p}K_s = -\log_{10} K_s \quad K_s = 10^{-\text{p}K_s}$$

Plus le composé est « insoluble », plus  $K_s$  est faible, plus la valeur de  $\text{p}K_s$  est élevée.

#### ● Relation entre produit de solubilité et solubilité

En remplaçant  $[\text{C}^{m+}]$  et  $[\text{A}^{n-}]$  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 :

$$K_s = n^n \times m^m \times s^{n+m} \quad s = \left( \frac{K_s}{n^n m^m} \right)^{1/(n+m)} \quad \text{ou} \quad s = \left( 10^{-\text{p}K_s} \right)^{1/(n+m)} \quad (8.7)$$

Lorsque l'ion  $\text{A}^{n-}$  est la base d'un couple  $\text{HA}^{(n-1)-}/\text{A}^{n-}$  de constante d'acidité  $K_A$ , le calcul de la solubilité dans l'eau doit tenir compte de la réaction de protonation de  $\text{A}^{n-}$  quand elle n'est pas

négligeable ( $pK_A - \log c_{A^-} > 12$ ). La formule ci-dessus n'est alors plus valable. Ce cas est, par exemple, celui de  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  dans l'exercice 8.3.

### **Exemple 8.2**

Le  $pK_s$  du sulfate d'argent  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  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  $m = 1$  ;  $[\text{Ag}^+] = 2s$  ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = s$ .

Donc :  $K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = 4s^3$ . 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  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , etc. (hydroxydes des éléments du groupe 1),  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  et  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Les hydroxydes  $\text{C}(\text{OH})_m$  comportent comme anion  $\text{OH}^-$ , base forte de Brønsted, impliquée 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  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ), 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  $\text{OH}^-$  (hydroxo). Quand le complexe est neutre, il précipite. Mais en concentrant davantage les ions  $\text{OH}^-$ , on favorise dans certains cas la substitution des molécules d'eau d'hydratation du cation métallique par les ligands  $\text{OH}^-$ ; il se forme des complexes anioniques solubles (par exemple, le zincate  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ).

# 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 hexacyanoferate(II) ; hexacarbonylechrome(0) ; ion tétra-aquadichlorochrome(III) ; nitrate de nona-aqualanthane(III) ; chlorure de penta-amminenitrosylefer(III) ; chlorure de tétra-amminedichlorocobalt(III).

b) Donner les noms des complexes suivants :

$[Zn(OH)_4]^{2-}$  ;  $[PtCl(NH_3)_5]^{3+}$  ;  $K_2[Ti(CO)_6]$  ;  $[Cu(en)_2(OH_2)_2]^{2+}$  ;  $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$  ;  $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ .

## 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 :  $pK_d[Ag(CN)_2]^- = 21,1$ .

## 8.3\*\* Relation solubilité-produit de solubilité

Compléter le tableau suivant :

	BaSO <sub>4</sub>	AgIO <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>
$pK_s$	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<sub>4</sub><sup>3-</sup> est à prendre en compte, sachant que :

$$pK_{A1}(H_3AsO_4/H_2AsO_4^-) = 2,2 ; pK_{A2}(H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}) = 6,95 ;$$

$$pK_{A3}(HAsO_4^{2-}/AsO_4^{3-}) = 11,5$$

## 8.4\* Solubilité en présence d'un sel soluble

Le produit de solubilité de l'iodate de plomb (II) Pb(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est tel que  $pK_s = 12,58$  à force ionique nulle ( $I = 0$ ), et  $pK_s = 11,9$  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 $^{-1}$ .

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  $\text{g.L}^{-1}$ , 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  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est un sel peu soluble. Calculer sa solubilité :

- a) dans l'eau pure,
- b) en milieu tamponné de  $\text{pH} = 5$ .

Données :  $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,95$ .

La première acidité de l'acide chromique  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  peut être considérée comme forte ; pour la seconde :  $pK_A(\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 6,5$ .

### 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 :  $pK_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) \approx 1,7$ .

### 8.8\*\*\* Complexer pour dissoudre

100 mL d'eau contiennent en suspension 1,66 g de chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , insoluble. Pour dissoudre ce précipité, il est envisagé de complexer les ions  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  :  $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,3$  ;  $pK_d[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 7,4$  ;  $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,37$ .

### 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  $\text{Ga(OH)}_3$  ?

Donnée : dans les conditions de l'expérience,  $pK_s(\text{Ga(OH)}_3) = 35,7$ .

# DU MAL À DÉMARRER ?

- 8.1** Revoir la nomenclature des complexes.
- 8.2** Faire le bilan des quantités de matière de chacun des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{CN}^-$ .
- 8.3** Pour les quatre premiers sels, individualiser la formule 8.7. Pour  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , montrer que  $\text{AsO}_4^{3-}$  est converti et dissous sous forme  $\text{HAsO}_4^{2-}$ .
- 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  $\text{SO}_4^{2-}$ , 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  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{NH}_3$ , 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  $\text{Ga}^{3+}$  et de  $\text{OH}^-$  en solution vérifient :  $[\text{Ga}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = K_s$ .

*Corrigés des exercices*

## 8.1\* Nomenclature des complexes

a)	Nom	Formule
	ion hexacyanoferate(II)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
	hexacarbonylechrome(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-amminenitrosylefer(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)	

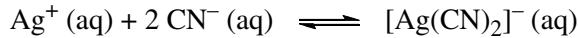
### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.1

- 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  $\text{CN}^-$ , à ajouter à 1 L de solution, pour complexer la quasi-totalité des ions  $\text{Ag}^+$  présents (et donc pour les masquer). Cette inconnue sera symbolisée par :  $[\text{CN}^-]_{\text{aj}}$ .

En présence de KCN, la complexation des ions  $\text{Ag}^+$  s'écrit :



La constante de stabilité  $\beta_2$  de  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  se déduit de la relation 8.3 :  $\beta_2 = 10^{pK_d}$ .

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 :

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad [\text{Ag}^+] &= [\text{Ag}^+]_{\text{lib}} + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-^{\text{a}} \quad \text{soit : } 5 \cdot 10^{-3} = 10^{-20} + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \\ \text{donc : } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- &\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{(ii)} \quad [\text{CN}^-]_{\text{aj}} = [\text{CN}^-]_{\text{lib}} + 2 [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = [\text{CN}^-]_{\text{lib}} + 2 \times 5 \cdot 10^{-3}$$

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  $\text{CN}^-$ .

Ensuite, on détermine  $[\text{CN}^-]_{\text{lib}}$  grâce à l'expression de la constante  $\beta_2$  :

$$\begin{aligned} \beta_2 &= \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+]_{\text{lib}} [\text{CN}^-]_{\text{lib}}^2} \\ [\text{CN}^-]_{\text{lib}} &= \left( \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+]_{\text{lib}} \times \beta_2} \right)^{1/2} = \left( \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+]_{\text{lib}} \times 10^{pK_d}} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

<sup>a</sup> 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 :

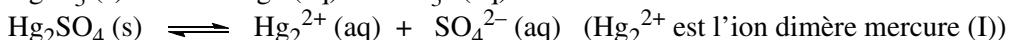
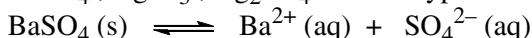
$$[\text{CN}^-]_{\text{aj}} = 2 \cdot 10^{-2} + 2 \times 5 \cdot 10^{-3} \Rightarrow [\text{CN}^-]_{\text{aj}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.2

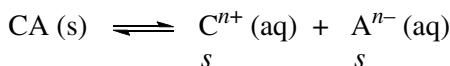
- La méthode de résolution qui s'appuie en premier lieu sur l'écriture de la conservation de la matière.
- Pour masquer un ion en le complexant, il est préférable de l'engager dans un complexe de grande stabilité ( $pK_d$  élevé).

### 8.3\*\* Relation solubilité-produit de solubilité

► BaSO<sub>4</sub> ; AgIO<sub>3</sub> ; Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : sels de type 1:1



Les trois équilibres sont symbolisés par :



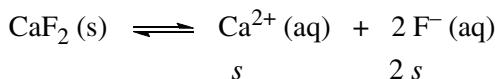
$$K_s = [\text{C}^{n+}] \times [\text{A}^{n-}]$$

$$K_s = s^2 \quad s = (K_s)^{1/2}$$

$$\text{Or : } pK_s = -\log K_s \Rightarrow \boxed{pK_s = -2 \log s} \quad \text{ou} \quad \boxed{s = 10^{-pK_s/2}}$$

Les résultats numériques sont portés dans le tableau en fin d'exercice.

► CaF<sub>2</sub> : sel de type 1:2



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 = s \times (2s)^2$$

$$K_s = 4s^3 \Rightarrow \boxed{pK_s = -\log 4s^3}$$

Le résultat numérique est porté dans le tableau en fin d'exercice.

## Chapitre 8 • Complexation. Solubilité des composés ioniques

►  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  : 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  $\text{AsO}_4^{3-}$  était négligeable ; on évalue ainsi la concentration  $[\text{AsO}_4^{3-}]$  qui résulterait de la dissolution de  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ . 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  $\text{AsO}_4^{3-}$  n'est pas un phénomène négligeable.

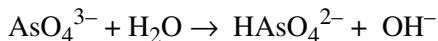
Sachant que le  $\text{p}K_A$  de la troisième acidité de l'acide arsénieux est :

$\text{p}K_{A3}(\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_4^{3-}) = 11,5$ , 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  $\text{AsO}_4^{3-}$  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  $\text{HAsO}_4^{2-}$  en  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  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  $\text{AsO}_4^{3-}$ , 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  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ?

$$[\text{OH}^-] = s = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 9,2$$

Sachant que :  $\text{p}K_{\text{A}2}(\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}) = 6,95$  :

$$\frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]} = 10^{\text{p}K_{\text{A}2} - \text{pH}} = 10^{6,95 - 9,2} = 5,6 \cdot 10^{-3}$$

$\text{HAsO}_4^{2-}$  est bien l'espèce majoritaire, sa protonation peut être négligée. Parmi les données, les deux premiers  $\text{p}K_A$  de l'acide  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ne sont pas nécessaires à la résolution de l'exercice.

*Récapitulatif de l'ensemble des résultats.*

	$\text{BaSO}_4$	$\text{AgIO}_3$	$\text{CaF}_2$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4$	$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$
$\text{p}K_s$	9,97	7,51	10,00	6,13	19,95
Solubilité dans l'eau ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$8,61 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$

### 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.

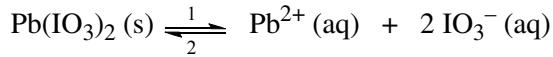
### 8.4\* Solubilité en présence d'un sel soluble

*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.



$$K_s = 4 s^3 \quad \Rightarrow \quad s = \left( \frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = \left( \frac{10^{-\text{p}K_s}}{4} \right)^{1/3}$$

Application numérique :  $\text{p}K_s = 12,58 \quad \Rightarrow \quad s \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

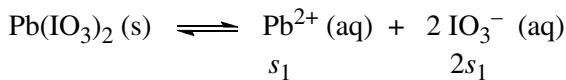
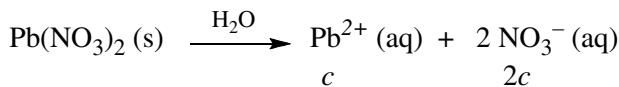
b) Solubilité en présence de  $\text{NaNO}_3$  à  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

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  $\text{p}K_s$ .

Application numérique :  $\text{p}K_s = 11,9 \quad \Rightarrow \quad s' \approx 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

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 :  $\text{Pb}^{2+}$



Donc :

<i>ions</i>	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{IO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$
<i>concentrations</i>	$c + s_1$	$2s_1$	$2c$

L'effet d'ion commun fait rétrograder la solubilité, par conséquent :  $s_1 < s'$ , soit  $s_1 < 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Or,  $c = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ; donc  $s_1 \ll c$ , et :  $c + s_1 \approx c$ .

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = c \times (2s_1)^2 = 4c \times s_1^2$$

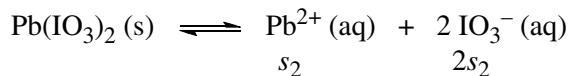
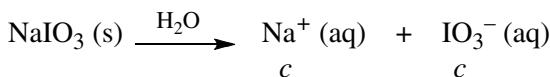
$$s_1 = \left( \frac{K_s}{4c} \right)^{1/2} = \left( \frac{10^{-\text{p}K_s}}{4c} \right)^{1/2}$$

Application numérique :  $pK_s = 11,9$  ;  $c = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$s_1 = \left( \frac{10^{-11,9}}{4 \times 3,5 \cdot 10^{-2}} \right)^{1/2} \quad \text{soit : } s_1 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

La solubilité a été divisée par le facteur :  $s'/s_1 \approx 23$ .

d) Effet dû à l'ion commun aux deux sels :  $\text{IO}_3^-$



Donc :

<i>ions</i>	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{IO}_3^-$	$\text{Na}^+$
<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 :  $pK_s = 11,9$  ;  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$s_2 = \frac{10^{-11,9}}{(0,1)^2} \quad \text{soit : } s_2 = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

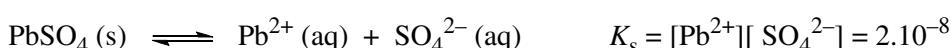
La solubilité a été divisée par le facteur :  $s'/s_2 \approx 5 \cdot 10^5$ . L'effet d'ion commun est beaucoup plus marqué qu'en  $c$ , car l'ion  $\text{IO}_3^-$  intervient au carré dans  $K_s$ .

#### 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  $\text{PbSO}_4$ ,  $K_s = s^2$  et  $s = (K_s)^{1/2}$

$$s = (2 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$M(\text{PbSO}_4) = 303,2 \text{ g.mol}^{-1} \quad \text{d'où : } s = 1,41 \cdot 10^{-4} \times 303,2 \quad \Rightarrow \quad s = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$$

L'ajout de sulfate de sodium solide, qui se dissout selon :



provoque la précipitation de  $\text{PbSO}_4$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en solution :  $[\text{SO}_4^{2-}] = c + s' \approx c$

$$K_s = c \times s' \quad \Rightarrow \quad c = \frac{K_s}{s'} = \frac{2 \cdot 10^{-8}}{0,02 \times 1,41 \cdot 10^{-4}} = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

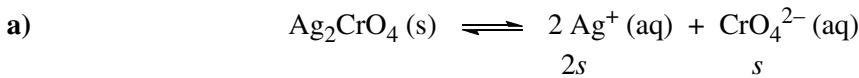
Sachant que  $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ g.mol}^{-1}$ , la masse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à ajouter par litre d'effluent est :

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 7,1 \cdot 10^{-3} \times 142 \quad \text{soit : } m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ g.L}^{-1}$$

### 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



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 4 s^3 \Rightarrow s = \left( \frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = \left( \frac{10^{-\text{p}K_s}}{4} \right)^{1/3}$$

*Application numérique :  $\text{p}K_s = 11,95$  ;  $\text{p}K_A(\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 6,5$*

$$\Rightarrow s \approx 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Les ions  $\text{CrO}_4^{2-}$  dissous à la concentration  $s$  ne se protonent que faiblement, car :

$\text{p}K_A - \log s = 6,5 - \log 6,6 \cdot 10^{-5} = 10,7 (< 12)$ . 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  $\text{CrO}_4^{2-}$  sont majoritairement protonés sous forme de  $\text{HCrO}_4^-$ . On a les deux relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} s' = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] \\ \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A} \end{array} \right.$$

On en déduit :

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = s' \times \frac{10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}$$

$$\text{Or : } K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow K_s = 4s'^3 \times \frac{10^{pH - pK_A}}{1 + 10^{pH - pK_A}}$$

$$s' = \left( \frac{K_s}{4} \times \frac{1+10^{pH-pK_A}}{10^{pH-pK_A}} \right)^{1/3} = \left( \frac{10^{-pK_s}}{4} \times \frac{1+10^{pH-pK_A}}{10^{pH-pK_A}} \right)^{1/3}$$

Application numérique :  $pK_s = 11,95$  ;  $pK_A(\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 6,5$  ;  $\text{pH} = 5$

$$s' = \left( \frac{10^{-11,95}}{4} \times \frac{1 + 10^{5-6,5}}{10^{5-6,5}} \right)^{1/3}$$

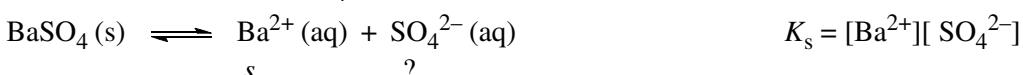
soit :  $s' = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

#### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.6

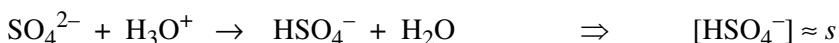
- Quand l'anion du sel peu soluble est une base faible, comme l'ion chromate dans cet exercice ( $pK_A = 6,5$ ), tamponner le milieu à une valeur de pH inférieure au  $pK_A$  force la protonation de l'anion et augmente la solubilité du sel.

#### **8.7\* Solubilité en milieu acidifié**

### Équilibre de solubilité de $\text{BaSO}_4$ :



Dans HCl à 2,5 mol.L<sup>-1</sup>, la protonation de l'ion sulfate, dont le pK<sub>A</sub> dans ce milieu vaut ≈ 1,7, est quantitative :



Sachant que :  $K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$ ,

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_A \times [\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{p}K_A} \times s}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{et} \quad K_s = \frac{10^{-\text{p}K_A} \times s^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

*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 :

$$K_s = \frac{10^{-1,7} \times (3,54 \cdot 10^{-4})^2}{2,5} \quad \boxed{K_s = 10^{-9}}$$

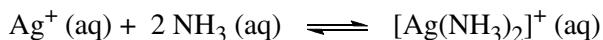
### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.7

- 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  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , 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  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  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  $\text{Ag}^+$  totale dissous est donc :  $[\text{Ag}^+] = 2s$ .

*Conservation de la matière.*

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = s$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{lib}} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 2s$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{\text{lib}} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$\begin{aligned} \text{Hypothèse : } [\text{Ag}^+]_{\text{lib}} &<< [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \Rightarrow [\text{Ag}^+] \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 2s \\ &\Rightarrow [\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{\text{lib}} + 2 \times 2s = [\text{NH}_3]_{\text{lib}} + 4s \end{aligned}$$

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  $K_d^2/K_s$  :

$$\frac{K_d^2}{K_s} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{lib}}^4}{4s^3} \Rightarrow [\text{NH}_3]_{\text{lib}} = \sqrt{2K_d} \left( \frac{s^3}{K_s} \right)^{1/4}$$

$$[\text{NH}_3] = \sqrt{2K_d} \left( \frac{s^3}{K_s} \right)^{1/4} + 4s$$

Application numérique :  $K_d = 10^{-7,4} \approx 4.10^{-8}$  ;  $K_s = 10^{-11,3} \approx 5.10^{-12}$  ;  $s = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{NH}_3] = \sqrt{2 \times 4.10^{-8}} \left( \frac{(5.10^{-2})^3}{5.10^{-12}} \right)^{1/4} + 4 \times 5.10^{-2} = 2.10^{-2} + 2.10^{-1} = 0,22 \text{ mol.L}^{-1}$$

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 %) :

$$m = \frac{0,374}{28} \times 100 \quad \text{soit : } [m = 1,336 \text{ g}]$$

Vérification de l'hypothèse.

$$[\text{Ag}^+]_{\text{lib}} = \left( \frac{K_s}{s} \right)^{1/2} = \left( \frac{5.10^{-12}}{5.10^{-2}} \right)^{1/2} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Or :  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 2s = 2 \times 5.10^{-2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{Ag}^+]_{\text{lib}}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 10^{-4}$  ; la quantité d'argent libre est bien négligeable devant celle qui est engagée dans le complexe.

pH de la solution. La solution contient  $[\text{NH}_3]_{\text{lib}} = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans les conditions expérimentales de l'exercice :  $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,37$ .

$\text{p}K_A - \log [\text{NH}_3]_{\text{lib}} = 9,37 - \log 2.10^{-2} = 11,07 (< 12)$  ; base faiblement protonée.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \log [\text{NH}_3]_{\text{lib}} = 7 + \frac{9,37}{2} + \frac{1}{2} \log 2.10^{-2} \quad \text{soit : } [\text{pH} = 10,84]$$

**Ce qu'il faut retenir de l'exercice 8.8**

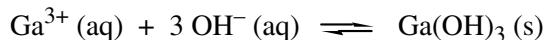
- La méthode de résolution qui s'appuie sur la conservation de la matière et l'expression des constantes d'équilibre.

**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  $\text{Ga}^{3+}$  et  $\text{OH}^-$  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* :  $\text{p}K_e = 14$  ;  $\text{p}K_s = 35,7$  ;  $[\text{Ga}^{3+}] = 2 \times 7,10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{3} \times 35,7 - \frac{1}{3} \log 1,4 \cdot 10^{-2} \quad \text{soit : } \boxed{\text{pH} = 2,7}$$

*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.

# OXYDORÉDUCTION

9

## 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 capturer 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 :

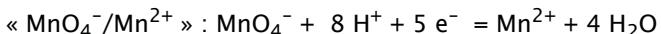


où  $n$  est le nombre d'électrons : (i) prélevés par Ox au réducteur d'un autre couple, ou à une électrode, pour se convertir en Red, ou (ii) cédés par Red à l'oxydant d'un autre couple, ou à une électrode, pour se transformer en Ox.

Un certain nombre de couples font intervenir, en solution aqueuse, les ions hydronium (écrits  $\text{H}^+$  par simplification) et les molécules d'eau. La demi-équation les caractérisant obéit alors à la formulation générale :



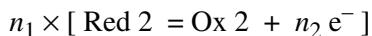
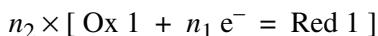
### Exemple 9.1



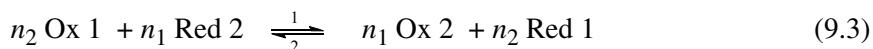
### ● Réactions d'oxydoréduction

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  $10^4$ . Sinon, il s'agit d'un équilibre (*cf.* équation 9.7).

### ● Nombre d'oxydation

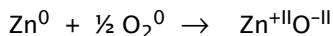
Le **nombre d'oxydation** (n. o.) (ou **degré d'oxydation**) d'un élément dans une combinaison représente la charge qui serait présente sur un atome de cet élément, si les électrons de chaque liaison à cet atome étaient attribués au plus électronégatif des atomes liés.

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.

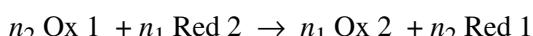
- *Fem et fem standard d'une pile*

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 ( $F = 96485 \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ).

Pour la réaction de pile suivante, considérée à 25 °C, et dont le quotient réactionnel est  $Q$  :



$$\mathcal{E} = -\Delta_r G / n F \quad \text{soit, en volts :} \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{0,059}{n} \log_{10} Q$$

$\mathcal{E}^0 = -\Delta_r G^0 / n F$  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 :  $H^+(aq)/H_2(g)$ .

$$E^0(\text{ESH}) = 0 \text{ V} \quad \text{ou} \quad E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

### • 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 :

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha \times a_{\text{H}^+}^\beta}{a_{\text{Red}}^\gamma} \quad (9.6.a)$$

soit :

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 - \frac{0,059 \times \beta}{n} \text{pH} + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\gamma} \quad (9.6.b)$$

$E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0$  est le potentiel standard du couple Ox/Red considéré (à pH = 0),

$E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 - \frac{0,059 \times \beta}{n} \text{pH}$  est son **potentiel standard apparent**, dont la valeur dépend du pH du milieu.

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 :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (9.6.c)$$

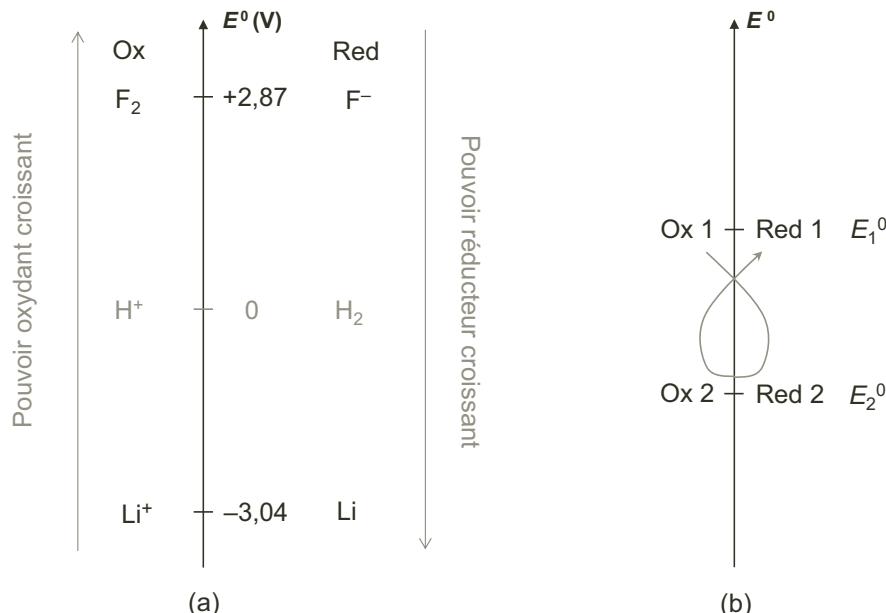
Dans les formules ci-dessus les potentiels sont en volts.

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.



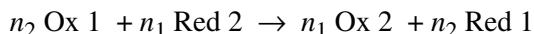
**Figure 9.1**

(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  $\mathcal{S}^0$  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.

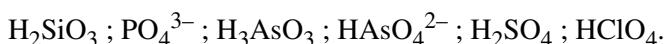
L'électrode de référence est constituée pour conserver un potentiel constant dans le milieu étudié. La plus utilisée est l'**électrode au calomel saturée (ECS)** dont la description est donnée dans l'exercice 8.5 p. 225 du livre CG/CS.

La **pH-métrie** est une technique potentiométrique où l'électrode indicatrice est une électrode de verre sensible aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 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 :  $\text{ClO}_4^-$  ;  $\text{ClO}_3^-$  ;  $\text{ClO}_2^-$  ;  $\text{ClO}^-$  ;  $\text{Cl}_2$  ;  $\text{Cl}^-$ . Écrire la demi-équation caractéristique du couple  $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$  en milieu acide et en milieu basique.
- c) Même question pour  $\text{H}_5\text{IO}_6$  ;  $\text{HIO}_3$  ;  $\text{HOI}$  ;  $\text{I}_2$  ;  $\text{I}^-$  ;  $\text{ICl}_3$  ;  $\text{ICl}_2^-$ . Écrire les demi-équations caractéristiques des couples  $\text{H}_5\text{IO}_6/\text{IO}_3^-$  ;  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$  ;  $\text{HOI}/\text{I}^-$ , 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.

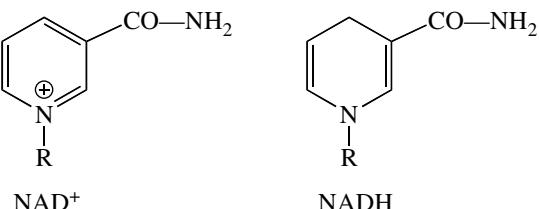
*Donnée.* Couples mis en jeu :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{CO}_2(\text{g})$ .

- b) L'acide nitrique dilué réagit sur le sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ . Il se dégage du monoxyde d'azote NO et il précipite du soufre solide. Écrire la réaction.

*Donnée.* Couples mis en jeu :  $\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})$  ;  $\text{S}(\text{s})/\text{H}_2\text{S}$ .

- c) Le nicotinamide dinucléotide NADH est oxydé par le dioxygène en  $\text{NAD}^+$  ; il se forme  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Écrire la réaction.

*Donnée.* Couples mis en jeu :  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$  ;  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2$ .



## 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  $\text{Cr(OH)}_3(\text{s})$  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 ( $\text{HCrO}_4^-$ ) en ions  $\text{Cr}^{3+}$  par les ions hydrogénosulfite en milieu acide. Détaillez les demi-équations redox. Puis formuler la réaction de précipitation de  $\text{Cr(OH)}_3$ .

## 9.4\*\* Réactions redox par voie sèche et métallurgie

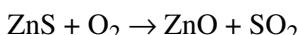
La première fonction de la métallurgie est d'extraire les métaux de leurs minerais (sulfures, oxydes, etc.) et de les faire passer d'une forme oxydée stable à la forme réduite « métal libre ». Les réactions redox mises en jeu se déroulent à haute température et par voie sèche. Pour plusieurs métaux de transition comme le fer ou le zinc, les sulfures sont oxydés par  $\text{O}_2$  (grillage) et/ou les oxydes sont réduits, le plus souvent, par CO ou C.

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.

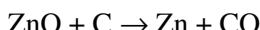
Pour cette raison, équilibrer, parmi les réactions suivantes, celles qui ne le sont pas ; puis, préciser pour toutes les réactions le processus d'oxydation et celui de réduction.

**a) Production du zinc par voie thermique.**

(i) Grillage (oxydation) de la blende ZnS à plus de 1000 °C :

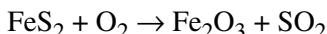


(ii) Réduction de ZnO par le carbone entre 1300 et 1500 °C :

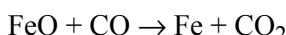
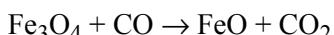
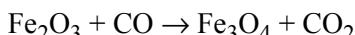


**b) Production du fer dans un haut-fourneau (où il s'allie à C pour donner la fonte).**

(i) Grillage (oxydation) de la pyrite FeS<sub>2</sub> où le soufre est sous forme du dimère S<sub>2</sub><sup>2-</sup> :



(ii) Réactions successives de réduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observées aux températures croissant de ≈ 600 à ≈ 1000 °C en descendant dans le haut-fourneau :



La magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sera considérée comme (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO).

## 9.5\*\* Degrés d'oxydation du fer et des métaux de la série 3d

L'ion tétraoxoferrate(VI) [FeO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> est couramment appelé ion ferrate et écrit FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, similaire en cela à l'ion chromate CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. C'est un oxydant puissant {E<sup>0</sup>(FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>3+</sup>) = 2,2 V}.

a) Écrire la demi-équation caractéristique du couple FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>3+</sup>.

b) Le fer est un métal de transition de la série 3d (c'est-à-dire un métal de la 4<sup>e</sup> période à la sous-couche 3d incomplète). Le degré d'oxydation +VI qu'il adopte dans FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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  $\text{SO}_2$  qui est un réducteur,  $\text{SeO}_2$  est un oxydant doux, qui peut oxyder les ions  $\text{Cr}^{2+}$  en ions  $\text{Cr}^{3+}$ . Formuler l'équation d'oxydoréduction correspondante, sachant que 7,69 mL d'une solution de  $\text{SeO}_2$  à 0,04 mol. $\text{L}^{-1}$  réagit exactement avec 12,3 mL d'une solution de sulfate de chrome (II) à 0,1 mol. $\text{L}^{-1}$ .

### 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. $\text{L}^{-1}$ .

- a) Calculer la DCO d'une eau qui contient 0,05 mol. $\text{L}^{-1}$  d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
- b) 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  très concentré (**mélange sulfochromique**). La diminution  $\Delta c$  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  $\Delta c$  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  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  est très différent de ses homologues l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et l'acide sélénique  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . En phase solide, il présente des molécules octaédriques  $\text{Te(OH)}_6$ . 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  $\text{TeO}_2$ .

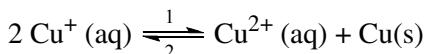
- a) Quel est le degré d'oxydation de Te dans ce composé ? Comment interpréter l'existence des octaèdres  $\text{Te(OH)}_6$  ?
- b) Considérons le cas où  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  est préparé en oxydant  $\text{TeO}_2$  (s) par le permanganate de potassium à pH = 0. Écrire la réaction et en calculer la constante d'équilibre.
- c) L'oxydation de 1 kg de  $\text{TeO}_2$  (s) a fourni 125 g de  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ . Calculer le rendement de cette synthèse. Est-elle satisfaisante ?
- d) 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 °C. À cette température,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  est pyrolysé. La vapeur d'eau est

éliminée, et les nanoparticules de  $\text{TeO}_2$  (s) recueillies à la sortie du réacteur.<sup>1</sup> 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 :  $E^0(\text{H}_6\text{TeO}_6/\text{TeO}_2 \text{ (s)}) = 1,02 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ .  
 $M(\text{H}_6\text{TeO}_6) = 229,6 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{TeO}_2) = 159,6 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### 9.9\*\*\* Cu (0), Cu (I) et Cu (II) : acido-basicité, oxydoréduction, précipitation et complexation.

- a) La cuprite est l'oxyde de cuivre (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  (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  $\text{O}^{2-}$  est une dibase, puis formuler la réaction en supposant qu'elle conduit à la dissolution du cuivre sous forme  $\text{Cu}^+$  (aq) (écrire  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 ( $F \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ).

- c) Dans un flacon contenant un litre d'une solution de sulfate de cuivre (II) à la concentration  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , 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  $\text{Cu}^+$  en solution ?
- d) À la solution précédente, on ajoute du chlorure de sodium à la concentration de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Un précipité blanc de  $\text{CuCl}$  apparaît lentement. Montrer que cela était prévisible. Quand le système a atteint son état d'équilibre, quelles sont : la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution, et la masse de précipité obtenu ? (L'ajout de  $\text{NaCl}$  est supposé se faire sans variation de volume).
- e) Si l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  est dissous dans l'acide chlorhydrique à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ , il ne se forme pas d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution mais les ions solubles  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ ,  $[\text{CuCl}_4]^{3-}$ . Par ajout massif d'eau,  $\text{CuCl}$  (s) précipite. Interpréter qualitativement cette observation.
- f) La liqueur de Fehling est un réactif de la fonction aldéhyde :  $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ . Elle sert à identifier le glucose. Elle contient un complexe tartrique de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  en milieu alcalin ( $\text{NaOH}$ ). La réaction caractéristique est une oxydation du groupe aldéhyde en groupe carboxylate ( $\text{R}-\text{COO}^-$ ), avec précipitation de l'oxyde rouge  $\text{Cu}_2\text{O}$ . 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  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  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.

- a) Calculer le potentiel, à la température de  $25^\circ\text{C}$ , d'une lame de platine immergée dans la solution S. Ne pas tenir compte des coefficients d'activité.
- b) Le dioxygène est un oxydant. En solution aqueuse acide, la demi-équation est :



Les ions  $\text{H}^+$  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  $50 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de cuivre à  $8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- a) Quel est le potentiel de cette électrode à  $25^\circ\text{C}$  ?
- b) On ajoute  $0,05 \text{ mol}$  de  $\text{NH}_3$  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

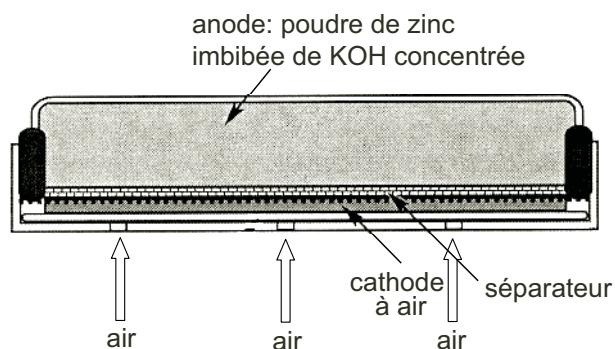
- a) Calculer le degré d'oxydation du vanadium dans les ions dioxovanadium  $\text{VO}_2^+$  et oxovanadium  $\text{VO}^{2+}$ .
- b) On constitue une pile dont les compartiments sont :
  - (1) une lame de platine immergée dans une solution acide ( $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) où  $[\text{VO}_2^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{VO}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; les anions sont des sulfates ;
  - (2) 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  $\text{fem}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

*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 :  $E^0(\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}) = -1,199 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,401 \text{ V}$ .

### 9.14\*\* Électrolyse en solution aqueuse et surtension

Une solution de chlorure de nickel (II) est électrolysiée à pH = 0 avec des électrodes de graphite. La différence de potentiel entre les deux électrodes est 1,8 V.

- Quelle est le signe de l'enthalpie libre d'une réaction d'électrolyse ?
- 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.
- 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 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  $\text{SeO}_2$  avec  $m$  électrons captés ;  $m$  est l’inconnue à déterminer.
- 9.7** Écrire l’oxydation de l’acide oxalique par  $\text{O}_2$ , 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 fem 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.

- En milieu acide, ajouter dans le membre de droite des molécules H<sub>2</sub>O permettant d'équilibrer les atomes d'oxygène du membre de gauche. Puis équilibrer les atomes d'hydrogène par des ions H<sup>+</sup> placés à gauche.
- En milieu basique, ce sont les ions OH<sup>-</sup> qui permettent d'équilibrer les atomes d'oxygène, puis les molécules H<sub>2</sub>O, les atomes d'hydrogène.
- Les charges doivent être équilibrées ; le contrôler en dernier lieu.

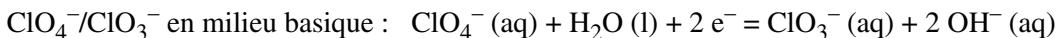
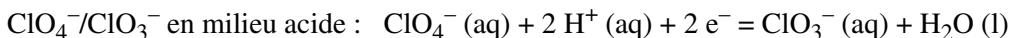
a)

H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
Si(+IV)	P(+V)	As(+III)	As(+V)	S(+VI)	Cl(+VII)

b)

ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ClO <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>
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).

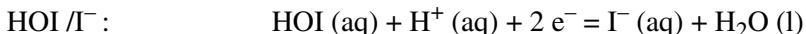
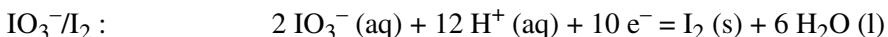
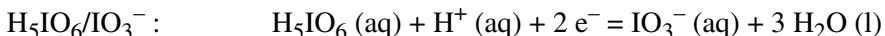


c)

H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>	HIO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HOI <sup>-</sup>	I <sub>2</sub>	I <sup>-</sup>	ICl <sub>3</sub>	ICl <sub>2</sub> <sup>-</sup>
I(+VII)	I(+V)	I(+I)	I(0)	I(-I)	I(+III) Cl(-I)	I(+I) Cl(-I)

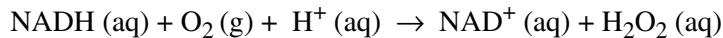
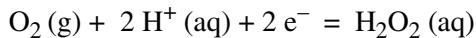
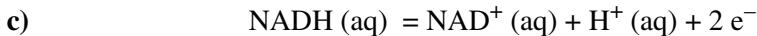
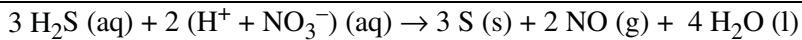
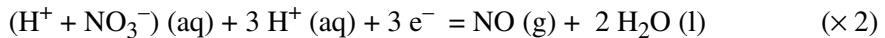
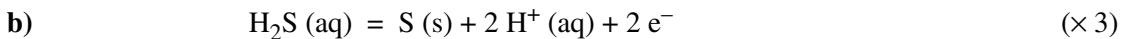
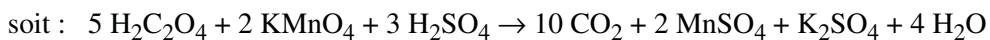
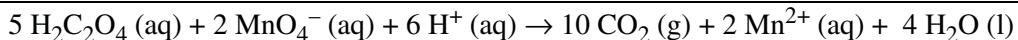
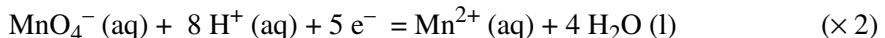
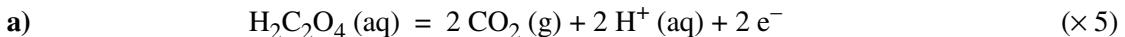
Pour les deux dernières colonnes. I et Cl appartiennent tous deux au groupe 17 de la classification périodique (halogènes). ICl<sub>3</sub> est un composé interhalogéné, et ICl<sub>2</sub><sup>-</sup> un ion polyhalogénure. Pour déterminer les n. o. de chacun des éléments, on attribue n. o. = -I au plus 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**

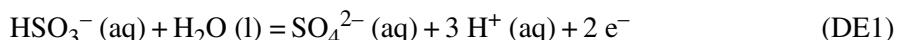
- La méthode d'équilibrage des réactions redox à partir des demi-équations des couples en jeu.

**9.3\* Élimination du chrome (VI) des effluents industriels**

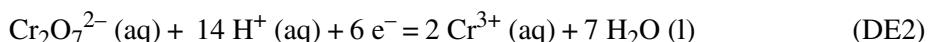
L'hydrogénosulfite de sodium est  $\text{NaHSO}_3$ , et l'agent réducteur est l'ion  $\text{HSO}_3^-$ .

*Demi-équations (symbolisées par DE).*

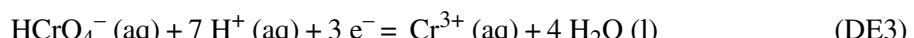
- Oxydation de S (+IV) dans  $\text{HSO}_3^-$ , à S (+VI) dans  $\text{SO}_4^{2-}$  :



- Réduction de Cr (+VI) dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à  $\text{Cr}^{3+}$  :

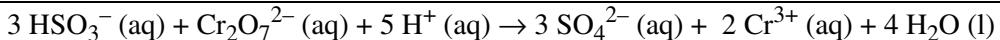


- Réduction de Cr (+VI) dans  $\text{HCrO}_4^-$  à  $\text{Cr}^{3+}$  :

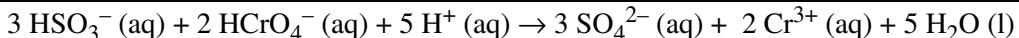


Réactions d'oxydoréduction.

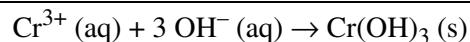
- Réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  par  $\text{HSO}_3^-$  ( $\text{DE1} \times 3 + \text{DE2}$ ) :



- Réduction de  $\text{HCrO}_4^-$  par  $\text{HSO}_3^-$  ( $\text{DE1} \times 3 + \text{DE3} \times 2$ ) :



Précipitation de  $\text{Cr(OH)}_3$ .



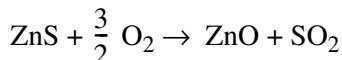
### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.3

- 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## 9.4\*\* Réactions redox par voie sèche et métallurgie

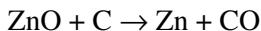
### a) Production du zinc par voie thermique.

- (i) Grillage (oxydation) de la blende  $\text{ZnS}$  (S sous forme d'ions sulfure  $\text{S}^{2-}$ ) :



<i>Élément oxydé</i>	S	$\text{S}^{-\text{II}} \rightarrow \text{S}^{+\text{IV}} + 6 \text{e}^-$
<i>Élément réduit</i>	O	$3/2 \text{O}_2^0 + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{O}^{-\text{II}}$

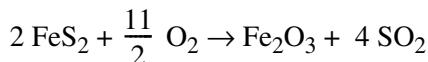
- (ii) Réduction de  $\text{ZnO}$  par le carbone :



<i>Élément oxydé</i>	C	$\text{C}^0 \rightarrow \text{C}^{+\text{II}} + 2 \text{e}^-$
<i>Élément réduit</i>	Zn	$\text{Zn}^{+\text{II}} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

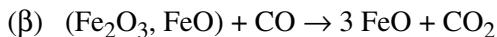
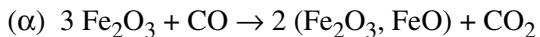
### b) Production du fer dans un haut-fourneau (où il s'allie à C pour donner la fonte).

- (i) Grillage (oxydation) de la pyrite  $\text{FeS}_2$  (S sous forme de  $\text{S}_2^{2-}$ ) :



<i>Éléments oxydés</i>	S	$4 \text{ S}^{-\text{I}} \rightarrow 4 \text{ S}^{+\text{IV}} + 20 \text{ e}^-$
	Fe	$2 \text{ Fe}^{+\text{II}} \rightarrow 2 \text{ Fe}^{+\text{III}} + 2 \text{ e}^-$
<i>Élément réduit</i>	O	$11/2 \text{ O}_2^0 + 22 \text{ e}^- \rightarrow 11 \text{ O}^{-\text{II}}$

(ii) Réactions de réduction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans un haut-fourneau :



<i>Élément oxydé</i>	C	$\text{C}^{+\text{II}} \rightarrow \text{C}^{+\text{IV}} + 2 \text{ e}^-$
<i>Élément réduit</i>	Fe	$(\alpha) 2 \text{ Fe}^{+\text{III}} + 2 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Fe}^{+\text{II}}$
		$(\beta) 2 \text{ Fe}^{+\text{III}} + 2 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Fe}^{+\text{II}}$
		$(\gamma) \text{ Fe}^{+\text{II}} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Fe}$

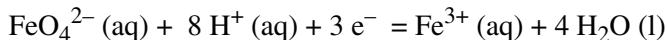
#### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.4

- 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  $\text{FeO}_4^{2-}$ , Fe est au degré d'oxydation : +VI.

La demi-équation caractérisant le couple  $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$  est :



b)

<i>Élément</i>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Z	21	22	23	24	25	26
<i>Configuration électronique</i>	$[\text{Ar}]3\text{d}^1 4\text{s}^2$	$[\text{Ar}]3\text{d}^2 4\text{s}^2$	$[\text{Ar}]3\text{d}^3 4\text{s}^2$	$[\text{Ar}]3\text{d}^5 4\text{s}^1$	$[\text{Ar}]3\text{d}^5 4\text{s}^2$	$[\text{Ar}]3\text{d}^6 4\text{s}^2$
<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  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ), permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (comportant  $\text{Mn}^{\text{VII}}$ ) et ferrate  $\text{FeO}_4^{2-}$  (comportant  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ ) sont des oxydants forts. Cela traduit le peu de stabilité des degrés d'oxydation les plus élevés de Cr, Mn et Fe.

c)  $\text{Fe}^{+\text{II}}$  correspond à la perte des électrons 4s ;  $\text{Fe}^{+\text{III}}$  correspond à la perte des électrons 4s et d'un électron d, conférant à  $\text{Fe}^{3+}$  une configuration électronique externe en 3d<sup>5</sup>. Rappelons la stabilité des configurations en  $(n-1)\text{d}^5$  (*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  $\text{SeO}_2$  se transforme.

Les indices dont nous disposons, sont :

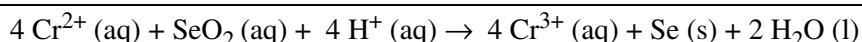
- $\text{Cr}^{2+}$  est le réducteur ; il est oxydé en  $\text{Cr}^{3+}$  :  $\text{Cr}^{2+} = \text{Cr}^{3+} + \text{e}^-$
  - $\text{SeO}_2$  (soit  $\text{Se}^{\text{IV}}$ ) est l'oxydant :  $\text{Se}^{\text{IV}} + m \text{ e}^- = \text{Se}^{\text{IV}-m}$
- ⇒ Bilan :  $\text{Se}^{\text{IV}} + m \text{ Cr}^{2+} \rightarrow m \text{ Cr}^{3+} + \text{Se}^{\text{IV}-m}$

Dans les proportions stœchiométriques :  $\frac{n_{\text{Cr}^{2+}}}{n_{\text{SeO}_2}} = m \Rightarrow m = \frac{12,3 \cdot 10^{-3} \times 0,1}{7,69 \cdot 10^{-3} \times 0,04} \approx 4$

Par conséquent, la forme réduite de  $\text{SeO}_2$  est  $\text{Se}^0$ , c'est-à-dire le sélénium Se solide. D'où la demi-équation :



La réaction est :

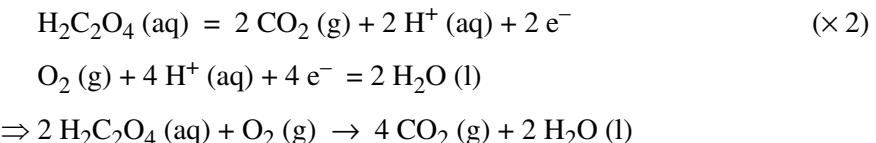


**Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.6**

- 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 O<sub>2</sub>.*



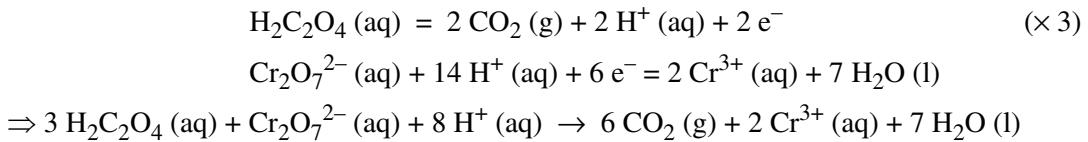
La quantité de matière de O<sub>2</sub> nécessaire à l'oxydation totale de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par litre de solution est la moitié de celle de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxydé, soit :  $c_0/2$ , si  $c_0$  désigne la concentration de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.*



La quantité de matière de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> nécessaire à l'oxydation totale de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par litre de solution est le tiers de celle de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxydé, soit  $c_0/3$ . Cela représente la diminution  $\Delta c$  (en valeur absolue) de la concentration  $c$  de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.

$$\Delta c = c_0/3 \Rightarrow c_0 = 3 \times \Delta c$$

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  $O_2$  nécessaire à l'oxydation des matières organiques par les micro-organismes aérobies contenus dans l'eau, pendant un temps déterminé (en général cinq jours).

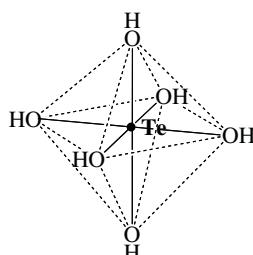
### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.7

- La signification de la DCO et son importance en chimie de l'environnement.

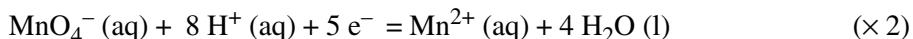
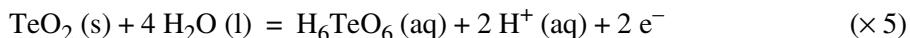
## 9.8\*\* Acide tellurique et dioxyde de tellure : de l'oxydoréduction aux nanoparticules

a)  $H_6TeO_6$  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  $H_6TeO_6$ ).



Oxydant :  $MnO_4^-$ ;  $E_1^0 (MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

Réducteur :  $TeO_2$ ;  $E_2^0 (H_6TeO_6 / TeO_2) = 1,02 \text{ V}$

Nombre d' $e^-$  échangés compte tenu de la stœchiométrie de réaction bilan :  $n = 10$ .

Constante d'équilibre de cette réaction (relation 9.7) :

$$K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} = 10^{\frac{10 \times (1,51 - 1,02)}{0,059}}$$

soit :  $K = 10^{83}$

La réaction est quantitative.

c) L'oxydation de 1 kg de  $TeO_2(s)$  fournit 125 g de  $H_6TeO_6$ . Les masses molaires sont :

$$M(TeO_2) = 159,6 \text{ g.mol}^{-1}; M(H_6TeO_6) = 229,6 \text{ g.mol}^{-1}.$$

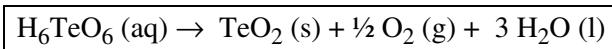
La réaction de synthèse est quantitative. Par conséquent, si le rendement était 100 %, on obtiendrait  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  dans les proportions stœchiométriques, c'est-à-dire en quantité égale à celle de  $\text{TeO}_2$  oxydé, soit :  $\frac{1000}{159,6}$  mol. Or, il s'est formé :  $\frac{125}{229,6}$  mol.

Le rendement de la synthèse vaut donc :

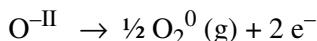
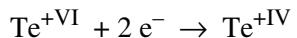
$$\text{Rdt} = \frac{125/229,6}{1000/159,6} \times 100 \quad \text{soit : } \boxed{\text{Rdt} = 8,7 \%}$$

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  $\text{Te}^{+VI}$  est réduit en  $\text{Te}^{+IV}$ , et l'un des atomes d'oxygène  $\text{O}^{-II}$  de  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  est oxydé :



La présence d'air, et donc de  $\text{O}_2$  en excès, permet d'obtenir  $\text{TeO}_2$  et non  $\text{Te}$ . Si la réduction de  $\text{Te}^{+VI}$  va jusqu'à  $\text{Te}^0$ ,  $\text{O}_2$  oxyde  $\text{Te}$  en  $\text{TeO}_2$ . 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

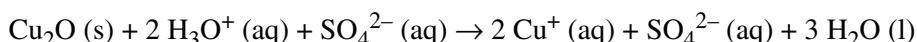
- Le calcul de la constante d'équilibre d'une réaction redox.
- Le fait qu'une réaction de synthèse soit quantitative est une condition nécessaire pour atteindre un rendement de 100 %, mais pas une condition suffisante.
- Une pyrolyse (ou décomposition par la chaleur) est une oxydoréduction.

### 9.9\*\*\* Cu (0), Cu (I) et Cu (II) : acido-basicité, oxydoréduction, précipitation et complexation.

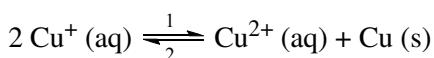
**a)** L'ion  $\text{O}^{2-}$  est une dibase car il peut capter deux protons :



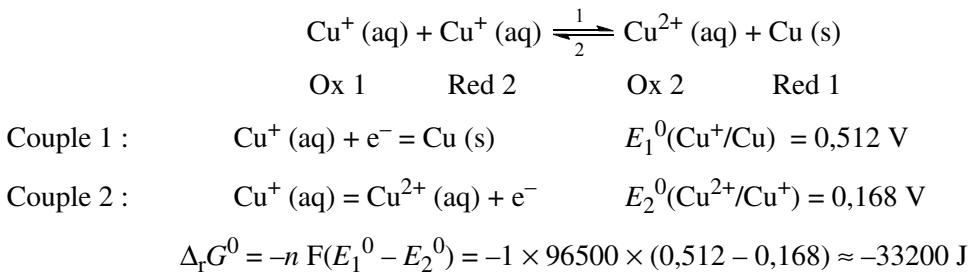
Réaction avec l'acide sulfurique :



**b)** En réalité, les ions  $\text{Cu}^+$  (aq) sont en quantité infime, car il se produit :



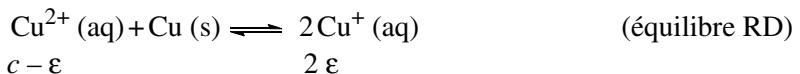
La réaction dans le sens 1, selon laquelle  $2 \text{ Cu}^{+I}$  se transforment en  $\text{Cu}^0$  et  $\text{Cu}^{+II}$ , s'appelle une **dismutation**. Elle traduit l'instabilité du degré d'oxydation intermédiaire +I du cuivre, et l'évolution vers les degrés extrêmes 0 et +II.  $\text{Cu}^+$  est, pour l'oxydoréduction, l'équivalent d'un amphotère. Plus précisément :



$$K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} = 10^{\frac{1 \times (0,512 - 0,168)}{0,059}} \quad \text{soit : } \boxed{K = 5,8 \cdot 10^5}$$

Les valeurs de  $\Delta_r G^0$  et de  $K$  montrent que la réaction est totale dans le sens 1.

- c) Lorsque les ions  $\text{Cu}^{2+}$  (aq) (à la concentration  $c$ ) sont en présence de Cu (s), il se forme une quantité  $\varepsilon$  très faible d'ions  $\text{Cu}^+$  par **rétrodismutation** 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  $K_s(\text{CuCl}) = 10^{-6,5} = 3,16 \cdot 10^{-7}$

$[Cl^-] \times [Cu^+] > K_s$  : il y a donc précipitation de CuCl (s).

À l'équilibre RD ci-dessus se superpose :



$$[Cu^{2+}] = K \times [Cu^+]^2 = K \times \left( \frac{K_s}{[Cl^-]} \right)^2$$

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 :  $[Cl^-] \approx 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . D'où :

$$[Cu^{2+}] = 5,8 \cdot 10^5 \times \left( \frac{3,16 \cdot 10^{-7}}{0,5} \right)^2, \quad \text{soit : } [Cu^{2+}] = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

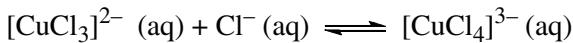
*Vérification de l'hypothèse.* On constate que la quasi-totalité des ions  $Cu^{2+}$  a disparu. La précipitation de CuCl a totalement déplacé l'équilibre de rétrodismutation (RD) vers la droite. Comme il y avait initialement  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $Cu^{2+}$ , il a précipité :  $[Cu^+] = [Cl^-] \approx 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  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  $M(CuCl) = 99 \text{ g.mol}^{-1}$ , la masse  $m$  de précipité est :

$$m = 2 \cdot 10^{-2} \times 99 \Rightarrow m = 1,98 \text{ g}$$

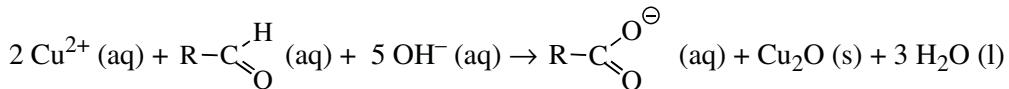
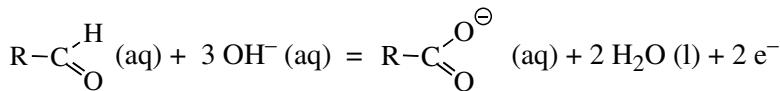
- e) Dans l'acide chlorhydrique à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ , les ions  $Cl^-$  sont en très large excès. Les ions  $Cu^+$  peuvent se dissoudre sous forme des complexes successifs solubles  $[CuCl_2]^-$ ;  $[CuCl_3]^{2-}$ ;  $[CuCl_4]^{3-}$ . Un ajout massif d'eau est une dilution. Que produit-elle ?

Soit  $V$  le volume de la solution et, par exemple,  $K_{f4}$  la constante de formation de  $[CuCl_4]^{3-}$  à partir de  $[CuCl_3]^{2-}$  (*cf.* § 8.1) selon :



$$K_{f4} = \frac{[CuCl_4]^{3-}}{[CuCl_3]^{2-} \times [Cl^-]} = \frac{n_{[CuCl_4]^{3-}}}{n_{[CuCl_3]^{2-}} \times n_{Cl^-}} \times V \quad \text{d'où : } \frac{n_{[CuCl_4]^{3-}}}{n_{[CuCl_3]^{2-}} \times n_{Cl^-}} = \frac{K_{f4}}{V}$$

Une augmentation de volume par ajout d'eau induit une diminution de  $K_{f4}/V$ , et donc une diminution de la quantité de matière  $n_{[CuCl_4]^{3-}}$  au profit de  $n_{[CuCl_3]^{2-}}$ . Si la dilution est suffisante, toutes les étapes successives de formation des complexes :  $[CuCl_4]^{3-}$ ,  $[CuCl_3]^{2-}$ ,  $[CuCl_2]^-$ , rétrogradent ainsi pour finalement arriver à la précipitation de CuCl (s).



### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.9

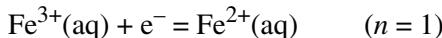
- En chimie des solutions, il est courant d'observer des réactions acido-basiques, redox, de précipitation et de complexation, se produisant de façon concomitante.
- Ce que sont les deux processus opposés : dismutation et rétrodismutation.
- L'écriture d'une réaction d'oxydoréduction avec des espèces 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  $\text{FeCl}_2$  se fait selon le modèle développé dans l'exercice 5.4. On obtient :

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

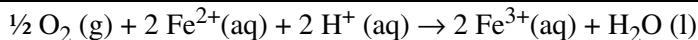
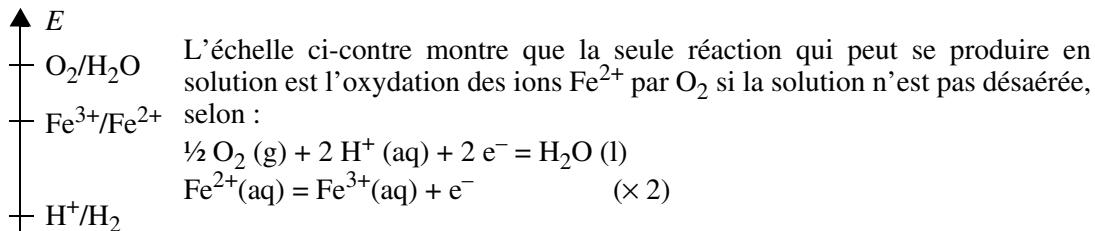
La lame de platine immergée dans la solution sert d'électrode indicatrice du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Son potentiel est donné par la formule de Nernst (relation 9.6.c). La demi-équation caractéristique du couple est :



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 0,68 + \frac{0,059}{1} \log_{10} \frac{1}{5 \cdot 10^{-2}}, \quad \text{soit : } E = 0,76 \text{ V}$$

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.

$$\text{À pH} = 1 : \quad E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \approx 1,17 \text{ V} \quad E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) \approx -0,06 \text{ V}$$



En revanche, aucune oxydation par les ions  $\text{H}^+$  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.

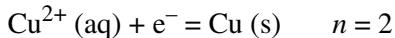
### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.10

- 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 :  $[Cu^{2+}] = c_{CuSO_4} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La demi-équation caractéristique du couple  $Cu^{2+}/Cu$  est :

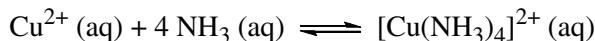


Le potentiel de l'électrode de Cu est donné par la formule de Nernst. La forme Red étant du Cu (s) pur, son activité est égale à 1.

En assimilant activité et concentration molaire pour  $Cu^{2+}$ , on obtient :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} [Cu^{2+}] = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log_{10} 8 \cdot 10^{-3} \quad \text{soit : } E = 0,278 \text{ V}$$

b) L'ajout de 0,05 mol de  $NH_3$  aux 50 mL de solution provoque :



$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}]_{lib} [NH_3]_{lib}^4} = 10^{12,59} = 3,9 \cdot 10^{12}$$

où l'indice « lib » se rapporte aux concentrations des espèces libres.

La concentration de  $NH_3$  ajoutée est :  $[NH_3]_{aj} = 0,05 / 50 \cdot 10^{-3} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour calculer le potentiel de l'électrode après l'ajout, il faut déterminer la nouvelle concentration :  $[Cu^{2+}]_{lib}$ . La conservation de la matière s'écrit :

$$[NH_3]_{aj} = [NH_3]_{lib} + 4 [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

$$[Cu^{2+}] = [Cu^{2+}]_{lib} + [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

Compte tenu de l'excès de  $\text{NH}_3$  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 :  $\boxed{\Delta E = -0,37 \text{ V}}$

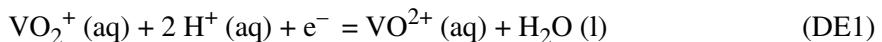
### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.11

- 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  $\text{VO}_2^+$  et V (+IV) dans  $\text{VO}^{2+}$ .

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 :



$n = 2$  ;  $E_2^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

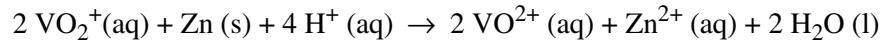
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \log_{10} 10^{-1} = -0,79 \text{ V}$$

Électrodes.

- L'électrode 1 est le pôle + de cette pile. Elle est le siège de la réduction de l'oxydant  $\text{VO}_2^+$ . 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 :  $\text{DE1} \times 2 + \text{DE2}$

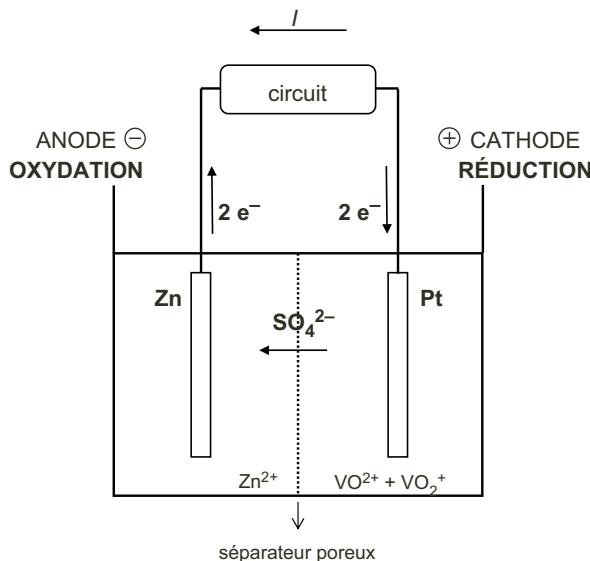


Fem.

$$\mathcal{E} = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}} = E_1 - E_2 = 1,02 - (-0,79)$$

soit  $\mathcal{E} = 1,81 \text{ V}$

Schéma de la pile.

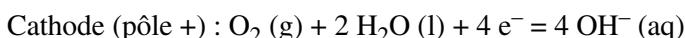


### Ce qu'il faut retenir de l'exercice 9.12

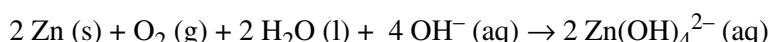
- Le principe du fonctionnement des piles dont cet exercice est une illustration.

### 9.13\* Une pile commerciale : la pile zinc-air

a) Demi-équations redox :



Réaction de pile :



Fem standard :

$$\mathcal{E}^0 = E^0(\text{O}_2/\text{OH}^-) - E^0(\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}) = 0,401 - (-1,199),$$

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  $\text{O}_2$ , 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.

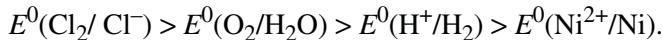
## 9.14\*\* Électrolyse en solution aqueuse et surtension

- 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  $\text{pH} = 0$ , les espèces susceptibles d'être oxydées sont :  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cl}^-$  et les espèces susceptibles d'être réduites sont :  $\text{H}^+$  et  $\text{Ni}^{2+}$ .

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 :

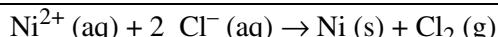


D'après cet ordre thermodynamique,  $\text{H}_2\text{O}$  devrait être oxydée selon (1), et les ions  $\text{H}^+$  réduits selon (3), à des potentiels inférieurs à ceux que nécessitent l'oxydation des ions  $\text{Cl}^-$  et la réduction des ions  $\text{Ni}^{2+}$ , selon (2) et (4) respectivement. 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  $\text{Cl}_2$  et un dépôt de Ni :  $\text{H}_2\text{O}$  n'est donc pas oxydée alors que les ions  $\text{Cl}^-$  le sont, et les ions  $\text{H}^+$  ne sont pas réduits alors que les ions  $\text{Ni}^{2+}$  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**  $\eta$ , 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  $\eta$  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  $pK_A$**   
 $(I = 0, t = 20 \text{ ou } 25^\circ\text{C})$

$pK_A$	Couple acide/base	Nom des deux formes du couple acide/base	
0	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	ion hydronium	/ eau
0,7	$\text{CCl}_3\text{COOH}/\text{CCl}_3\text{COO}^-$	acide trichloroéthanoïque	/ ion trichloéthanoate
1,25	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-$	acide oxalique	/ ion hydrogénooxalate
1,3	$\text{CHCl}_2\text{COOH}/\text{CHCl}_2\text{COO}^-$	acide dichloroéthanoïque	/ ion dichloroéthanoate
1,8	$\text{H}_2\text{SO}_3(\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O})/\text{HSO}_3^-$	acide sulfureux (dioxyde de soufre dissous)	/ ion hydrogénosulfite
1,9	$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	ion hydrogénosulfate	/ ion sulfate
2,1	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	acide orthophosphorique	/ ion dihydrogénophosphate
2,9	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}/\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	acide monochloroéthanoïque	/ ion monochloroéthanoate
3,2	$\text{HF}/\text{F}^-$	acide fluorhydrique	/ ion fluorure
3,2	$\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$	acide nitreux	/ ion nitrite
3,75	$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$	acide méthanoïque	/ ion méthanoate
4,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	acide benzoïque	/ ion benzoate
4,2	$\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ion hydrogénooxalate	/ ion oxalate
4,6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	ion anilinium	/ aniline
4,75	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	acide éthanoïque	/ ion éthanoate
6,4	$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$	acide carbonique (dioxyde de carbone dissous)	/ion hydrogénocarbonate
7,0	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$	acide sulfhydrique	/ion hydrogénosulfure
7,2	$\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$	ion hydrogénosulfite	/ ion sulfite

7,2	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	ion dihydrogénophosphate	/ ion hydrogénophosphate
7,5	$\text{HClO}/\text{ClO}^-$	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	$\text{HCN}/\text{CN}^-$	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

## Annexes

## Annexe 2

### Potentiels standards d'électrode en solution aqueuse à 25 °C

Couple Ox / Red	Demi-équation d'oxydoréduction	$E^0$ (V)*
$\text{F}_2/\text{F}^-$	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	+ 2,87
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$	+ 1,72 ( $\text{HClO}_4$ 1 M) + 1,44 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M)
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2$ (s) + $2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,69 (pH = 0)
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51 (pH = 0)
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+ 1,50
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45
$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+ 1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,33 (pH = 0)
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2/\text{OH}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$	+ 1,23 (pH = 0) + 0,82 (pH = 7)
$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	+ 1,18
$\text{Br}_2/\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	+ 1,09
$\text{NO}_3^-/\text{NO(g)}$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO}$ (g) + $2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,96 (pH = 0)
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+ 0,80
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) + 0,73 ( $\text{HClO}_4$ 1 M) + 0,68 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M)
$\text{I}_2/\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	+ 0,54
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+ 0,34
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$ (HCl concentré)	+ 0,15
$\text{H}^+/\text{H}_2$ $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	0 (pH = 0) + 0,41 (pH = 7)
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	- 0,13
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	- 0,14

$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	- 0,26
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	- 0,74
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	- 0,76
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	- 1,66
$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	- 2,71
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	- 2,87
$\text{K}^+/\text{K}$	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	- 2,93
$\text{Li}^+/\text{Li}$	$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	- 3,04

\* Pour des questions d'encombrement, l'ancien symbole "M" a été préféré à "mol.L<sup>-1</sup>"

## Annexe 3

## CLASSIFICATION

	<b>1/IA</b>								
<b>1</b>	1 <b>H</b> 1,008 Hydrogène	<b>2</b> <b>IIA</b>							
<b>2</b>	3 <b>Li</b> 6,941 Lithium	4 <b>Be</b> 9,012 Béryllium							
<b>3</b>	11 <b>Na</b> 22,99 Sodium	12 <b>Mg</b> 24,31 Magnésium	<b>3</b> <b>IIIB</b>	<b>4</b> <b>IVB</b>	<b>5</b> <b>VB</b>	<b>6</b> <b>VIB</b>	<b>7</b> <b>VIIB</b>	<b>8</b>	<b>9</b> <b>VIII</b>
<b>4</b>	19 <b>K</b> 39,10 Potassium	20 <b>Ca</b> 40,08 Calcium	21 <b>Sc</b> 44,96 Scandium	22 <b>Ti</b> 47,87 Titane	23 <b>V</b> 50,94 Vanadium	24 <b>Cr</b> 52,00 Chrome	25 <b>Mn</b> 54,94 Manganèse	26 <b>Fe</b> 55,85 Fer	27 <b>Co</b> 58,93 Cobalt
<b>5</b>	37 <b>Rb</b> 85,47 Rubidium	38 <b>Sr</b> 87,62 Strontium	39 <b>Y</b> 88,91 Yttrium	40 <b>Zr</b> 91,22 Zirconium	41 <b>Nb</b> 92,91 Niobium	42 <b>Mo</b> 95,94 Molybdène	43 <b>Tc</b> 98,91 Technétium	44 <b>Ru</b> 101,1 Ruthénium	45 <b>Rh</b> 102,9 Rhodium
<b>6</b>	55 <b>Cs</b> 132,9 Césium	56 <b>Ba</b> 137,3 Baryum	<i>La-</i> <i>Lu</i>	72 <b>Hf</b> 178,5 Hafnium	73 <b>Ta</b> 180,9 Tantale	74 <b>W</b> 183,8 Tungstène	75 <b>Re</b> 186,2 Rhénium	76 <b>Os</b> 190,2 Osmium	77 <b>Ir</b> 192,2 Iridium
<b>7</b>	87 <b>Fr</b> 223,0 Francium	88 <b>Ra</b> 226,0 Radium	<i>Ac-</i> <i>Lr</i>	104 <b>Rf</b> 261,1 Rutherfordium	105 <b>Db</b> 262,1 Dubnium	106 <b>Sg</b> 263,1 Seaborgium	107 <b>Bh</b> 264,1 Bohrium	108 <b>Hs</b> 265,1 Hassium	109 <b>Mt</b> (268) Meitnérium
<b>6</b>	57 <b>La</b> 138,9 Lanthane	58 <b>Ce</b> 140,1 Cérium	59 <b>Pr</b> 140,9 Praséodyme	60 <b>Nd</b> 144,2 Néodyme	61 <b>Pm</b> 144,9 Prométhium	62 <b>Sm</b> 150,4 Samarium	63 <b>Eu</b> 152,0 Europium	64 <b>Gd</b> 157,3 Gadolinium	65 <b>Tb</b> 158,9 Terbium
<b>7</b>	89 <b>Ac</b> 227,0 Actinium	90 <b>Th</b> 232,0 Thorium	91 <b>Pa</b> 231,0 Protactinium	92 <b>U</b> 238,0 Uranium	93 <b>Np</b> 237,1 Neptunium	94 <b>Pu</b> 244,1 Plutonium	95 <b>Am</b> 243,1 Américium	96 <b>Cm</b> 247,1 Curium	97 <b>Bk</b> 247,1 Berkélium

# PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

							<b>18/0</b>	
			<b>13 IIIA</b>	<b>14 IVA</b>	<b>15 VA</b>	<b>16 VIA</b>	<b>17 VIIA</b>	<b>2 He</b> 4,003 Hélium
<b>10</b>	<b>11 IB</b>	<b>12 IIB</b>	5 <b>B</b> 10,81 Bore	6 <b>C</b> 12,01 Carbone	7 <b>N</b> 14,01 Azote	8 <b>O</b> 16,00 Oxygène	9 <b>F</b> 19,00 Fluor	10 <b>Ne</b> 20,18 Néon
			13 <b>Al</b> 26,98 Aluminium	14 <b>Si</b> 28,09 Silicium	15 <b>P</b> 30,97 Phosphore	16 <b>S</b> 32,07 Soufre	17 <b>Cl</b> 35,45 Chlore	18 <b>Ar</b> 39,95 Argon
28 <b>Ni</b> 58,69 Nickel	29 <b>Cu</b> 63,55 Cuivre	30 <b>Zn</b> 65,39 Zinc	31 <b>Ga</b> 69,72 Gallium	32 <b>Ge</b> 72,61 Germanium	33 <b>As</b> 74,92 Arsenic	34 <b>Se</b> 78,96 Sélénium	35 <b>Br</b> 79,90 Brome	36 <b>Kr</b> 83,80 Krypton
46 <b>Pd</b> 106,4 Palladium	47 <b>Ag</b> 107,9 Argent	48 <b>Cd</b> 112,4 Cadmium	49 <b>In</b> 114,8 Indium	50 <b>Sn</b> 118,7 Étain	51 <b>Sb</b> 121,8 Antimoine	52 <b>Te</b> 127,6 Tellure	53 <b>I</b> 126,9 Iode	54 <b>Xe</b> 131,3 Xénon
78 <b>Pt</b> 195,1 Platine	79 <b>Au</b> 197,0 Or	80 <b>Hg</b> 200,6 Mercure	81 <b>Tl</b> 204,4 Thallium	82 <b>Pb</b> 207,2 Plomb	83 <b>Bi</b> 209,0 Bismuth	84 <b>Po</b> 210,0 Polonium	85 <b>At</b> 210,0 Astate	86 <b>Rn</b> 222,0 Radon
110 <b>Ds</b> (271) Darmstadtium	111 <b>Rg</b> (272) Roentgenium							

NON MÉTAUX

MÉTAUX

66 <b>Dy</b> 162,5 Dysprosium	67 <b>Ho</b> 164,9 Holmium	68 <b>Er</b> 167,3 Erbium	69 <b>Tm</b> 168,9 Thulium	70 <b>Yb</b> 173,0 Ytterbium	71 <b>Lu</b> 175,0 Lutétium
98 <b>Cf</b> 251,1 Californium	99 <b>Es</b> 252,1 Einsteinium	100 <b>Fm</b> 257,1 Fermium	101 <b>Md</b> 258,1 Mendélévium	102 <b>No</b> 259,1 Nobélium	103 <b>Lr</b> 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  
 hydrogénioïde, 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  $\pi$ , 57  
liaison  $\sigma$ , 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

$\alpha$ , 33

$\beta^-$ , 33

$\beta^+$ , 33

$\gamma$ , 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 hydrotométrique, 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).

