

2014-2016

# *Chimie*

*BTS Métiers de l'eau*



*Professeur : H. ABBES*

*Lycée Pierre Gilles de Gennes*

*2014 - 2016*

# SOMMAIRE

<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>2</b>
<b>L'ATOME.....</b>	<b>7</b>
I) GENERALITES .....	7
II) STRUCTURE ELECTRONIQUE.....	7
1) <i>Le nuage électronique</i> .....	7
2) <i>Règles de remplissage : règle de Klechkovsky</i> .....	7
3) <i>Règles de répartition</i> .....	8
4) <i>Exemples de structures électroniques</i> .....	8
5) <i>Des cas particuliers</i> .....	8
<b>CLASSIFICATION PERIODIQUE.....</b>	<b>9</b>
I) REMPLISSAGE DU TABLEAU .....	9
III) LES FAMILLES .....	9
1) <i>Gaz rares</i> .....	9
2) <i>Alcalins</i> .....	10
3) <i>Alcalino-terreux</i> .....	10
4) <i>Halogènes</i> .....	10
5) <i>Famille de l'oxygène</i> .....	10
6) <i>Tableau des familles</i> .....	10
<b>LIAISON CAVALENTE ET GEOMETRIE.....</b>	<b>11</b>
I) LIAISON COVALENTE .....	11
IV) MODELE DE LEWIS .....	11
1) <i>Règle de l'octet</i> .....	11
2) <i>Détermination de la formule de Lewis</i> .....	11
3) <i>Exemples</i> .....	11
4) <i>Charge formelle</i> .....	12
V) GEOMETRIE DES MOLECULES .....	13
1) <i>Théorie de Gillespie ou VSEPR</i> .....	13
2) <i>Exemples</i> .....	13
<b>LIAISONS INTERMOLECULAIRES.....</b>	<b>14</b>
I) LIAISON DE VAN DER WAALS .....	14
3) <i>Dipôles permanents</i> .....	14
4) <i>Induction</i> .....	14
5) <i>Effet de dispersion</i> .....	14
6) <i>Curiosité</i> .....	14
VI) LIAISONS HYDROGENE .....	15
1) <i>Généralités</i> .....	15
2) <i>Explication du phénomène</i> .....	15
VII) QUELLE LIAISON ? .....	15
<b>LA MOLECULE D'EAU .....</b>	<b>16</b>
I) INTERACTION ELECTROSTATIQUE .....	16
1) <i>Enoncé de la loi</i> .....	16
2) <i>Influence du milieu</i> .....	16
VIII) MOMENT DIPOLAIRE .....	17
1) <i>Définition</i> .....	17
2) <i>Unités</i> .....	17
3) <i>Moment dipolaire d'une molécule</i> .....	17
4) <i>Exemples de molécules</i> .....	17
IX) L'EAU, UN SOLVANT EXCEPTIONNEL.....	18
1) <i>Solubilité dans l'eau</i> .....	18
2) <i>Différents rôles de l'eau</i> .....	18

<b>CONDUCTIMETRIE .....</b>	<b>19</b>
I) GENERALITES .....	19
3) <i>Expérience</i> .....	19
4) <i>Observations</i> .....	19
5) <i>Interprétations</i> .....	19
6) <i>Conclusions</i> .....	19
7) <i>Remarques</i> .....	19
X) CONDUCTIVITE .....	19
1) <i>Définition</i> .....	19
2) <i>Conductivité et concentrations effectives</i> .....	20
3) <i>Conductivité et concentration molaire</i> .....	20
XI) CONDUCTANCE D'UNE SOLUTION IONIQUE .....	21
1) <i>Définition</i> .....	21
2) <i>Mesure de la conductance</i> .....	21
3) <i>Exercice</i> .....	21
<b>LES EQUILIBRES CHIMIQUES .....</b>	<b>22</b>
I) INTRODUCTION .....	22
XII) ACTIVITE ET QUOTIENT DE REACTION .....	22
XIII) CONSTANTE D'EQUILIBRE.....	22
XIV) DEPLACEMENT D'UN EQUILIBRE .....	23
1) <i>Influence de la température</i> .....	23
2) <i>Influence de la concentration molaire</i> .....	23
3) <i>Influence de la pression</i> .....	23
XV) EXERCICES .....	23
1) <i>Combustion du magnésium</i> .....	23
2) <i>Réaction équilibrée</i> .....	23
XVI) DISSOLUTION D'UN GAZ DANS L'EAU .....	24
1) <i>Loi de Henry (1797-1836)</i> .....	24
2) <i>Application</i> .....	24
<b>ACIDES ET BASES .....</b>	<b>25</b>
I) GENERALITES .....	25
3) <i>Acide et base au sens de Bronsted</i> .....	25
4) <i>Couple acide/base</i> .....	25
5) <i>Force d'un acide</i> .....	25
6) <i>Constante d'acidité</i> .....	25
7) <i>Ampholytes</i> .....	25
8) <i>Calcul de pH</i> .....	25
XVII) DETERMINER LE PH D'UNE SOLUTION ACIDE .....	26
1) <i>Ce qui est toujours vrai !</i> .....	26
2) <i>Résolution du problème</i> .....	26
XVIII) ETUDE COMPLETE DE TOUS LES CAS (A LA MODE PREPA...) .....	28
1) <i>Acide fort</i> .....	28
2) <i>Acide faible</i> .....	28
3) <i>Base forte</i> .....	29
4) <i>Base faible</i> .....	29
<b>LES COMPLEXES .....</b>	<b>32</b>
I) GENERALITES .....	32
1) <i>Définition</i> .....	32
2) <i>Nomenclature</i> .....	32
3) <i>Géométrie</i> .....	32
II) STABILITE .....	32
1) <i>Couple</i> .....	32
2) <i>Constantes de réaction</i> .....	33
3) <i>Remarques</i> .....	33
III) EXERCICES .....	33
1) <i>Exercice 1</i> .....	33

<b>EXERCICES C9 : LES COMPLEXES.....</b>	<b>34</b>
I) COMPLEXE TETRAMMINEZINC II .....	34
II) COMPLEXE DIAMMINEARGENT .....	34
III) COMPLEXE HEXACYANOFERRATE II .....	35
IV) COMPLEXE THIOCYANATOFER(III) .....	35
V) COMPLEXE TETRACYANOMERCURATE II .....	36
VI) COMPLEXATION COMPETITIVE : UN MEME LIGAND POUR DEUX IONS METALLIQUES .....	36
VII) DOSAGE D'UN COMPLEXE PAR COMPLEXATION COMPETITIVE .....	37
<b>PRECIPITATION ET SOLUBILITE.....</b>	<b>38</b>
I) DEFINITION.....	38
II) PRODUIT IONIQUE ET EQUILIBRE .....	38
1) <i>Produit ionique</i> .....	38
2) <i>Constante d'équilibre</i> .....	38
3) <i>Solubilité</i> .....	38
III) EXERCICES .....	39
1) <i>Dissolution</i> .....	39
2) <i>Précipitation</i> .....	39
3) <i>pH et précipitation</i> .....	40
IV) FACTEURS INFLUENÇANT LA SOLUBILITE .....	40
1) <i>Température</i> .....	40
2) <i>Ions communs</i> .....	40
<b>OXYDOREDUCTION.....</b>	<b>42</b>
I) DEFINITIONS .....	42
II) REACTION CHIMIQUE.....	42
1) <i>Classement des couples</i> .....	42
2) <i>Réaction chimique</i> .....	42
3) <i>Equilibrer une demi-équation</i> .....	42
4) <i>Equilibrer l'équation de réaction</i> .....	43
5) <i>pH du milieu</i> .....	43
6) <i>Nombre d'oxydation</i> .....	43
III) LA CLASSIFICATION PERIODIQUE .....	44
<b>EXERCICES C11 : OXYDO-REDUCTION .....</b>	<b>45</b>
I) ECRIRE ET EQUILIBRER UNE EQUATION D'OXYDO-REDUCTION .....	45
II) EQUILIBRER UNE EQUATION D'OXYDO-REDUCTION EN MILIEU BASIQUE.....	45
III) ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'ALUMINIUM .....	45
IV) ELIMINATION DES IONS CYANURE.....	45
V) REACTIONS ENTRE METAUX ET IONS METALLIQUES .....	46
<b>LES PILES CHIMIQUES .....</b>	<b>47</b>
I) PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT .....	47
1) <i>Constitution de la pile</i> .....	47
2) <i>Ecriture de la pile</i> .....	47
3) <i>Générateur ou récepteur</i> .....	47
4) <i>Potentiel standard (ou normal)</i> .....	47
<b>POTENTIELS ET LOI DE NERNST.....</b>	<b>48</b>
II) POTENTIEL D'ELECTRODE : LOI DE NERNST .....	48
1) <i>Relation de Nernst</i> .....	48
2) <i>Espèces intervenant dans la demi-équation</i> .....	48
III) EXEMPLES .....	48
1) <i>Lame de cuivre dans solution d'ions <math>Cu^{2+}</math> 0,5M</i> .....	48
2) <i>Fil de platine dans solution équimolaire <math>Fe^{3+}/Fe^{2+}</math></i> .....	48
3) <i>Influence du pH</i> .....	49
<b>EXERCICES C11 : LOI DE NERNST .....</b>	<b>50</b>
I) ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'ALUMINIUM .....	50

<b>DIAGRAMMES DE POURBAIX E=F(PH) .....</b>	<b>52</b>
I) GENERALITES .....	52
1) Principe.....	52
2) Limites du modèle.....	52
II) TRACE DU DIAGRAMME.....	52
1) Frontières horizontales.....	52
2) Frontières verticales.....	52
3) Autres frontières .....	52
III) QUELQUES EXEMPLES.....	53
1) Diagramme de l'eau.....	53
2) Diagramme du chlore.....	54
3) Diagramme du fer.....	54
<b>EXPLOITER LES DIAGRAMMES DE POURBAIX.....</b>	<b>56</b>
I) PRINCIPE.....	56
II) INTERPRETATION GRAPHIQUE .....	56
III) EXEMPLE : OXYDATION DU FER.....	57
IV) BLOCAGE CINETIQUE .....	57
V) DISMUTATION .....	58
VI) DIAGRAMME DE CORROSION .....	59
<b>COURBES INTENSITE-POTENTIEL.....</b>	<b>60</b>
I) REACTIONS ELECTROCHIMIQUES.....	60
1) Définition.....	60
2) Electrolyse .....	60
3) Lien vitesse-intensité.....	61
II) DIAGRAMMES INTENSITE POTENTIEL.....	61
1) Convention.....	61
2) Couples rapides et couples lents .....	61
3) Electrolyse .....	61
III) SURTENSION AUX ELECTRODES.....	62
1) Electrolyse d'une solution d'acide sulfurique .....	62
<b>THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE .....</b>	<b>63</b>
I) GENERALITES .....	63
1) Définitions .....	63
2) Equilibre.....	63
3) Evolution d'un système.....	63
4) Convention de signe.....	63
II) CALCUL DU TRAVAIL ECHANGE .....	63
III) CALCUL DE CHALEUR ECHANGE .....	64
IV) ENERGIE INTERNE D'UN SYSTEME : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE .....	65
V) CHALEURS DE REACTION .....	65
1) Transformation isochore .....	65
2) Transformation isobare.....	65
<b>CHALEUR DE REACTION .....</b>	<b>66</b>
VI) ENTHALPIE DE FORMATION .....	66
VII) DETERMINER DES CHALEURS DE REACTION .....	66
1) Loi de Hess.....	66
<b>EX : ATOMES ET LIAISONS.....</b>	<b>67</b>
I) CONNAITRE LES STRUCTURES DES ATOMES LES PLUS COURANTS.....	67
II) STRUCTURE DES ATOMES ET DES IONS .....	67
III) NOTION D'ISOTOPES .....	67
IV) STRUCTURE ELECTRONIQUE.....	67
V) CRISTAUX IONIQUES.....	67

VI)	GEOMETRIE DES ESPECES CHIMIQUES .....	67
<b>EX : CONDUCTIMETRIE .....</b>		<b>68</b>
I)	CONDUCTANCE ET CONDUCTIVITE .....	68
II)	SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT .....	68
III)	LIENS ENTRE LES SOLUTIONS .....	68
IV)	CONDUCTIVITE .....	68
V)	CELLULE CONDUCTIMETRIQUE ET SOLUTION .....	68
VI)	ETUDE GRAPHIQUE .....	69
<b>EX : CONDUCTIMETRIE .....</b>		<b>70</b>
I)	CONDUCTANCE ET CONDUCTIVITE .....	70
II)	SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT .....	70
III)	LIEN ENTRE LES SOLUTIONS .....	70
IV)	CONDUCTIVITE .....	70
V)	70	
<b>EX : EQUILIBRES CHIMIQUES.....</b>		<b>71</b>
I)	SYNTHESE DE L'AMMONIAC.....	71
II)	COEFFICIENT DE DISSOCIATION.....	71
III)	DISSOLUTION DE L'ACIDE ETHANOÏQUE .....	71
<b>EX : ACIDES ET BASES.....</b>		<b>72</b>
I)	GENERALITE.....	72
II)	72	
III)	ACIDE OXALIQUE .....	72
IV)	72	
V)	72	
VI)	72	
VII)	72	
VIII)	73	
IX)	73	
X)	PRECISION D'UN PH-METRE .....	73
XI)	COMBIEN DE CHIFFRES DANS LA LECTURE DE PH ?.....	73
XII)	SOLUTION TAMPON .....	73
<b>EX : LES COMPLEXES .....</b>		<b>74</b>
I)	COMPLEXE TETRAMMINE ZINC II.....	74
II)	COMPLEXE DIAMMINE ARGENT .....	74
III)	COMPLEXE HEXACYANOFERRATE II.....	74
IV)	COMPLEXE THIOCYANATOFER(III).....	74
V)	COMPLEXE TETRACYANOMERCURATE II.....	74
VI)	COMPLEXATION AVEC L'EDTA.....	74
<b>EX : OXYDO-REDUCTION.....</b>		<b>75</b>
I)	EQUILIBRAGE .....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
II)	ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'ALUMINIUM .....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
III)	ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'ALUMINIUM .....	75
IV)	75	
V)	76	
VI)	76	

# L'atome

## I) Généralités

Un atome est constitué d'un noyau (protons et neutrons) autour duquel "gravitent" des électrons. Sa taille est de l'ordre de  $10^{-10}m$ .

La structure de l'atome est **lacunaire**, et toute la **masse est concentrée dans le noyau**.

Le symbole d'un nucléide est :  ${}^A_ZX$  où Z est le nombre de protons et A celui des nucléons

On appelle **isotopes** des atomes qui ont **même nombre de protons** mais un **nombre différent de neutrons** (Exemples :  ${}^{12}_6C$  ,  ${}^{14}_6C$  ou bien encore  ${}^{35}_{17}Cl$  et  ${}^{37}_{17}Cl$ ).

## II) Structure électronique

### II.1) Le nuage électronique

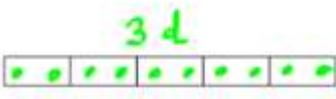
Même si tous les électrons sont identiques, ils se répartissent dans le nuage électronique selon des niveaux d'énergie déterminés et discontinus : les **couches électroniques**.

Chaque couche peut contenir au maximum  $2n^2$  électrons :

- Couche K :  $n=1 \Rightarrow 2é$
- Couche L :  $n=2 \Rightarrow 8é$
- Couche M :  $n=3 \Rightarrow 18é$
- Couche N :  $n=4 \Rightarrow 32é$

Elles sont elles-mêmes divisées en sous couches s, p, d et f. Chacune de ces sous couches est constituée de "case quantique" pouvant contenir jusqu'à 2 électrons.

Ainsi :

K	=>	$1s^2$			
L	=>	$2s^2 2p^6$			
M	=>	$3s^2 3p^6 3d^{10}$			
N	=>	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$			

### II.2) Règles de remplissage : règle de Klechkovsky

Les couches électroniques n'étant pas équivalentes, on les range par **énergie croissante**. Cet ordre est donné par la règle de Klechkovsky :

« Partir du haut puis suivre le sens des flèches »

On obtient par ordre d'énergie croissante :

$1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s \dots$

→  
Energie croissante des Orbitales Atomiques

On voit que les couches 3d et 5d sont décalées...



Pour retrouver l'ordre des couches :

	1	2	3	4
1	<sup>2</sup> 1s			
2	<sup>3</sup> 2s	<sup>4</sup> 2p		
3	<sup>5</sup> 3s	<sup>6</sup> 3p	<sup>7</sup> 3d	
4	<sup>8</sup> 4s	<sup>9</sup> 4p	4d	4f

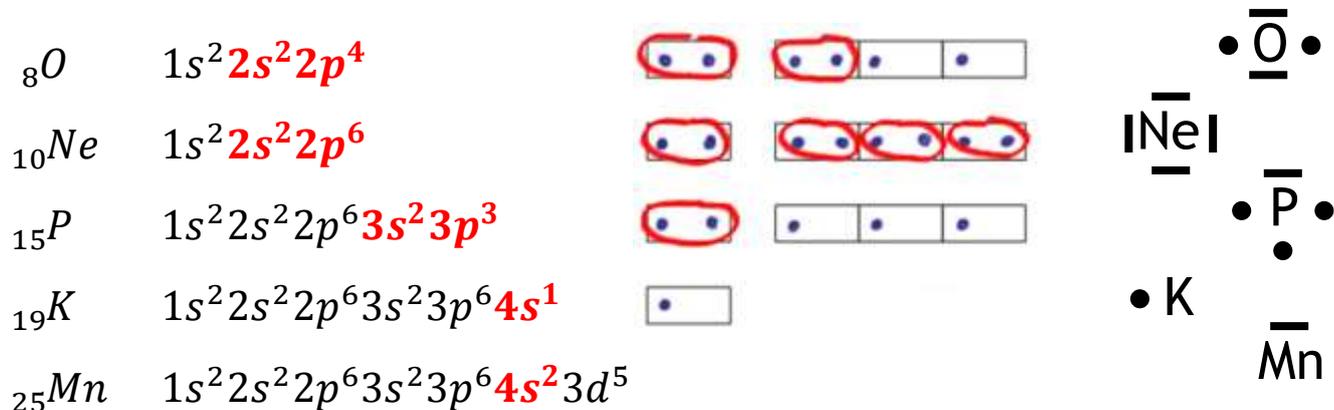
### II.3) Règles de répartition

Pour répartir les électrons dans les différentes couches :

- 1) On commence par les niveaux de plus basse énergie
- 2) Une case ne peut contenir que deux électrons maximum
- 3) A même énergie (couche s,p,d...) les électrons occupent toutes les cases avant de s'en partager une.

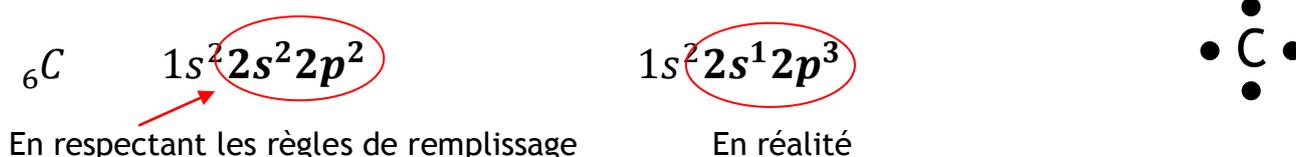
### II.4) Exemples de structures électroniques

Donner la structure électronique et la formule de Lewis des atomes suivants :



### II.5) Des cas particuliers...

#### a) Le carbone



L'atome de carbone devrait avoir un doublet non liant et deux électrons de valence. En réalité on constate qu'il est tétravalent : un électron est passé de la sous couche 2s à la sous couche 2p. Cette structure est plus stable (toutes les cases de la couche p sont occupées).

#### b) Le phosphore

Alors qu'il devrait être tétravalent, on constate que le phosphore peut être **pentavalent** dans  $\text{PCl}_5$  par exemple.

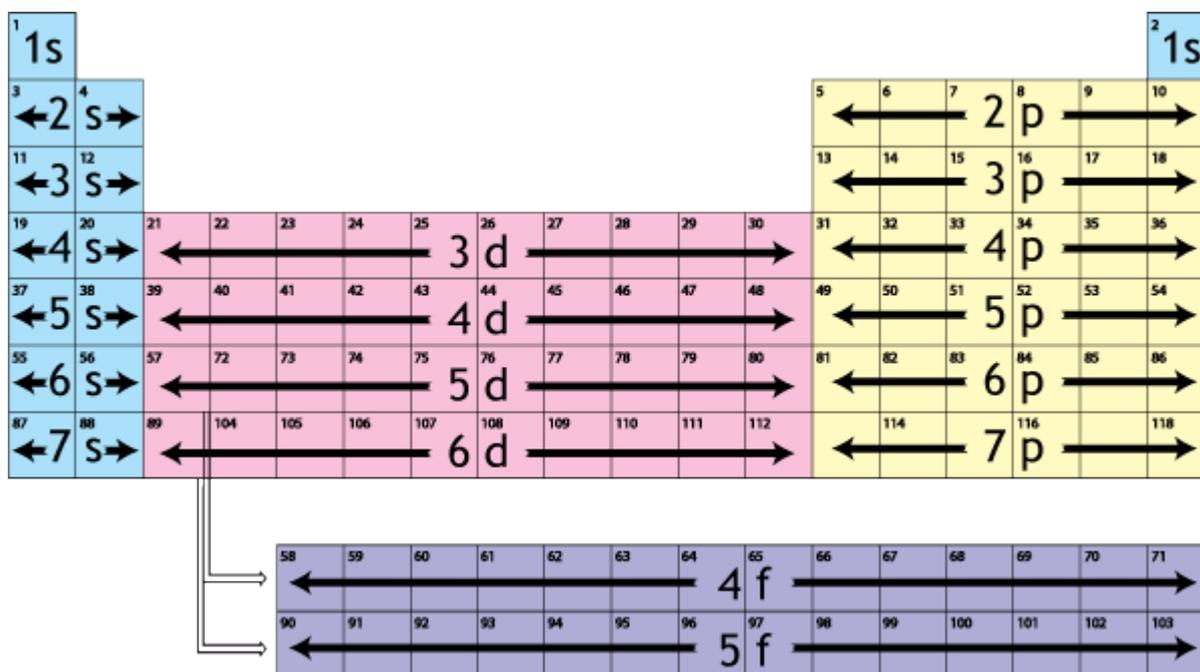
Cela provient encore une fois du passage d'un électron de la sous couche 3s à la sous couche 3d... par apport d'une **énergie d'excitation**.

#### c) Les atomes de la couche 2 (L)

Ces atomes ne possédant pas de sous couche 2d, ils seront au plus **tétravalents**...

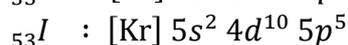
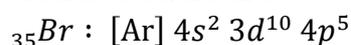
## I) Remplissage du tableau

Dans la classification les atomes sont rangés par **numéro atomique Z croissant**.  
Les **sous couches** s'écrivent de la moins à la plus énergétique de haut en bas et de gauche à droite (comme le **sens de lecture...**).

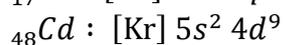
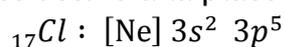


Exemples :

Du tableau à la structure



De la structure à la place dans le tableau



## II) Les familles

On se rend compte que les éléments d'une même colonne ont la même structure de couche externe et des propriétés très voisines (c'est sur ces constatations que Mendeleïev avait imaginé son tableau...). Chaque colonne déterminera une famille.

### II.1) Gaz rares

Dernière colonne du tableau.

Ce sont des atomes de grande stabilité (seuls gaz monoatomiques !).

## II.2) Alcalins

Première colonne.

Ces atomes **monovalents** ont une tendance à perdre un électron : ce sont des métaux **réducteurs**. Ce sont les moins électronégatifs.

Les atomes de cette famille donneront un ion  $M^+$ , la réaction est très facile avec les éléments de la dernière colonne...

Lithium, Sodium, Potassium... sont des métaux très réactif avec l'eau (car très réducteurs).

## II.3) Alcalino-terreux

Deuxième colonne.

Ils ont les mêmes propriétés que les alcalins mais amoindries.

Les atomes de cette famille donneront un ion  $M^{2+}$ .

## II.4) Halogènes

Avant dernière colonne.

Ces atomes **monovalents** ont une tendance à gagner un électron : ils sont **oxydants**.

Très réactifs, on ne les trouve pas dans la nature, et ce sont des non métaux.

Les atomes de cette famille donneront un ion  $X^-$ .

## II.5) Famille de l'oxygène

L'oxygène est l'atome le plus électronégatif après le fluor.

L'oxygène sera divalent et donnera l'ion  $O^{2-}$ .

## II.6) Tableau des familles

1																	3	
H																	He	
3	4											5	6	7	8	9	10	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
11	12											13	14	15	16	17	18	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uuq	Uuh	Uuo			Uuo	
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

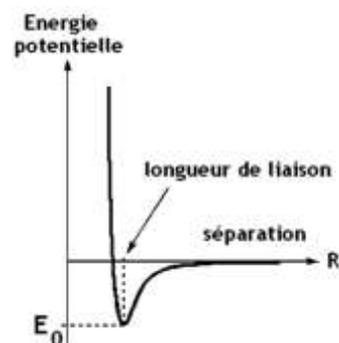
	Alcalins		Non métaux
	Alcalino terreux		Halogènes
	Métaux de transition		Gaz rares
	Métaux pauvres		Lanthanides
	Métalloïdes		Actinides

## I) Liaison covalente

Une liaison covalente est la **mise en commun de deux électrons** (un par atome lié) de la couche de valence.

La longueur de cette liaison dépend des atomes et correspond au minimum d'énergie potentielle du système.

Si on apporte une énergie supérieure à  $E_0$  alors la liaison est rompue.



## I) Modèle de Lewis

### I.1) Règle de l'octet

Chaque atome essaye de se stabiliser (avoir sa couche de valence pleine) en échangeant un ou plusieurs électrons. Il forme alors une ou plusieurs liaisons covalentes.

### I.2) Détermination de la formule de Lewis

Pour déterminer la formule de Lewis :

- 1) On calcule le nombre d'électrons sur la couche externe des atomes
- 2) On divise par 2, ce qui donne le nombre de liaisons covalentes
- 3) On respecte la règle de l'octet pour chaque atome en répartissant les liaisons

**Remarque** : à partir de la couche 3 un atome peut ne pas respecter la règle de l'octet (il dispose d'une couche d...).

### I.3) Exemples

Dihydrogène	$H_2$	$2 \times 1$ → 2é	→ 1 doublet	$H-H$
Dioxygène	$O_2$	$2 \times 6$ → 12é	→ 6 doublets	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ O=O \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$
Dichlore	$Cl_2$	$2 \times 7$ → 14é	→ 7 doublets	$\begin{array}{c}   \quad   \\ \underline{Cl} - \underline{Cl} \\   \quad   \end{array}$
Acide cyanhydrique	$HCN$	$1+4+5$ → 10é	→ 5 doublets	$H-C \equiv N  $
Ion oxonium	$H_3O^+$	$3 \times 1 + 6 - 1$ → 8é	→ 4 doublets	$\begin{array}{c} \oplus \\ H-O-H \\   \\ H \end{array}$

### I.4) Charge formelle

C'est la différence entre le nombre d'électrons que possède l'atome dans la molécule et le nombre qu'il en a dans sa forme isolée (c'est-à-dire Z).

Exemples :

Ozone	O <sub>3</sub>	3x6 → 18 é	→ 9 doublets	
Monoxyde de carbone	CO	4+6 → 10 é	→ 5 doublets	 mais 2s <sup>1</sup> 2p <sup>3</sup> plus stable que 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> donc... 
Ion ammoniac	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5+4x1-1 → 8 é	→ 4 doublets	
Ions carbonate	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4+3x6+2 → 24 é	→ 12 doublets	

Quelques exceptions :

Chlorure d'aluminium	AlCl <sub>3</sub>	3+3x7 → 26 é	→ 12 doublets	 Une lacune, il sera très avide d'électrons → acide de Lewis
Penta-chlorure de phosphore	PCl <sub>5</sub>	5+5x7 → 40 é	→ 20 doublets	Le phosphore a accès à la couche 3d... 
Dioxyde de soufre	SO <sub>2</sub>	6+2x6 → 18 é	→ 9 doublets	 Le soufre a accès à la couche 3d, il ne respecte pas l'octet !

## II) Géométrie des molécules

### II.1) Théorie de Gillespie ou VSEPR

La VSEPR (Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence en anglais) prévoit la géométrie d'un édifice covalent à partir de sa représentation de Lewis.

Principe : Un édifice poly atomique adopte la géométrie telle que les **doublets électroniques** qui entourent l'atome central **soient les plus éloignés les uns des autres**, ceci afin que les répulsions soient minimales (système plus stable).

### II.2) Exemples

Nom	Formule de Lewis	Type	Géométrie	Aspect
Dioxyde de carbone (idem acide cyanhydrique)		AX <sub>2</sub>	Linéaire	
Ion carbonate (idem SO <sub>2</sub> )		AX <sub>3</sub>	Triangulaire plane	
Méthane		AX <sub>4</sub>	Tétraèdre régulier 109°	
Ammoniaque (idem ion oxonium)		AX <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	Tétraèdre 109°	
Eau		AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	Molécule coudée	
Penta-chlorure de phosphore		AX <sub>5</sub>	Bipyramide triangulaire	

Pour comprendre et interpréter la cohésion de la matière et la solubilité il faut connaître les différentes interactions entre molécules ou ions.

## I) Liaison de Van der Waals

Ces liaisons de type électrostatique agissent sur de **faibles distances** (0,1 nm) et possèdent une **énergie assez faible** (de 0,1 à 10 kJ/mol).

Il est donc assez facile de les briser (en chauffant par exemple).

### I.1) Dipôles permanents

Certaines molécules sont polaires, ce sont des **dipôles permanents**.

Exemples : le monoxyde de carbone  $\overset{\ominus}{\text{C}} \equiv \overset{\oplus}{\text{O}}$

Elles vont donc pouvoir interagir entre elles (interaction électrostatique).



### I.2) Induction

Des molécules apolaires peuvent être polarisées par induction au voisinage d'une molécule polaire...

Exemple :  $\overset{-\delta}{\text{Cl}} - \overset{+\delta}{\text{Cl}} \quad \overset{\ominus}{\text{C}} \equiv \overset{\oplus}{\text{O}}$

Le dichlore non polaire va être polarisé par le monoxyde de carbone.

### I.3) Effet de dispersion

Les molécules apolaires possèdent tout de même un moment dipolaire instantané dû au mouvement des électrons dans les couches électroniques. Ce moment dipolaire change en permanence mais suffit à assurer la cohésion (cristal de diode par exemple).

Remarque : pour les éléments d'une même colonne du tableau périodique on constate que l'énergie de liaison est d'autant plus forte que l'atome est bas dans le tableau (gros noyau). La température d'ébullition des gaz rares augmentent donc de l'hélium au xénon..

### I.4) Curiosité

Le Gecko est un reptile capable de se déplacer sur une vitre verticale grâce notamment aux forces de Van der Waals...



## II) Liaisons hydrogène

### II.1) Généralités

Ces liaisons sont environ deux fois plus longues que les liaisons covalentes, et l'énergie nécessaire pour les briser vaut environ 10 kJ/mol (soit 100 fois moins qu'une liaison covalente).

### II.2) Explication du phénomène

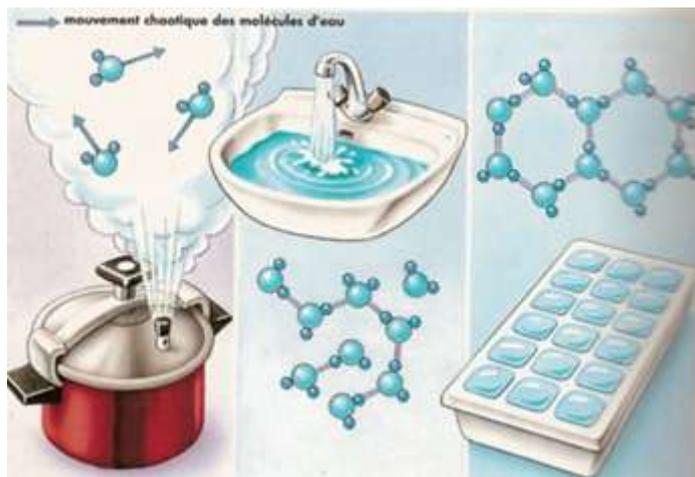
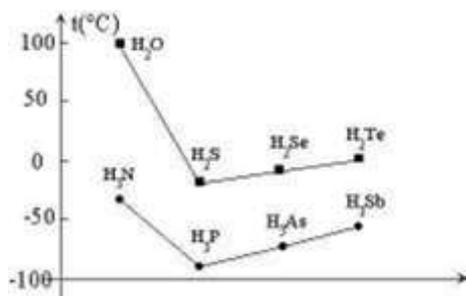
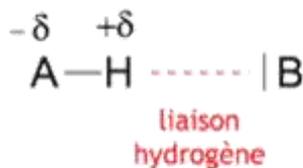
Les atomes ont des électronégativités différentes (aptitude à attirer les électrons de la liaison covalente vers lui).

Pour que la liaison X-H soit polarisée il faut donc que l'atome lié à l'hydrogène soit plus électronégatif que lui.

On voit que les seuls atomes bien plus électronégatifs que H sont N, O, F, Cl et Br. Ils seront les seuls à pouvoir induire des liaisons hydrogène.

La liaison C-H ne sera pas source de liaison hydrogène.

IA							
H 2.1		IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Li 1.0	Be 1.5		B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2		Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0		Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0		In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.4
Cs 0.7	Ba 0.9		Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9						



## III) Quelle liaison ?

La différence d'électro négativité entre les atomes peut permettre de prévoir le type de liaison qui sera mise en jeu.

Attention, il existe de nombreuses exceptions !

$\overset{\delta^-}{\text{A}} \cdots \overset{\delta^-}{\text{A}}$ $\text{A} - \text{A}$  $\Delta EN = 0$	$\overset{\delta^+}{\text{A}} \cdots \overset{\delta^-}{\text{B}}$ $\text{A} \leftarrow \text{B}$  $0 < \Delta EN < \sim 1.7$	$\overset{1+}{\text{A}} \cdots \overset{1-}{\text{C}}$ $\text{A}^{1+} \quad \text{C}^{1-}$  $\Delta EN > \sim 1.7$																																		
<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>ΔEN</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>F<sub>2</sub></td><td>0</td></tr> <tr><td>N<sub>2</sub></td><td>0</td></tr> <tr><td>S<sub>8</sub></td><td>0</td></tr> <tr><td>H<sub>2</sub></td><td>0</td></tr> </tbody> </table>		ΔEN	F <sub>2</sub>	0	N <sub>2</sub>	0	S <sub>8</sub>	0	H <sub>2</sub>	0	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ΔEN</th> <th colspan="2">10<sup>-30</sup> C.m</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>H<sub>2</sub>O</td><td>1.4</td><td>6.1</td></tr> <tr><td>CO<sub>2</sub></td><td>1.0</td><td>0.0</td></tr> <tr><td>NH<sub>3</sub></td><td>0.9</td><td>4.9</td></tr> <tr><td>CH<sub>4</sub></td><td>0.4</td><td>0.0</td></tr> </tbody> </table>	ΔEN	10 <sup>-30</sup> C.m		H <sub>2</sub> O	1.4	6.1	CO <sub>2</sub>	1.0	0.0	NH <sub>3</sub>	0.9	4.9	CH <sub>4</sub>	0.4	0.0	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ΔEN</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>CsCl</td><td>2.3</td></tr> <tr><td>NaCl</td><td>2.1</td></tr> <tr><td>CaCl<sub>2</sub></td><td>2.0</td></tr> <tr><td>MgF<sub>2</sub></td><td>2.8</td></tr> </tbody> </table>	ΔEN	CsCl	2.3	NaCl	2.1	CaCl <sub>2</sub>	2.0	MgF <sub>2</sub>	2.8
	ΔEN																																			
F <sub>2</sub>	0																																			
N <sub>2</sub>	0																																			
S <sub>8</sub>	0																																			
H <sub>2</sub>	0																																			
ΔEN	10 <sup>-30</sup> C.m																																			
H <sub>2</sub> O	1.4	6.1																																		
CO <sub>2</sub>	1.0	0.0																																		
NH <sub>3</sub>	0.9	4.9																																		
CH <sub>4</sub>	0.4	0.0																																		
ΔEN																																				
CsCl	2.3																																			
NaCl	2.1																																			
CaCl <sub>2</sub>	2.0																																			
MgF <sub>2</sub>	2.8																																			

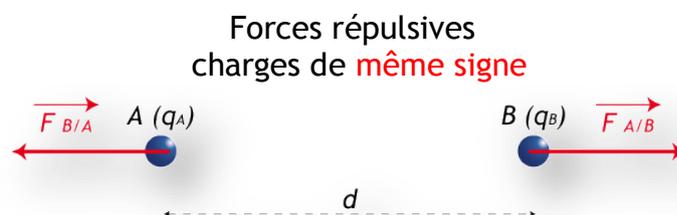
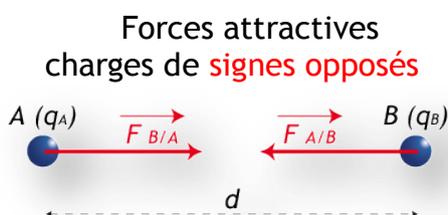
## D) Interaction électrostatique

### I.1) Énoncé de la loi

Cette loi a été énoncée par Charles Coulomb en 1785 :  
Deux corps chargés sont soumis à une interaction électrique **ATTRACTIVE** si leurs charges sont de signes opposés, **REPULSIVE** si leurs charges sont de même signe.  
Deux corps, assimilables à des charges ponctuelles A et B, de charges  $q_A$  et  $q_B$ , séparées d'une distance  $d$ , sont soumis à une force d'intensité commune :

$$F = k \frac{|q_A| \cdot |q_B|}{d^2}$$

DANS LE VIDE ET L'AIR  
 $k = 9 \cdot 10^9 \text{ SI}$



La force s'exprime en **Newton** (N)  
Les charges s'expriment en **Coulomb** (C)  
La distance s'exprime en **mètre** (m)

### I.2) Influence du milieu

Dans le vide (ou l'air) la constante électrostatique vaut  $k = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0}$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

Pour un autre milieu on peut calculer la permittivité :  $\epsilon = \epsilon_r \times \epsilon_0$

La permittivité d'un milieu autre que le vide ou l'air est supérieure à  $\epsilon_0$ , donc la constante électrostatique va diminuer.

Il s'en suit que la force électrostatique est maximale dans le vide ou l'air.

Exemples :

Vide (ou air) :  $\epsilon_r = 1$

Méthanol :  $\epsilon_r = 24$

Eau :  $\epsilon_r = 80$

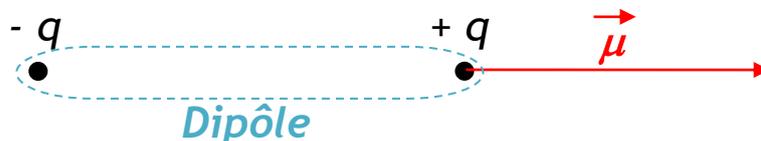
Céramique :  $\epsilon_r = 100$  à  $300$

## II) Moment dipolaire

### II.1) Définition

Deux charges opposées (+q et -q) placées à une distance d l'une de l'autre constituent un dipôle. Cet ensemble est **électriquement neutre**.

Le déséquilibre de charges dans cet ensemble est décrit par un moment dipolaire :



Le moment dipolaire est représenté par un vecteur :

$\vec{\mu}$  | Direction : celle du dipôle  
| Sens : du - vers le +  
| Norme :  $\mu = |q| \cdot d$  avec d la distance entre les deux charges

### II.2) Unités

L'unité du moment dipolaire est le C.m.

Cette unité étant très grande on en introduit une nouvelle plus adaptée : le Debye (D)

$$1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$$

### II.3) Moment dipolaire d'une molécule

Lorsque **deux atomes différents** sont liés (ils partagent un électron au moins), le **doublet** n'est pas situé à mi distance des deux atomes : il est **plus proche de l'atome le plus électronégatif**.

Ceci induit un déséquilibre de charge entre les deux atomes, la molécule est alors polarisée.

Pour indiquer que chaque atome a perdu ou gagné une partie du doublet on note la charge partielle de chaque atome :

Atome le plus électronégatif :  $+\delta e$

Atome le moins électronégatif :  $-\delta e$

Liaison ionique :  
la liaison est rompue !

$\delta$  signifie "une partie de"  $0 < \delta < 1$

Liaison non polarisée :  
atomes identiques !

### II.4) Exemples de molécules

#### a) Molécule d'eau

L'angle entre les deux liaisons O-H est de  $105^\circ$  environ. Les moments dipolaires de ces deux liaisons s'ajoutent, la molécule d'eau est polaire.

#### b) BF<sub>3</sub>

Les trois liaisons B-F sont séparées de  $120^\circ$ , lorsqu'on ajoute les trois moments dipolaires cela donne le vecteur nul, la molécule est apolaire.

### III) L'eau, un solvant exceptionnel

La solubilité d'un soluté traduit sa capacité à créer des interactions du même type entre ses molécules et celles du solvant que celles entre les molécules de solvant.

#### III.1) Solubilité dans l'eau

L'eau est une molécule **polaire** et possédant un **groupement OH** (permettant de créer des **liaisons hydrogène**).

##### a) Substances solubles dans l'eau

Ce sont les substances **hydrophiles** :

Les espèces **ioniques** ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )

Les espèces **ionisables** ( $\text{HCl}$ )

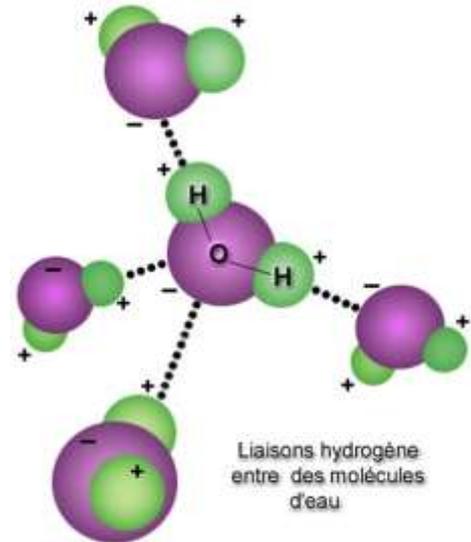
Les molécules **polaires** ou pouvant former des **liaisons hydrogène**.

##### b) Substances peu solubles

Ce sont les substances **hydrophobes** :

Composés **apolaires** ( $\text{I}_2$ ...)

Hydrocarbures ou composés à longue chaîne carbonée



#### III.2) Différents rôles de l'eau

L'eau est un solvant **dissociant** et **dispersant** :  $\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow (\text{Na}^+, \text{Cl}^-) \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

L'eau est un solvant **hydratant** :  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

L'eau est un solvant **ionisant** :  $\text{HCl} \rightarrow (\text{H}^+, \text{Cl}^-)$

L'eau est un **bon solvant** pour les **molécules polaires** et celles pouvant former des **liaisons hydrogène**.

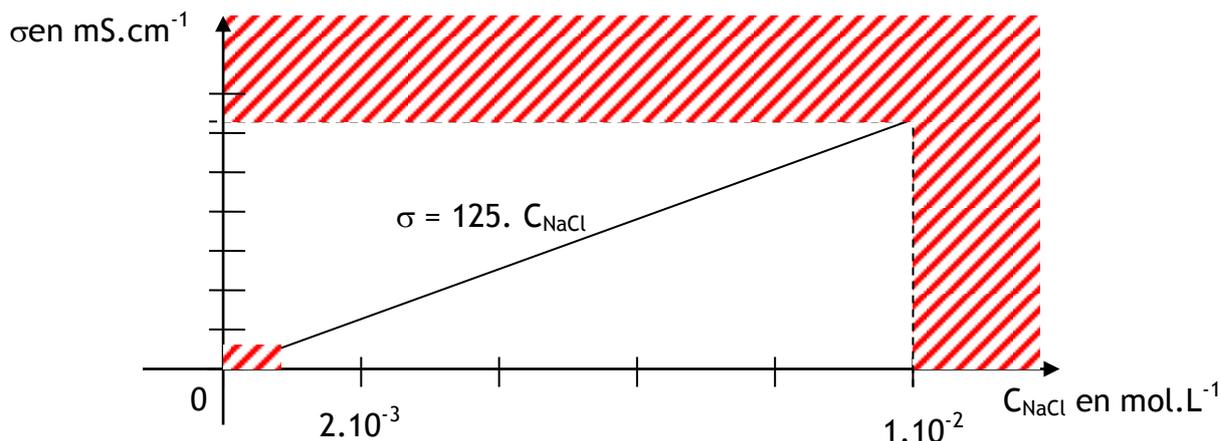
## I) Généralités

## I.1) Expérience

On mesure la conductivité de solutions de chlorure de sodium de différentes concentrations comprises entre  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

## I.2) Observations

Les points obtenus sont alignés



## I.3) Interprétations

La conductivité de la solution ionique est proportionnelle à la concentration en soluté. Si on reproduit l'expérience avec du chlorure de potassium KCl la pente de la droite change.

## I.4) Conclusions

On observe une **proportionnalité entre la conductivité et la concentration en soluté**. Les ions n'ont pas tous la même conductivité.

## I.5) Remarques

La conductivité est proportionnelle à la concentration en soluté seulement si cette dernière est comprise entre  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Si la solution est trop concentrée les interactions entre ions viennent compliquer le système et il n'y a plus proportionnalité entre les deux grandeurs.

## II) Conductivité

## II.1) Définition

La conductivité représente l'**aptitude** d'une solution à **conduire le courant électrique**. Plus la conductivité est grande plus la solution est apte à conduire le courant.

Elle se note  **$\sigma$**  et s'exprime en  **$S.m^{-1}$**

Dans notre domaine d'étude les conductivités sont de **l'ordre de quelques  $mS.cm^{-1}$** .

## II.2) Conductivité et concentrations effectives

On peut dire que chaque ion participe à sa façon à la conductivité. Pour des concentrations comprises **entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>** on définit pour chaque ion une grandeur appelée **conductivité molaire** telle que pour une solution donnée :

$$\sigma_{(solution)} = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$$

$\lambda_i$  est la conductivité molaire ionique de l'ion i et s'exprime en S.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>.

$[X_i]$  est la **concentration effective** de l'ion i et s'exprime en mol.m<sup>-3</sup>.

**Attention** : La concentration des ions doit s'exprimer en mol.m<sup>-3</sup>.

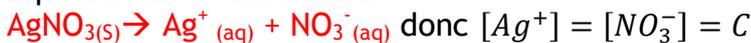
**Remarque** : La valeur de la conductivité molaire d'un ion dépend à la fois de la température et de la nature de l'ion.

### Exemple 1 :

On dissout  $n_0 = 5,00 \cdot 10^{-3}$  mol de nitrate d'argent dans 1L d'eau. Calculer la conductivité, à 25°C, de cette solution.

**Données** :  $\lambda(Ag^+) = 6,19 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$   $\lambda(NO_3^-) = 7,14 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Equation de la dissolution :



On note C la concentration de cette solution :  $C = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5,00 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\begin{aligned} \sigma(AgNO_3) &= \lambda(Ag^+) \times [Ag^+] + \lambda(NO_3^-) \times [NO_3^-] \\ &= \lambda(Ag^+) \times C + \lambda(NO_3^-) \times C \\ &= [6,19 + 7,14] \times 5,00 = 66,7 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

### Exemple 2 :

On dissout  $n_0 = 5,00 \cdot 10^{-3}$  mol de chlorure de cuivre II dans 1L d'eau. Calculer la conductivité, à 25°C, de cette solution.

**Données** :  $\lambda(Cu^{2+}) = 10,7 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$   $\lambda(Cl^-) = 7,63 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Equation de la dissolution :



On note C la concentration de cette solution :  $C = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5,00 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\begin{aligned} \sigma(CuCl_2) &= \lambda(Cu^{2+}) \times [Cu^{2+}] + \lambda(Cl^-) \times [Cl^-] \\ &= \lambda(Cu^{2+}) \times C + \lambda(Cl^-) \times 2C \\ &= 10,7 \times 5,00 + 7,63 \times 2 \times 5,00 = 130 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

## II.3) Conductivité et concentration molaire

Lors d'une dissolution les concentrations effectives des deux ions sont liées. On peut alors calculer la **conductivité molaire de la solution  $\Lambda$**  qui s'exprime facilement en fonction des conductivités molaires ioniques.

### Exemple 1 :

Dans l'exemple 1 précédent on avait :

$$\sigma(AgNO_3) = \lambda(Ag^+) \times [Ag^+] + \lambda(NO_3^-) \times [NO_3^-]$$

Or  $[Ag^+] = [NO_3^-] = C$  d'où

$$\sigma(AgNO_3) = \{\lambda(Ag^+) + \lambda(NO_3^-)\} \times C$$

On écrit  $\sigma = \Lambda_{(AgNO_3)} \times C$  avec  $\Lambda_{(AgNO_3)} = \lambda(Ag^+) + \lambda(NO_3^-)$

### Exemple 2 :

Dans l'exemple 2 précédent on avait :

$$\sigma(\text{CuCl}_2) = \lambda(\text{Cu}^{2+}) \times [\text{Cu}^{2+}] + \lambda(\text{Cl}^-) \times [\text{Cl}^-]$$

Or  $[\text{Cu}^{2+}] = C$  et  $[\text{Cl}^-] = 2 \times C$  d'où

$$\sigma(\text{CuCl}_2) = \{\lambda(\text{Cu}^{2+}) + 2 \times \lambda(\text{Cl}^-)\} \times C$$

On écrit  $\sigma = \Lambda_{(\text{CuCl}_2)} \times C$  avec  $\Lambda_{(\text{CuCl}_2)} = \lambda(\text{Cu}^{2+}) + 2 \times \lambda(\text{Cl}^-)$

### III) Conductance d'une solution ionique

#### III.1) Définition

Plus une solution est conductrice plus sa "résistance" est faible.

Afin de faciliter le raisonnement on crée une nouvelle grandeur qui augmente quand la solution est plus conductrice : c'est la **conductance** de symbole **G**.

$$G = \frac{1}{R} \text{ avec } [S] = \frac{1}{[\Omega]}$$

La conductance s'exprime en Siemens [S]

#### III.2) Mesure de la conductance

En réalité une électrode mesure la **conductance d'un volume V de solution** compris entre deux électrodes de surface S distantes de L.

Elle dépend donc de la conductivité de la solution et des dimensions de la cellule.

$$G = k_{\text{cell}} \cdot \sigma \text{ avec } [S] = [m] \cdot [S \cdot m^{-1}]$$

On définit ainsi la constante de cellule :  $k_{\text{cell}} = \frac{S}{L}$  avec  $[m] = \frac{[m^2]}{[m]}$

S est la surface en regard des électrodes  
L est la distance entre les électrodes



Remarque :

La constante de cellule est donnée par le fabricant, elle ne dépend que de ses caractéristiques physiques (matériaux et dimensions).

#### III.3) Exercice

Une cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes planes parallèles, de surfaces  $S=1,0\text{cm}^2$  et distantes de  $L=1,0\text{cm}$ . Cette cellule est plongée dans une solution électrolytique et on applique à ses bornes une tension alternative sinusoïdale de fréquence  $f=500\text{Hz}$  et de valeur efficace  $U=2,0\text{V}$ . On relève l'intensité efficace du courant qui circule dans l'électrolyte.  $I=4,0\text{mA}$ .

1. Déterminer la conductance de la colonne d'électrolyte contenu dans la cellule.

$$G = \frac{I}{U} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{2} = \mathbf{2,0 \cdot 10^{-3} S}$$

2. En déduire la conductivité correspondante.

$$G = \sigma \frac{S}{L} \text{ donc } \sigma = G \frac{L}{S} = 2 \cdot 10^{-3} \times \frac{1 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-4}} = \mathbf{2,0 \cdot 10^{-1} S \cdot m^{-1}}$$

**I) Introduction**

Lors d'une transformation chimique les réactifs réagissent pour donner des produits. Certaines réactions sont totales et s'arrêtent à la disparition d'un des réactifs, d'autres sont dites équilibrées.

Pour ces dernières une partie des produits réagissent entre eux pour redonner des réactifs.

Dans tous les cas la transformation chimique est modélisée par une équation de réaction, dans laquelle les coefficients stoechiométriques donnent les proportions des différentes espèces mises en jeu.

**I) Activité et quotient de réaction**

Soit l'équation suivante correspondant à une transformation équilibrée :



Avec B et C les réactifs, D et E les produits (b, c, d, et e étant les coefficients stoechiométriques).

Le quotient de réaction vaut alors :  $Q_r = \frac{a(B)^b \times a(C)^c}{a(D)^d \times a(E)^e}$

Où a(B) représente l'activité chimique de l'espèce B.

Les activités prenant les valeurs qui suivent :

Constituant Z	Gaz parfait	Soluté dans une solution diluée	Solide pur ou liquide seul dans sa phase	Liquide dans un mélange homogène
Activité a(Z)	Pression partielle $\frac{P_Z}{P_0}$	Concentration effective [Z]	1	Fraction molaire $x_Z$

**Remarques :**

L'activité est sans unité, tout comme le quotient de réaction.

L'activité du solvant est égale à 1.

**II) Constante d'équilibre**

La constante d'équilibre K est la valeur du quotient de réaction à l'équilibre. Cette valeur ne dépend que de la température.

Si  $K > 10^4$  la réaction est dite totale (très déplacée dans le sens direct)

Si  $0 < K < 10^{-4}$  la réaction est quasi nulle.

Dans les autres cas elle est équilibrée.

### III) Déplacement d'un équilibre

La **loi de modération** nous explique que si on modifie un des facteurs d'équilibre, l'équilibre se déplace de façon à modérer la modification.

#### III.1) Influence de la température

Si on **élève la température**, l'équilibre se déplacera de dans le sens qui consomme de l'énergie thermique : le **sens endothermique**.

Si on **diminue la température**, l'équilibre se déplacera de dans le sens qui consomme de l'énergie thermique : le **sens exothermique**.

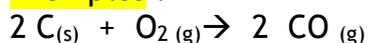
#### III.2) Influence de la concentration molaire

Si on ajoute du réactif, ou qu'on enlève du produit, la transformation évolue vers la droite. On peut donc rendre la réaction totale en supprimant un des produits...

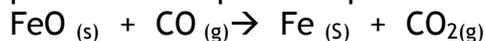
#### III.3) Influence de la pression

Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens de diminution de la quantité de matière de gaz.

**Exemples :**



Dans cette transformation la quantité de matière de gaz augmente. Si on augmente la pression on déplace l'équilibre vers la gauche.



Dans ce cas il y a autant de gaz parmi les réactifs et parmi les produits, la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

### IV) Exercices

#### IV.1) Combustion du magnésium

On réalise la combustion de 2 mol de magnésium dans 3 mol de dioxygène. La réaction étant totale donner la composition du réacteur à la fin de la transformation.

	4 Mg <sub>(s)</sub>	+	O <sub>2</sub> <sub>(g)</sub>	=	2 Mg <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>
Etat initial	2		3		0
Variation	- 4x		- x		+ 2x
Etat intermédiaire	2 - 4x		3 - x		2 x
Etat final	2 - 4x <sub>max</sub>		3 - x <sub>max</sub>		2 x <sub>max</sub>

#### IV.2) Réaction équilibrée

On mélange 2 moles d'acide éthanoïque (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) avec 1 mole d'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O). Cette réaction de constante Kr=4 donne de l'éthanoate d'éthyle ((C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) et de l'eau.

- 1) Ecrire l'équation de réaction.
- 2) Déterminer l'avancement maximal de la réaction
- 3) Donner la composition finale du réacteur.

## V) Dissolution d'un gaz dans l'eau

Tous les gaz sont plus ou moins solubles dans l'eau. Il existe un équilibre qui se crée donc entre les molécules de gaz au dessus du liquide et celles dissoutes.

### V.1) Loi de Henry (1797-1836)

Il existe une relation entre la concentration molaire du corps A dissout et la pression partielle du gaz A au dessus de la solution :

$$k_A = \frac{[A]}{p_A}$$

$k_A$  est la constante de Henry du gaz A et ne dépend que de la température

$p_A$  est la pression partielle du gaz A

$[A]$  est la concentration molaire en A de la solution.

### V.2) Application

On donne les constantes de Henry de trois gaz :

	dioxygène	diazote	dioxyde de carbone
k en mol.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup>	1,27.10 <sup>-3</sup>	33,8.10 <sup>-3</sup>	0,642.10 <sup>-3</sup>

Calculer la solubilité de ces trois gaz sous une pression de gaz pur de 1 atm.

Quel est le gaz le plus soluble ?

L'air est constitué de 20% de dioxygène, 78% de diazote et 0,03% de dioxyde de carbone. On place de bécher plein d'eau à l'air libre plusieurs jours. Calculer la concentration molaire de chacun de ses gaz lorsque l'équilibre est atteint.

Une **réaction acido-basique** est une réaction qui implique un **transfert de un ou plusieurs protons  $H^+$**  entre un acide et une base (les réactifs).

### I) Généralités

#### I.1) Acide et base au sens de Bronsted

Un **acide** est une entité chimique susceptible de **céder** un ou plusieurs **protons**.  
Une **base** est une entité chimique susceptible de **gagner** un ou plusieurs **protons**.

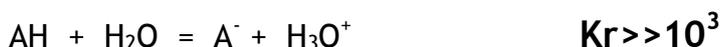
#### I.2) Couple acide/base

Un couple acide/base est constitué de deux entités chimiques (dites **conjuguées**) qui se transforment l'une en l'autre par transfert de protons.

Pour chaque couple, on associe une **demi-équation** :  $\text{Acide} = \text{Base} + H^+$   
On note souvent l'acide AH et sa base conjuguée  $A^-$  :  $AH = A^- + H^+$

#### I.3) Force d'un acide

Un acide est dit fort si son hydrolyse est totale (réaction dans l'eau).



Dans le cas contraire il est considéré comme faible.

#### I.4) Constante d'acidité

C'est la constante de réaction de l'hydrolyse de l'acide :

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

Dans le cas de l'eau, la constante d'autoprotolyse vaut :  $K_e = [H_3O^+][HO^-]$

#### I.5) Ampholytes

On appelle ampholyte une espèce chimique pouvant jouer le rôle d'acide et de base.

Exemples :

L'eau est acide du couple  $H_2O / HO^-$  et base du couple  $H_3O^+ / H_2O$ .

L'ion hydrogénocarbonate : acide ( $HCO_3^- / CO_3^{2-}$ ) et base ( $H_2CO_3 / HCO_3^-$ ).

#### I.6) Calcul de pH

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad \text{et} \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$pK_a = -\log K_a \quad \text{et} \quad K_a = 10^{-pK_a}$$

## II) Déterminer le pH d'une solution acide

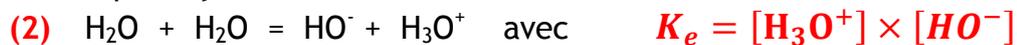
### II.1) Ce qui est toujours vrai !

Lorsqu'on dissout un acide dans de l'eau deux réactions ont lieu :

- Dissociation de l'acide :



- Autoprotolyse de l'eau :



Comme lors de toute réaction chimique, deux conditions doivent être respectées :

- Electro neutralité de la solution :



- Conservation de la matière :



Remarque : pour simplifier les équations on notera  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

### II.2) Résolution du problème

Une étude mathématique (voir III) montrerait qu'il suffit de résoudre une équation polynomiale du troisième degré pour répondre à la question dans tous les cas. Seule la calculatrice peut le faire (notre niveau en BTS ne le permet pas.).

L'idée est donc d'essayer de simplifier le problème en faisant des hypothèses réalistes (que bien sûr on vérifiera à la fin).

#### a) Acide fort

Dans ce cas la dissociation est totale donc : (1)  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

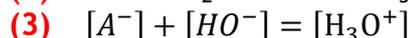
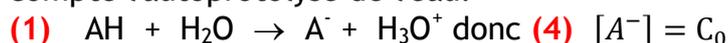
- Si l'acide est suffisamment concentré ( $C_0 > 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$ ), on peut considérer que tous les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  proviennent de l'acide et que ceux produits par l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables.

On a alors  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0$  donc  $\text{pH} = -\log C_0$

Remarque : cette limite de  $10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$  provient du fait que l'autoprotolyse est négligeable si  $\text{H}_3\text{O}^+$  est au moins 10 fois plus concentré que  $\text{HO}^-$ .

Si  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,5}$  alors  $[\text{HO}^-] = 10^{-7,5}$  d'après l'expression de  $K_e$ .

- Si l'acide n'est pas suffisamment concentré ( $C_0 < 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$ ), on doit prendre en compte l'autoprotolyse de l'eau.



donc  $C_0 + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_0 \times [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$  équation à résoudre...

### b) Acide faible

On va considérer deux cas :

#### Cas 1 : autoprotolyse de l'eau négligeable (pH < 6,5)

On peut considérer que tous les ions  $H_3O^+$  proviennent de l'acide donc

$$(3) [A^-] = [H_3O^+] \text{ et } (4) [AH] = C_0 - [A^-] = C_0 - [H_3O^+]$$

Ce qui donne pour expression de  $K_a$  :

$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} \Leftrightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0 - [H_3O^+]} \text{ soit } [H_3O^+]^2 + K_a \times [H_3O^+] - K_a \times C_0 = 0$$

Soit on résout l'équation (à la machine) et on prend la racine positive solution, soit on fait une nouvelle hypothèse :

- Si  $[H_3O^+] \gg K_a$  alors  $[H_3O^+]^2 - K_a \times C_0 = 0 \Leftrightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_0}$
- Si  $[H_3O^+] \ll K_a$  alors  $K_a \times [H_3O^+] - K_a \times C_0 = 0 \Leftrightarrow [H_3O^+] = C_0$

#### Cas 2 : autoprotolyse de l'eau non négligeable (6,5 < pH < 7)

C'est le cas le plus complexe...

$$[A^-] + [HO^-] = [H_3O^+]$$

$$(1) \Leftrightarrow [A^-] + \frac{K_e}{[H_3O^+]} = [H_3O^+]$$

Reste à exprimer  $[A^-]$  en fonction des différentes constantes et  $[H_3O^+]$ .

Pour cela on résout le système de deux équations à deux inconnues : 
$$\begin{cases} K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} \\ [A^-] + [AH] = C_0 \end{cases}$$

$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$$

$$\Leftrightarrow [A^-] = \frac{K_a \times [AH]}{[H_3O^+]}$$

$$\Leftrightarrow [A^-] = \frac{K_a \times (C_0 - [A^-])}{[H_3O^+]}$$

$$\Leftrightarrow [A^-] \times [H_3O^+] = K_a \times (C_0 - [A^-])$$

$$(2) \Leftrightarrow [A^-] = \frac{K_a \times C_0}{K_a + [H_3O^+]}$$

On injecte (2) dans (1) et on obtient :

$$\frac{K_a \times C_0}{K_a + [H_3O^+]} + \frac{K_e}{[H_3O^+]} = [H_3O^+]$$

- Si  $[H_3O^+] \gg K_a$  alors  $K_a \times C_0 + K_e = [H_3O^+]^2 \Leftrightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_0 + K_e}$
- Si  $[H_3O^+] \ll K_a$  alors  $C_0 \times [H_3O^+] + K_e = [H_3O^+]^2$  à résoudre
- Si  $[H_3O^+]$  et  $K_a$  sont du même ordre de grandeur on résout le polynôme du troisième degré... (il faut savoir le faire sur sa machine)

### c) Conclusion

Dans la réalité de l'examen de BTS on n'arrivera jamais à la résolution du polynôme du troisième degré. On tombera donc sur un des trois cas ci-dessous :

- 1) Si l'acide est fort et pas trop dilué ( $C_0 > 10^{-6,5} \text{ mol. L}^{-1}$ ) alors  $\text{pH} = -\log C_0$
- 2) Si l'acide est faible et  $\text{pH} < pK_a - 1$  alors  $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_0}$
- 3) Si l'acide est faible et  $\text{pH} > pK_a + 1$  alors  $\text{pH} = -\log C_0$

### III) Etude complète de tous les cas (à la mode prépa...)

#### III.1) Acide fort

Si l'acide est fort  $K_a \gg 10^3$  (dissociation totale), donc  $K_a \gg h$  et l'équation devient :

$$C_0 + \frac{K_e}{h} = h$$

$H_3O^+$  est majoritaire devant  $HO^-$  si  $[H_3O^+] > 10 \cdot [HO^-]$  donc si  $[H_3O^+] > 10^{-6,5}$

La limite de pH est donc située à  $pH=6,5$

a) Cas 1:  $C_0 > 10^{-6,5}$

$pH < 6,5$

L'acide étant fort,  $[H_3O^+] = C_0$  donc  **$pH = -\log C_0$**

b) Cas 2:  $C_0 < 10^{-6,5}$

$6,5 < pH < 7$

L'acide est très dilué, il faut prendre en compte l'autoprotolyse de l'eau.  
On prend le cas de l'acide chlorhydrique.

**Electro neutralité** :  $[Cl^-] + [HO^-] = [H_3O^+]$  avec  $[Cl^-] = C_0$  (car acide fort)

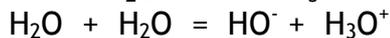
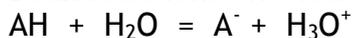
Autoprotolyse de l'eau :  $K_e = [HO^-] \times [H_3O^+]$

$$\text{D'où } C_0 + \frac{K_e}{h} = h \Leftrightarrow \mathbf{h^2 - C_0 \cdot h - K_e = 0}$$

#### III.2) Acide faible

L'acide faible a pour concentration  $C_0$  et une constante d'acidité  $K_a$ .

Deux réactions ont lieu :



**Electro neutralité** :  $[A^-] + [HO^-] = [H_3O^+]$

Conservation de la matière :  $[A^-] + [AH] = C_0$

$$[A^-] = \frac{K_a \times [AH]}{h} = \frac{K_a \times (C_0 - [A^-])}{h}$$

$$\text{donc } [A^-] \times h = K_a \times (C_0 - [A^-]) \Leftrightarrow [A^-] = \frac{K_a \times C_0}{K_a + h}$$

$$\text{finalement } \frac{K_a \times C_0}{K_a + h} + \frac{K_e}{h} = h$$

a) Cas 1:  $pH < 6,5$

alors  $[HO^-] \ll [H_3O^+]$  d'où  $[A^-] + [HO^-] = [H_3O^+]$  devient  $[A^-] = [H_3O^+]$

$$\text{donc } \frac{K_a \times C_0}{K_a + h} = h$$

a)  $pH < pK_a - 1$

$$\frac{K_a \times C_0}{K_a + h} = h \text{ devient } \frac{K_a \times C_0}{h} = h \text{ donc } \mathbf{pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC_0)}$$

b)  $\text{pH} > \text{pKa} + 1$

$\frac{K_a \times C_0}{K_a + h} = h$  devient  $\frac{K_a \times C_0}{K_a} = h$  donc  **$\text{pH} = \text{p}C_0$**

c)  $\text{pKa} + 1 < \text{pH} < \text{pKa} - 1$

On résout l'équation du second degré  $\Leftrightarrow \mathbf{h^2 + K_a \cdot h - K_a \times C_0 = 0}$

**b) Cas 1: pH > 6,5**

On ne peut plus négliger  $[\text{HO}^-]$

a)  $\text{pH} < \text{pKa} - 1$

$\frac{K_a \times C_0}{K_a + h} + \frac{K_e}{h} = h$  devient  $\frac{K_a \times C_0}{h} + \frac{K_e}{h} = h \Leftrightarrow \mathbf{h = \sqrt{K_a \times C_0 + K_e}}$

b)  $\text{pH} > \text{pKa} + 1$

$\frac{K_a \times C_0}{K_a + h} + \frac{K_e}{h} = h$  devient  $C_0 + \frac{K_e}{h} = h \Leftrightarrow \mathbf{h^2 - C_0 \cdot h - K_e = 0}$

On retrouve l'équation d'un acide fort dilué...

**III.3) Base forte**

L'hydrolyse de la base est totale.

$\text{HO}^-$  est majoritaire devant  $\text{H}_3\text{O}^+$  si  $[\text{HO}^-] > 10[\text{H}_3\text{O}^+]$  donc si  $[\text{HO}^-] > 10^{-6,5}$

La limite de pH est donc située à  $\text{pH} = 7,5$ .

**a) Cas 1 :  $C_0 > 10^{-6,5}$**

**$\text{pH} > 7,5$**

La base étant forte,  $[\text{HO}^-] = C_0$  donc  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{HO}^-] = K_e / C_0$

$\text{pH} = 14 + \log C_0$

**b) Cas 2 :  $C_0 < 10^{-6,5}$**

**$7 < \text{pH} < 7,5$**

L'acide est très dilué, il faut prendre en compte l'autoprotolyse de l'eau.

On prend le cas de la soude (hydroxyde de sodium).

**Electro neutralité** :  $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$  avec  $[\text{Na}^+] = C_0$  (car base forte)

Autoprotolyse de l'eau :  $K_e = [\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$

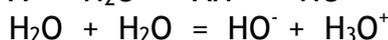
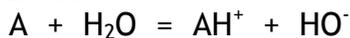
D'où  $\frac{K_e}{h} = h + C_0 \Leftrightarrow \mathbf{h^2 + C_0 \cdot h - K_e = 0}$

Il suffit de résoudre cette équation...

**III.4) Base faible**

La base faible a pour concentration  $C_0$  et une constante d'acidité  $K_a$ .

Deux réactions ont lieu :



Comme pour l'acide faible on obtient l'équation suivante :

$$\frac{K_e}{h} = h + \frac{h \times C_0}{K_a + h}$$

**Electro neutralité** :  $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{AH}^+]$

Conservation de la matière :  $[\text{A}] + [\text{AH}^+] = C_0$

On cherche donc quels termes sont négligeables.

a) Cas 1: pH > 7,5

alors  $[\text{HO}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$  d'où  $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{AH}^+]$  devient  $[\text{HO}^-] = [\text{AH}^+]$

$$\text{donc } \frac{K_e}{h} = \frac{h \times C_0}{K_a + h}$$

a)  $K_a > 10 \cdot h$  soit  $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$

$$\frac{K_e}{h} = \frac{h \times C_0}{K_a + h} \text{ devient } \frac{K_e}{h} = \frac{h \times C_0}{K_a} \text{ soit } \frac{K_e \times K_a}{C_0} = h^2$$

$$\text{donc } \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_A + \log C_0)$$

b)  $h > 10 \cdot K_a$  soit  $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$

$$\frac{K_e}{h} = \frac{h \times C_0}{K_a + h} \text{ devient } \frac{K_e}{h} = \frac{h \times C_0}{h} \text{ donc } \text{pH} = 14 + \log C_0$$

c)  $\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$

$$\text{On résout l'équation de second degré : } h^2 - \frac{K_e}{C_0} \cdot h - \frac{K_e \times K_a}{C_0} = 0$$

b) Cas 1: 6,5 < pH < 7,5

On ne peut plus négliger  $[\text{HO}^-]$

a)  $K_a > 10 \cdot h$  soit  $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$

$$\frac{K_e}{h} = h + \frac{h \times C_0}{K_a + h} \text{ devient } \frac{K_e}{h} = h + \frac{h \times C_0}{K_a}$$

$$\text{donc } K_e \cdot K_a = h^2(K_a + C_0) \text{ soit } h = \sqrt{\frac{K_e \cdot K_a}{K_a + C_0}}$$

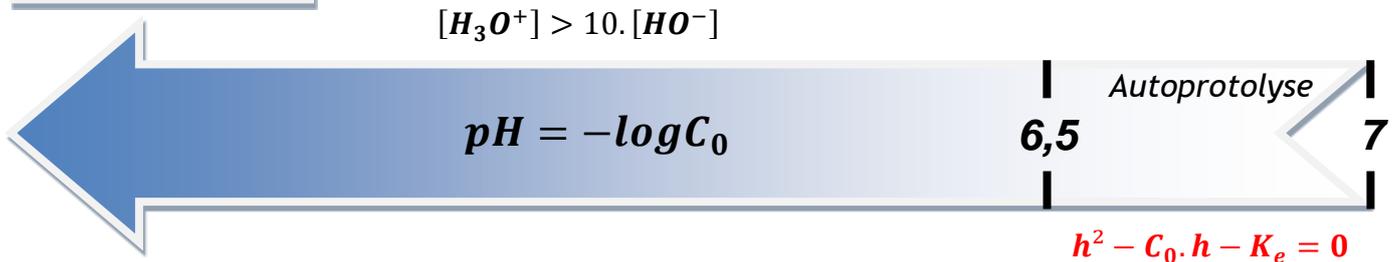
b)  $h > 10 \cdot K_a$  soit  $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$

$$\frac{K_e}{h} = h + \frac{h \times C_0}{K_a + h} \text{ devient } \frac{K_e}{h} = h + C_0 \Leftrightarrow h^2 + C_0 \cdot h - K_e = 0$$

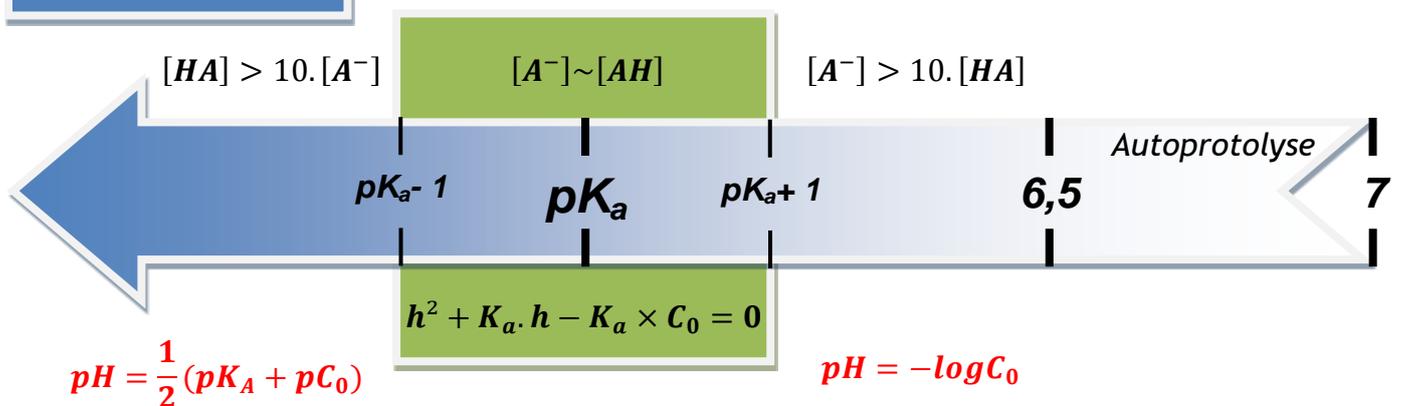
On retrouve l'équation d'une base forte diluée...

# Synthèse

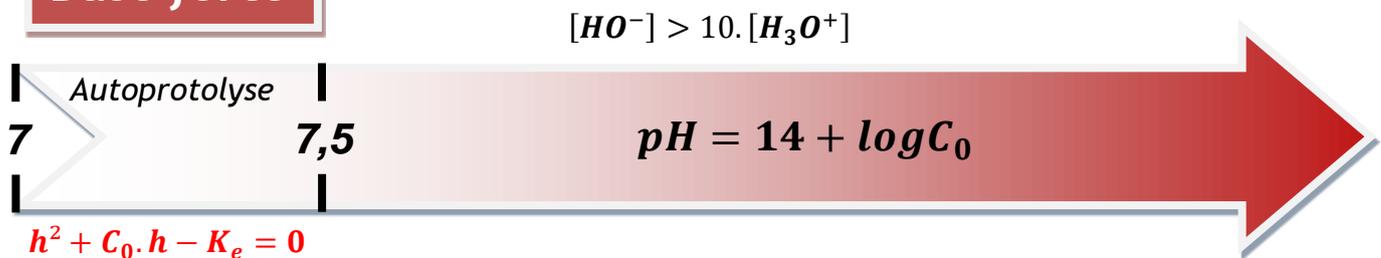
## Acide fort



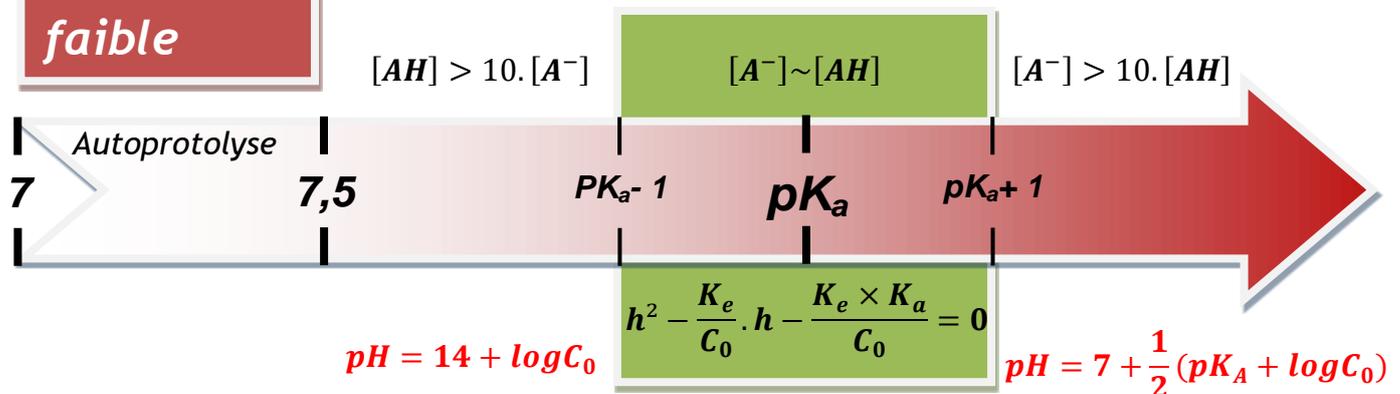
## Acide faible



## Base forte



## Base faible



**I) Généralités****I.1) Définition**

Un **complexe** est un atome ou un ion entouré de ligands.

L'atome central est un métal (donc un cation s'il est chargé).

Les **ligands** sont des molécules ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ...) ou des anions ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ...) **possédant au moins un doublet non liant**.

**I.2) Nomenclature****a) Anions**

Ils ont une terminaison en "o".

Exemples : chloro ( $\text{Cl}^-$ ), hydroxo ( $\text{HO}^-$ )...

**b) Molécules**

Elles portent leur propre nom sauf  $\text{H}_2\text{O}$  (aqua),  $\text{NH}_3$  (ammine) et  $\text{CO}$  (carbonyle).

**c) Préfixe**

Un préfixe permet de connaître le nombre de ligands : mono, di, tri, tetra, penta et hexa

**d) Exemples**

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  : ion tetrammine cuivre II

$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  : ion tetraqua cuivre II

$\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}$  : ion thiocyanato fer II

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  : ion tetramminecuivre II

Si la charge globale du complexe est négative la terminaison est en "ate"

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  : ion hexacyanoferrate III

$\text{HgI}_4^{2-}$  : ion tetraiodomercurate II

**I.3) Géométrie**

Les complexes suivent les règles de Gillespie. Un seul cas particulier, certains complexes  $\text{AX}_4$  peuvent être plans au lieu d'être tétraédriques...

**II) Stabilité****II.1) Couple**

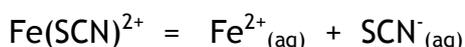
On écrit un couple sous la forme **donneur/accepteur**.

Complexe = Donneur + n Ligand

Remarque :

Un acide est un complexe donneur de ligand  $\text{H}^+$ ...

L'équation précédente est en fait l'équation de dissociation du complexe dans l'eau :



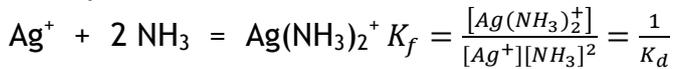
Les ions cuivre II donnent un complexe avec l'ammoniac, un précipité avec l'ion hydroxyde...

## II.2) Constantes de réaction

On peut parler de deux constantes : la constante de **formation** et la constante de **dissociation**.

Elles correspondent respectivement à la formation du complexe et à sa dissociation dans l'eau.

Exemple :



On définit :  $pK_d = -\log K_d$        $K_d = 10^{-pK_d}$

## II.3) Remarques

On écrira les réactions dans le sens où elles se produisent. La constante de réaction pourra donc être celle de formation ou celle de dissociation.

La plupart des complexes sont **parfaits** ce qui veut dire que **leur formation est totale** et leur dissociation négligeable.

Lorsque le **ligand est en excès** la concentration de **l'ion métallique est négligeable** devant celle du complexe (hypothèse à vérifier à la fin !)

## III) Exercices

### III.1) Exercice 1

On mélange  $V_1=10\text{mL}$  d'une solution de sulfate de cuivre II à  $C_1=0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V_2=90 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniaque  $\text{NH}_3$  à  $C_2=0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre (on néglige l'action de l'ammoniaque sur l'eau).

On donne :

$$pK_d(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 12,6$$

On détermine les concentrations initiales :

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$
$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2} = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$$

La constante de formation est grande devant 1000, la réaction est totale.

On remplit le tableau de variation (la réaction se faisant à volume constant on raisonne en concentrations) :

	$\text{Cu}^{2+}$	+	$4 \text{ NH}_3$	=	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	Avancement (en $\text{mol.L}^{-1}$ )
Initialement (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,01		0,09		0	0
Equilibre (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	$0,01-x$ = $\varepsilon$		$0,09-4x$ = $0,05$		$x$ = $0,01$	$x$ = $0,01$

D'où :  $K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{0,01}{\varepsilon \times (0,05)^4} = 4,0 \cdot 10^{12}$  donc  $[\text{Cu}^{2+}] = \varepsilon = 4,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$

La réaction est bien totale ("disparition" de  $\text{Cu}^{2+}$ ).

## Exercices C9 : Les complexes

### I) Complexe tetramminezinc II

Dans une solution de chlorure de zinc de concentration  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  on ajoute de l'ammoniaque de concentration  $C_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  (sans variation de volume). Dans ces conditions il se forme le complexe tetramminezinc II.

A l'équilibre on a :  $[Zn^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Donner la formule du complexe et l'équation de formation de ce dernier.

Calculer  $K_f$  la constante de formation de ce complexe.

Remarque : on négligera l'action de l'eau sur l'ammoniaque.



b)  $K_f = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4}$

On remplit le tableau de variation (la réaction se faisant sans variation de volume on raisonne en concentrations) :

	$Zn^{2+}$ $Zn(NH_3)_4^{2+}$	+ 4 $NH_3$	=	Avancement (en $\text{mol.L}^{-1}$ )
Initialement (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,0	0	0
Equilibre (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	$\varepsilon$ $= 1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 - 4x$ $= 0,96$	$x$ $= 1,0 \cdot 10^{-2}$	$x = 1,0 \cdot 10^{-2}$

D'où :  $K_f = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-12} \times (0,96)^4} = 1,18 \cdot 10^{10} \text{ mol.L}^{-1}$

La réaction est bien totale ("disparition" de  $Zn^{2+}$ ).

### I) Complexe diammineargent

Une solution contient par litre 0,040 mol de nitrate d'argent et 1 mol d'ammoniaque.

Donner la formule du complexe et l'équation de formation de ce dernier.

Calculer la concentration molaire de chacune des espèces à l'équilibre.

Remarque : on négligera l'action de l'eau sur l'ammoniaque.  $K_d[Ag(NH_3)_2^+] = 6,0 \cdot 10^{-8}$



b)  $K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{1}{K_d[Ag(NH_3)_2^+]} = 1,67 \cdot 10^7$

La constante de formation est grande devant 1000, la réaction peut être considérée comme totale ( $Ag^+$  est négligeable devant les autres espèces à l'équilibre). On remplit le tableau de variation (le volume de solution étant égal à 1L on raisonne en concentrations) :

	$Ag^+$	2 $NH_3$	=	$Ag(NH_3)_2^+$	Avancement (en $\text{mol.L}^{-1}$ )
Initialement (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,04	1,0		0	0
Equilibre (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	$\varepsilon$	$1,0 - 2x$ <b>= 0,92</b>		$x$ <b>= 0,04</b>	$x = 0,04$

D'où :  $K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{0,04}{\varepsilon \times (0,92)^2} = 1,67 \cdot 10^7$  d'où  $[Ag^+] = \varepsilon = 2,83 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

## II) Complexe hexacyanoferrate II

On mélange un litre de solution de cyanure de sodium de concentration  $C_1=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  à un litre de solution de sulfate de fer de concentration  $C_2=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer la concentration en ions  $\text{CN}^-$  dans la solution.

$$K_d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1,0 \cdot 10^{-37}$$

La constante de formation (inverse de  $K_d$ ) est grande devant 1000, la réaction peut être considérée comme totale.

L'ion cyanure est le réactif limitant.

On remplit le tableau de variation :

	$\text{Fe}^{2+}$	$6\text{CN}^-$	=	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Avancement (en mol)
Initialement (en mol)	0,50			0	0
Equilibre (en mol)	$0,50-x$ $= 0,498$		$\varepsilon$	$x$ $= 1,67 \cdot 10^{-3}$	$x = 0,01/6$ $= 1,67 \cdot 10^{-3}$

Attention :

dans l'expression de  $K_f$  on utilise les concentrations et non pas les quantités de matière ! Il y a deux litres de solution.

$$\text{D'où : } K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6} = \frac{\frac{1,67 \cdot 10^{-3}}{2}}{\frac{0,498}{2} \times \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^6} = 1,0 \cdot 10^{37} \text{ soit } \varepsilon^6 = 2,14 \cdot 10^{-38}$$

$$\text{d'où } \varepsilon = 5,27 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

## III) Complexe thiocyanatofer(III)

On dissout 10g de thiocyanate d'ammonium dans  $800 \text{ cm}^3$  d'une solution de fer III. Quelle est la concentration molaire minimale en  $\text{Fe}^{3+}$  pour que leur présence soit révélée.

On précise que la couleur du complexe  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  est perceptible lorsque sa concentration dépasse  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$K_d[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 7,9 \cdot 10^{-3}$$

La constante de formation (inverse de  $K_d$ ) n'est pas grande devant 1000, la réaction est donc équilibrée.

On calcule la quantité de matière d'ions thiocyanate dans la solution :

$$n_0(\text{SCN}^-) = \frac{m(\text{NH}_4\text{SCN})}{M(\text{NH}_4\text{SCN})} = \frac{10}{76} = 0,132 \text{ mol} \text{ soit } [\text{SCN}^-]_0 = \frac{n_0(\text{SCN}^-)}{V} = \frac{0,132}{0,8} = 0,164 \text{ mol.L}^{-1}$$

On remplit le tableau de variation (le volume étant constant on raisonne en concentration)

	$\text{Fe}^{3+}$	+	$\text{SCN}^-$	=	$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$	Avancement (en mol.L <sup>-1</sup> )
Initialement (en mol.L <sup>-1</sup> )	$C_0$		0,164		0	0
Equilibre (en mol.L <sup>-1</sup> )	$C_0-x$ $= C_0 - 1,0 \cdot 10^{-5}$		0,164		$1,0 \cdot 10^{-5}$	$x$ $= 1,0 \cdot 10^{-5}$

$$\text{D'où : } K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{(C_0 - 1,0 \cdot 10^{-5}) \times 0,164} = \frac{1}{7,9 \cdot 10^{-3}} \text{ soit } C_0 = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

#### IV) Complexe tetracyanomercurate II

Calculer la concentration molaire en ion  $Hg^{2+}$  et en ion  $CN^-$  dans une solution de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  en  $Hg(CN)_4^{2-}$ .

$$K_d[Hg(CN)_4^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-42}$$



	$Hg(CN)_4^{2-}$	=	$Hg^{2+}$	+	4 $CN^-$
Initialement (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,10		0		0
Equilibre (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,10-C = 0,1		C		C

$$K_d = \frac{[Hg^{2+}][CN^-]^4}{[Hg(CN)_4^{2-}]} = \frac{C \times C^4}{0,1} \text{ donc } C = \sqrt[5]{0,1 \times K_d} = \mathbf{1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}}$$

#### V) Complexation compétitive : un même ligand pour deux ions métalliques

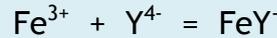
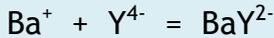
Un mélange contient 0,01 mol d'ions  $Ba^{2+}$ , 0,01 mol d'ions  $Fe^{3+}$  et 0,0050 mol d'ions  $Y^{4-}$  par litre (ion EthylèneDiamineTetraAcétique).

Déterminer la concentration molaire des différentes espèces à l'équilibre.

$$pK_d[BaY^{2-}] = 7,8 \quad pK_d[FeY^-] = 25$$



Deux réactions ont lieu et entrent en compétition :



$$K_{f1} = \frac{[BaY^{2-}]}{[Ba^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{7,8}$$

$$K_{f2} = \frac{[FeY^-]}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]} = 10^{25}$$

On peut considérer que c'est le fer qui se complexe en premier (très grande constante de formation).

	$Fe^{3+}$	+	$Y^{4-}$	→	$FeY^-$
Initialement (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,010		0,005		
Equilibre (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,01-x = 0,005		0,005-x = $\varepsilon$		x = 0,005

L'ion  $Y^{4-}$  est donc totalement consommé et il n'en reste plus pour complexer l'ion  $Ba^{2+}$ .

$$K_{f2} = \frac{[FeY^-]}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]} = 10^{25} \Leftrightarrow [Y^{4-}] = \frac{[FeY^-]}{[Fe^{3+}] \times 10^{25}} = 1,0 \cdot 10^{-25} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'ion  $Ba^{2+}$  ne pouvant pas être complexé (plus de  $Y^{4-}$ ) sa concentration vaut  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$K_{f1} = \frac{[BaY^{2-}]}{[Ba^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{7,8} \Leftrightarrow [BaY^{2-}] = 10^{7,8} \times [Ba^{2+}][Y^{4-}] = 6,3 \cdot 10^{-20} \text{ mol.L}^{-1}$$

Bilan :

$$[Fe^{3+}] = 0,005 \text{ mol.L}^{-1} [Ba^{2+}] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1} [FeY^-] = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Y^{4-}] = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} [BaY^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-20} \text{ mol.L}^{-1}$$

## VI) Dosage d'un complexe par complexation compétitive

L'ion EDTA  $Y^{4-}$  donne des complexes avec les ions  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ .

Ces complexes ont pour formules  $MgY^{2-}$  et  $CaY^{2-}$ .

A 10mL de solution contenant le complexe  $MgY^{2-}$  à la concentration de  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  on ajoute 10mL de solution de chlorure de calcium de concentration  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ .

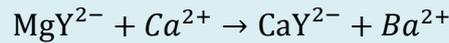
Déterminer la concentration molaire des différentes espèces à l'équilibre.

$$K_f(CaY^{2-}) = 10^{10,6} \quad K_f(MgY^{2-}) = 10^{8,7}$$



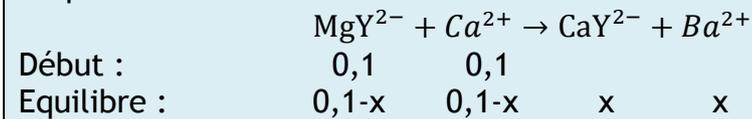
La constante de formation de  $CaY^{2-}$  est plus grande que celle de formation de  $MgY^{2-}$ . On peut donc penser que les ions calcium vont réagir préférentiellement sur les ions  $Y^{4-}$ .

On écrit l'équation de la réaction et on calcule sa constante :



$$K_r = \frac{[Mg^{2+}] \times [CaY^{2-}]}{[MgY^{2-}] \times [Ca^{2+}]} = \frac{K_f(CaY^{2-})}{K_f(MgY^{2-})} = 10^{1,9}$$

Cette réaction ne peut pas être considérée comme totale (limite pour un dosage). On peut remplir un tableau d'avancement :



$$K_r = \frac{x^2}{(0,1-x)^2} = 10^{1,9} \text{ soit } \frac{x}{0,1-x} = 8,9 \text{ donc } x = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$$

Bilan :

$$[Ca^{2+}] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Ba^{2+}] = 0,090 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[CaY^{2-}] = 0,090 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[MgY^{2-}] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

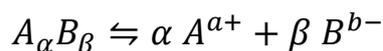
**I) Définition**

Lors d'une dissolution, un soluté (solide, liquide ou gaz) peut se dissoudre dans un solvant jusqu'à une certaine limite appelée **SATURATION**.

De la même façon si on ajoute deux ions dans une solution, il existe une concentration qu'ils ne pourront pas dépasser : il y a alors **PRECIPITATION**.

**I) Produit ionique et équilibre**

Le solide ionique  $A_\alpha B_\beta$  peut se dissoudre ou se former :



**Remarque :**

- vers la droite : dissolution
- vers la gauche : précipitation

**I.1) Produit ionique :**

Le produit ionique est une expression toujours vraie et s'exprime :

$$P_i = [A^{a+}]^\alpha \times [B^{b-}]^\beta$$

**I.2) Constante d'équilibre**

Lorsque l'état d'équilibre est atteint, une relation relie les concentrations des différentes espèces. C'est l'expression de la constante de solubilité :



$$K_S = [A^{a+}]^\alpha \times [B^{b-}]^\beta$$

Il y aura précipitation dès que  $P_i \geq K_S$

**Remarque :**

$K_S$  ne dépend que de la température.

L'expression de  $K_S$  n'est utilisable que si l'équilibre existe, c'est-à-dire si et seulement si il y a du solide dans la solution (même un grain...).

On définit :  $pK_S = -\log K_S$        $K_S = 10^{-pK_S}$

**I.3) Solubilité**

On appelle la **SOLUBILITE** la quantité de soluté qu'on peut dissoudre dans 1L de solution. La solubilité s'exprime en mol.L<sup>-1</sup> ou en g.L<sup>-1</sup>

## II) Exercices

### II.1) Dissolution

Calculer la solubilité du phosphate d'argent  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$  et  $\text{g.L}^{-1}$ ) connaissant la constante de solubilité  $K_S = 1,3 \cdot 10^{-20}$ . En déduire la concentration des ions dans la solution.

**Données :**

Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$      $M_{\text{Ag}}=108\text{g.mol}^{-1}$      $M_{\text{P}}=31\text{g.mol}^{-1}$      $M_{\text{O}}=16\text{g.mol}^{-1}$

### II.2) Précipitation

Dans  $V_1=50\text{mL}$  de solution de chlorure de sodium de concentration  $C_1=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  on verse une goutte d'une solution de nitrate d'argent de concentration  $C_2=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Donnée :  $K_S(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$     Volume d'une goutte :  $V_2=0,05\text{mL}$

- 1) Y a-t-il précipitation ?
- 2) Si oui déterminer la concentration des ions.



1) On calcule la concentration des deux ions après le mélange (en supposant qu'ils restent dissous) :

$[\text{Cl}^-]_{\text{ini}} = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2} = C_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  on peut négliger le volume de la goutte

$$[\text{Ag}^+]_{\text{ini}} = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \times 0,05 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

On calcule le produit ionique :  $P_i = [\text{Ag}^+]_{\text{ini}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{ini}} = 1,0 \cdot 10^{-8}$

$P_i > K_S$  donc il y a précipitation.

2) On réalise le tableau d'avancement.

La réaction est totale car  $K_r = 1 / K_S \gg 10^3$

	$\text{Ag}^+$	+	$\text{Cl}^-$	=	$\text{AgCl (s)}$
Initialement (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	$1,0 \cdot 10^{-5}$		$1,0 \cdot 10^{-3}$		0
Équilibre (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	$\varepsilon$		$1,0 \cdot 10^{-3} - x$ $= 1,0 \cdot 10^{-3}$		

$$K_S = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10} = 1,0 \cdot 10^{-3} \times \varepsilon \quad \text{d'où } \varepsilon = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

D'où :

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Ag}^+] &= 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

### II.3) pH et précipitation

Soit une solution de chlorure de magnésium  $MgCl_2$  de concentration molaire en soluté  $C_1=0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$  dans laquelle on ajoute de la soude solide.

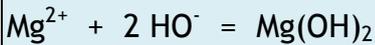
A partir de quel pH l'hydroxyde de magnésium précipite-t-il ?

Donnée :  $K_S(Mg(OH)_2) = 1,3 \cdot 10^{-11}$



La réaction est totale car  $K_r = 1 / K_S = 7,7 \cdot 10^{10} \gg 10^3$

	$MgCl_2$	$=$	$Mg^{2+}$	$+$	$2 Cl^-$
Initialement (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,0100				0
Equilibre (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	0		0,0100		0,0200



On calcule le produit ionique :  $P_i = [Mg^{2+}] \times [HO^-]^2$

Le précipité apparaîtra lorsque le produit ionique sera égal au produit de solubilité.

$$K_S = [Mg^{2+}] \times [HO^-]^2 \Leftrightarrow [HO^-] = \sqrt{\frac{K_S}{[Mg^{2+}]}} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Donc à partir d'un **pH égal à 9,55**.

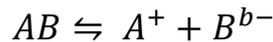
### III) Facteurs influençant la solubilité

#### III.1) Température

Si une dissolution est endothermique, la chauffer augmentera la solubilité (donc  $K_S$ ).  
C'est le plus souvent le cas.

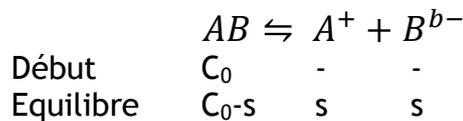
#### III.2) Ions communs

On cherche à dissoudre le composé AB dans une solution :



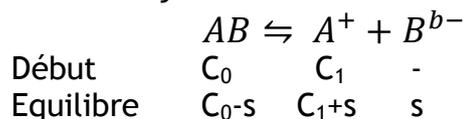
Si la solution contient déjà des ions  $A^+$  ou  $B^-$  il sera plus difficile de dissoudre le soluté.

1) Dans de l'eau pure :



Donc  $K_S = [A^+] \times [B^-] = s^2$

2) Dans une solution contenant déjà des ions  $A^+$  :



Donc  $K_S = [A^+] \times [B^-] = s \times (C_1 + s)$

**a) Exercice 1 : dissolution du bromure d'argent**

Calculer la solubilité  $s$  du bromure d'argent de formule  $\text{AgBr}$ .

On donne  $(K_S(\text{AgBr})) = 5 \cdot 10^{-13}$

1) Dans l'eau pure

2) Dans une solution de bromure de sodium de concentration 0,10 M.

**b) Exercice 1 : dissolution de du sulfate d'argent**

Calculer la solubilité  $s$  du sulfate d'argent de formule  $\text{Ag}_2\text{SO}_4^{2-}$ .

On donne  $(K_S(\text{Ag}_2\text{SO}_4)) = 1,6 \cdot 10^{-5}$

1) Dans l'eau pure

2) Dans une solution de sulfate de sodium de concentration 0,10 M.

**c) Exercices 1 : Chlorure d'argent dans l'eau**

Calculer la solubilité de ce soluté et la concentration de chaque espèce à la saturation.

Donnée :  $K_S(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$

On trouve  $s = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**d) Chlorure de plomb II dans l'eau**

Calculer la solubilité de ce soluté et la concentration de chaque espèce à la saturation.

Donnée :  $K_S(\text{PbCl}_2) = 1,7 \cdot 10^{-5}$

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

**e) Hydroxyde d'aluminium III dans l'eau**

Calculer la solubilité de ce soluté et la concentration de chaque espèce à la saturation.

Donnée :  $K_S(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,0 \cdot 10^{-33}$

On trouve  $s = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

## I) Définitions

**Oxydant:** espèce chimique capable de **gagner** un ou plusieurs électrons.

**Réducteur:** espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons.

**Oxydation :** perte d'un (ou plusieurs) électron(s). Un réducteur est oxydé.

**Réduction :** gain d'un (ou plusieurs) électron(s). Un oxydant est réduit.

**Couple redox :**

Un couple oxydant/réducteur est constitué de deux entités chimiques (dites **conjuguées**) qui se transforment l'une en l'autre par transfert d'électrons.

Pour chaque couple, on associe une **demi-équation** : oxydant + n e<sup>-</sup> = réducteur

Remarque :

**Les électrons libres n'existent pas en solution aqueuse**, cette écriture est formelle et constitue une schématisation. Les électrons s'échangeront donc soit d'espèce chimique à espèce chimique, soit au sein d'un circuit électrique.

## I) Réaction chimique

### I.1) Classement des couples

Le "pouvoir" oxydant d'un couple est caractérisé par son potentiel standard E<sup>0</sup> (à une température donnée).

Plus E<sup>0</sup> est grand plus l'oxydant est fort (et le réducteur faible).

Par convention le couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> sert de référence : E<sup>0</sup>(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>)=0,00 V

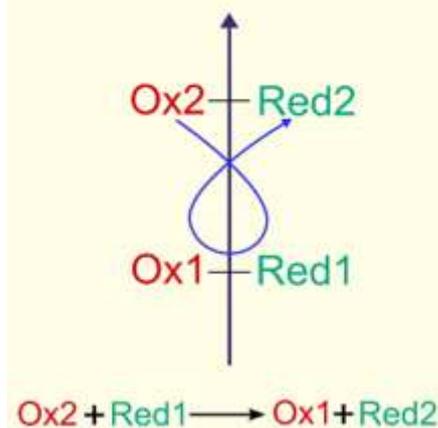
### I.2) Réaction chimique

Si on classe les couples par potentiel standard croissant, alors la réaction spontanée sera celle qui fait réagir l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort.

Cette règle fait que le sens de la réaction ressemble à la lettre grecque "gamma" si on oriente l'axe des potentiels vers le haut.

Dans l'exemple ci-contre Ox<sub>2</sub> réagira naturellement avec Red<sub>1</sub>, par contre Ox<sub>1</sub> ne réagira pas naturellement avec Red<sub>2</sub>.

Pouvoir oxydant croissant

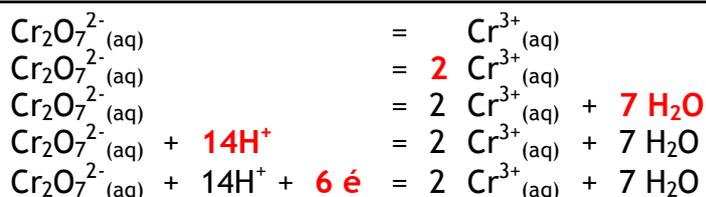


### I.3) Equilibrer une demi-équation

La méthode suivante permet d'équilibrer toutes les demi-équations :

Pour illustrer on prendra le couple Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>(aq)/Cr<sup>3+</sup>(aq)

- 1) Noter l'oxydant et le réducteur.
- 2) Equilibrer les espèces autre que O et H.
- 3) Equilibrer les atomes O à l'aide de H<sub>2</sub>O.
- 4) Equilibrer les atomes H à l'aide de H<sup>+</sup>.
- 5) Equilibrer les charges à l'aide d'électrons.





### b) Cas du chlore

Donner pour chaque composé chloré suivant :

- 1) la structure de LEWIS
- 2) La géométrie (VSEPR)
- 3) Le nombre d'oxydation du chlore

Ion chlorate	Ion chlorine	Ion chlorure	Dichlore	Ion hypochlorite	Dioxyde de chlore	Ion perchlorate
$ClO_3^-$	$ClO_2^-$	$Cl^-$	$Cl_2$	$ClO^-$	$ClO_2$	$ClO_4^-$
$AX_3E$	$AX_2E_2$			$AXE_3$	$AX_2E$	$AX_4$

### c) Oxydation ou réduction

Lorsque le nombre d'oxydation augmente l'élément est oxydé, s'il diminue il est réduit.

Espèce	Nombre d'oxydation	Espèce	Nombre d'oxydation
Fe	Fe : 0	$NO_3^-$	$no(N) + 3x(-II) = -I \rightarrow N : V$
$Cu^{2+}$	Cu : +II	$MnO_4^-$	Mn : VII
$O_2$	O : 0	$Mn^{2+}$	Mn : +II
$Fe_2O_3$	$2no(Fe) + 3x(-II) = 0 \rightarrow Fe : +III$	$MnO_2$	Mn : +IV

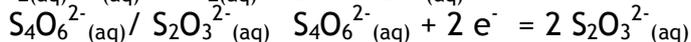
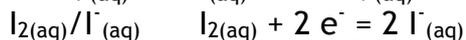
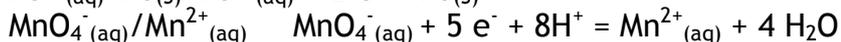
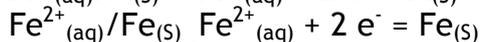
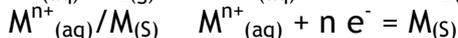
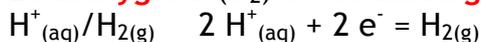
## II) La classification périodique

Il existe un lien entre les propriétés oxydantes et réductrices de certaines espèces chimiques et la position des éléments dans la classification périodique des éléments chimiques qui les constituent.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

Tous les **métaux** sont des **réducteurs**.

Le **dioxygène** ( $O_2$ ) et les **dihalogènes** ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  et  $I_2$ ) sont des **oxydants**.



# Exercices C11 : Oxydo-réduction

## I) Ecrire et équilibrer une équation d'oxydo-réduction

On fait réagir ensemble des ions perchlorate  $\text{ClO}_4^-$  (aq) et des ions iodures  $\text{I}^-$  (aq).

1. Ces deux espèces chimiques peuvent-elles réagir ensemble ? Justifier.
2. Quelle condition sur les potentiels standards de ces deux couples est nécessaire si on veut que cette réaction soit thermodynamiquement possible.
3. Ecrire les demi-équations correspondantes.
4. Ecrire et équilibrer l'équation de réaction d'oxydo-réduction en milieu acide.

**Données :**  $\text{ClO}_4^-$  (aq) /  $\text{Cl}^-$  (aq)       $\text{I}_2$  /  $\text{I}^-$  (aq)

## II) Equilibrer une équation d'oxydo-réduction en milieu basique

Equilibrer les équations suivantes en milieu basique.

1.  $\text{ClO}^-$  (aq) + 2  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$  = 2  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  +  $\text{Cl}^-$  (aq)
2.  $\text{NO}_3^-$  (aq) +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{S}^{2-}$  =  $\text{S}$  +  $\text{NO}_2^-$  (aq) + 2  $\text{HO}^-$

## III) Action de l'acide nitrique sur l'aluminium

On fait réagir 2,7 g d'aluminium dans 50,0 mL de nitrate de potassium de concentration 0,100 mol.L<sup>-1</sup>

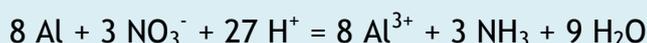
Il se forme des ions aluminium III et un dégagement gazeux d'ammoniac.

1. Ecrire et équilibrer l'équation de la réaction.
2. Calculer en fin de réaction la masse des produits solides restant et les concentrations en ions en solution.

**Données :**  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,68 \text{ V}$        $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NH}_3) = 0,87 \text{ V}$

L'aluminium a un numéro atomique égal à 13 et une masse atomique égale à 27,0 g.mol<sup>-1</sup>.

Equation de réaction :



Les réactifs vont donc réagir dans les proportions :  $n_{\text{Al}} = \frac{8}{3} \times n_{\text{NO}_3^-}$

Quantités de matière initiales :

$$n_{(\text{Al})}^\circ = \frac{m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} = \frac{2,7}{27} = \mathbf{0,1 \text{ mol}}$$

$$n_{(\text{NO}_3^-)}^\circ = [\text{NO}_3^-] \times V_{\text{sol}} = 0,100 \times 50.10^{-3} = \mathbf{5,00.10^{-3} \text{ mol}}$$

Les ions nitrate seront clairement le réactif limitant (quantité initiale bien inférieure à la quantité d'aluminium, même si les coefficients stœchiométriques sont tels que l'aluminium est consommé en plus grande quantité).

On pourrait aussi faire un tableau d'avancement, mais ici la réponse est évidente.

Quantités de matière finales :

$$n_{(\text{Al}^{3+})}^{\text{final}} = \frac{8}{3} \times 5,00.10^{-3} = \mathbf{1,33.10^{-2} \text{ mol}} \text{ donc } [\text{Al}^{3+}] = \frac{1,33.10^{-2}}{50.10^{-3}} = \mathbf{0,27 \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$n_{(\text{Al})}^{\text{final}} = 0,1 - 1,33.10^{-2} = \mathbf{8,67.10^{-2} \text{ mol}} \text{ donc } m_{\text{Al}} = 8,67.10^{-2} \times 27 = \mathbf{2,34 \text{ g}}$$

## IV) Elimination des ions cyanure

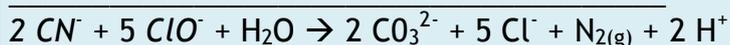
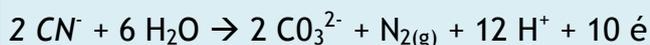
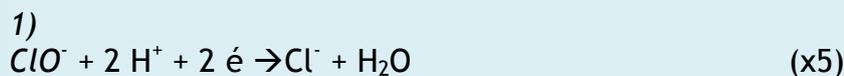
BTS Métiers de l'eau 2014-2016

H. Abbas - Lycée Pierre Gilles de Gennes 04000 Digne

Les ions cyanure  $CN^-$  doivent être éliminés après utilisation industrielle en raison de leur forte toxicité. Il faut travailler en milieu basique. On utilise les ions hypochlorites  $ClO^-$  qui se réduisent en ions  $Cl^-$ . L'ion  $CN^-$  s'oxyde en  $CO_3^{2-}$  et  $N_2(g)$ .

1) Ecrire l'équation de la réaction

2) Quel volume de la solution d'ions hypochlorites  $ClO^-$  à  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  faut-il utiliser pour oxyder  $0,0010$  moles d'ions  $CN^-$  ?



Ce qui donne en milieu basique :



$$2) \quad n_{ClO^-} = \frac{5}{2} \times n_{CN^-} \text{ donc } V_{solution} = \frac{(\frac{5}{2} \times n_{CN^-})}{C_{solution}} = 5 \cdot 10^{-3} L = 5 mL$$

### V) Réactions entre métaux et ions métalliques

On plonge une lame de cuivre dans une solution de sulfate ferreux (cas 1) et une autre dans une solution de nitrate d'argent (cas 2).

- Donner les formules des solutions de sulfate ferreux et de nitrate d'argent.
- Qu'observe-t-on dans chaque cas ? Expliquer.
- Calculer le potentiel d'une demi-pile composée d'une lame de platine plongeant dans une solution contenant  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions ferreux et  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions ferriques.
- Calculer le potentiel d'une demi-pile composée d'une lame de cuivre plongeant dans une solution contenant  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions cuivriques.
- On associe ces deux demi-piles.
  - Faire un schéma de la pile en indiquant les polarités des électrodes, le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
  - Quelle est la f.e.m de cette pile ?
  - Ecrire l'équation de la réaction de fonctionnement.
  - Calculer la constante d'équilibre relative à la réaction. Calculer le quotient réactionnel en début de réaction. Que peut-on en conclure ?

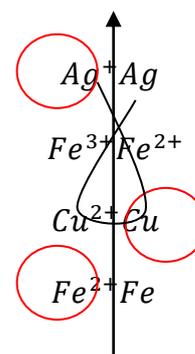
Données :

$$E^\circ (Fe^{2+}_{(aq)} / Fe_{(s)}) = -0,44 V ; E^\circ (Ag^+_{(aq)} / Ag_{(s)}) = 0,80 V ; E^\circ (Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}) = 0,77 V ;$$

$$E^\circ (Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}) = 0,34 V$$

1) Sulfate ferreux :  $(Fe^{2+}; SO_4^{2-})$  Nitrate d'argent :  $(Ag^+; NO_3^-)$

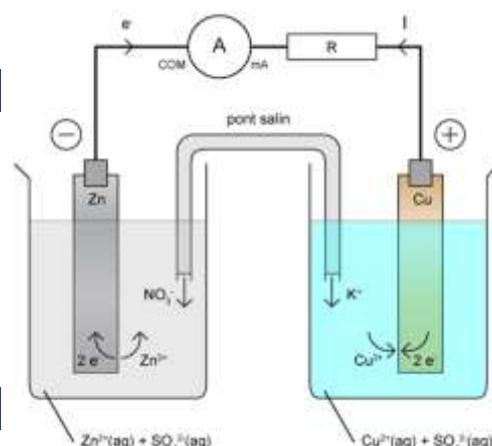
2) On voit que la lame de cuivre ne peut réagir "naturellement" qu'avec les ions argent.



## I) Principe de fonctionnement

### I.1) Constitution de la pile

Une pile est constituée de deux demi-piles reliées par un pont conducteur (ferme le circuit). Chaque demi-pile est constituée d'une électrode métallique plongeant dans une solution contenant un ion du métal.



### I.2) Ecriture de la pile

Par convention la pile s'écrit :



### I.3) Générateur ou récepteur

#### a) Générateur

La pile fonctionne en générateur si les réactions spontanées ont lieu aux électrodes. Dans ce cas la borne - (qui donne les électrons) est le lieu de l'**oxydation** : **ANODE**.

#### b) Récepteur : électrolyseur

Si on place un générateur qui impose aux électrons un sens contraire à celui du cas précédent, la pile est transformée en électrolyseur. Dans ce cas la borne - est le lieu de la **réduction** : **CATHODE**.

### I.4) Potentiel standard (ou normal)

#### a) Définition

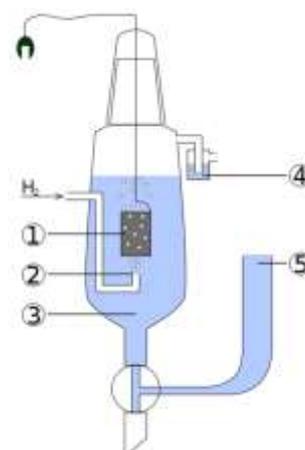
C'est le potentiel  $E^\circ$  d'un couple pris dans les conditions standards :  
 Concentration des ions =  $1 \text{ mol.L}^{-1}$   
 Pressions des gaz = 1bar  
 Température = 298K (25°C)

#### b) Electrode de référence

C'est l'électrode donc le potentiel standard est nul (par convention).

On parle d'Electrode Normale à Hydrogène (**ENH**) :  
 $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$

Cette électrode est constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution 1M d'acide barbotant sous un courant de dihydrogène à la pression standard (1 bar). Cette électrode, difficile à utiliser, est remplacée par une électrode au Calomel saturée...



Electrode à Hydrogène

## I) Potentiel d'électrode : loi de Nernst

### I.1) Relation de Nernst

On veut déterminer le potentiel du couple Ox/Red tel que :



La relation de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^c} \right)$$

Avec :

R = 8,31 USI

T = température en K

F = 96500C (constante de Faraday)

n = nombre d'électrons échangés



Si on se place à 25°C (298K) on peut écrire :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^c} \right)$$

### I.2) Espèces intervenant dans la demi-équation

Dans le cas où la demi-équation nécessite des espèces autres que l'oxydant et le réducteur du couple, ces espèces interviennent dans le calcul du potentiel :



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left( \frac{[\text{Ox}]^a \times [\text{B}]^b}{[\text{Red}]^c \times [\text{D}]^d} \right)$$

Si les espèces ne sont pas ioniques il faudra remplacer les concentrations par :

**1** si l'espèce est **SOLIDE**

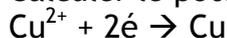
**1** s'il s'agit du **SOLVANT** (eau en général)

La **pression partielle** s'il s'agit d'un **GAZ**

## II) Exemples

### II.1) lame de cuivre dans solution d'ions $\text{Cu}^{2+}$ 0,5M

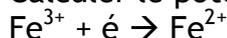
Calculer le potentiel de cette demi-pile, sachant que  $E^\circ = 0,34\text{V}$ .



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]^2) = 0,34 + 0,06 \log(0,5) = 0,33 \text{ V}$$

### II.2) Fil de platine dans solution équimolaire $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

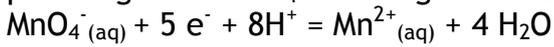
Calculer le potentiel de cette demi-pile, sachant que  $E^\circ = 0,77\text{V}$ .



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = 0,77 \text{ V car } \log(1)=0$$

### II.3) Influence du pH

On prend une électrode de platine plongeant dans une solution équimolaire d'ions permanganate  $MnO_4^-$  et manganèse  $Mn^{2+}$ .



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \right) = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right) + \frac{0,06}{5} \log([H^+]^8)$$

$\log(a)^b = b \cdot \log(a)$  d'où  $\log([H^+]^8) = 8 \log([H^+]) = -8pH$

$[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$  d'où  $\log \left( \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right) = 0$

donc :

$$E = 1,51 - \frac{0,06 \times 8}{5} pH = 1,51 - 0,96 \cdot pH$$

Le potentiel de cette demi-pile diminue avec le pH...

# Exercices C11 : Loi de Nernst

## I) Action de l'acide nitrique sur l'aluminium

On constitue une pile à l'aide d'une électrode constituée du couple (Ag<sup>+</sup>(aq)/Ag(s)) et d'une électrode constituée par le couple (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup>). Ce dernier couple est obtenu en utilisant une solution de dichromate de potassium, une solution de sulfate de chrome (III) et une solution d'acide sulfurique.

Les conditions de l'expérience sont les conditions standards.

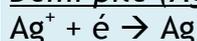
- 1) Donner la formule chimique de la solution de dichromate de potassium ainsi que sa concentration.
- 2) Donner la formule chimique de la solution de sulfate de chrome (III) ainsi que sa concentration.
- 3) Donner la formule chimique de la solution d'acide sulfurique ainsi que sa concentration.
- 4) Comment réaliser l'électrode (Ag<sup>+</sup>(aq)/Ag(s)) ? Donner la concentration de la solution utilisée.
- 5) Faire le schéma de la pile ainsi constituée. Préciser les polarités en les justifiant. Indiquer le sens du courant traversant le circuit et le circuit du mouvement des électrons.
- 6) Calculer la force électromotrice de la pile en début de fonctionnement.

**Données :**  $E^\circ(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) = 0,80 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$



- 1) (2 K<sup>+</sup> ; Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) de concentration molaire en soluté 1 mol.L<sup>-1</sup>.
- 2) (2 Cr<sup>3+</sup> ; 3 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) de concentration molaire en soluté 1 mol.L<sup>-1</sup>.
- 3) (2 H<sup>+</sup> ; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) de concentration molaire en soluté 1 mol.L<sup>-1</sup>.
- 4) L'électrode sera en argent (métal) et plongera dans une solution contenant des ions argent à la concentration 1 mol.L<sup>-1</sup>.
- 6)

Demi pile (Ag<sup>+</sup>/Ag) :



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \times \log[\text{Ag}^+] = 0,80 \text{ V}$$

Demi pile (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup>):



$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,06}{6} \times \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,37 \text{ V}$$

La fem de la pile vaut donc  $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,57 \text{ V}$

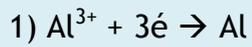
## I)

Calculer le potentiel de chacune des électrodes suivantes à 25°C, par rapport à l'électrodestandard à hydrogène :

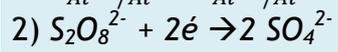
- 1) lame d'aluminium plongeant dans une solution de chlorure d'aluminium de concentration 2,5.10<sup>-2</sup>mol.L<sup>-1</sup>.
- 2) lame de platine plongeant dans une solution à 1,0.10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> en ions sulfate et 1,0.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> en ions peroxodisulfate S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>.
- 3) lame de platine recouverte de noir de platine sur laquelle arrive du dichlore gazeux à la pression de 0,8 bar et plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,050mol.L<sup>-1</sup>.

**Données :**  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}_{(\text{s})}) = -1,66 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,00 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ .

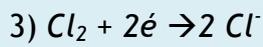




$$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 + \frac{0,06}{3} \times \log[\text{Al}^{3+}] = 1,70\text{V}$$



$$E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2} = 1,94\text{V}$$



$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} = 1,44\text{V}$$

## I) Généralités

## I.1) Principe

Le diagramme de Pourbaix permet de connaître les domaines d'existence des différentes formes prises par une espèce chimique en fonction du pH.

Il s'agit par exemple de savoir, lorsqu'on place un métal dans l'eau, s'il sera oxydé ou non.

## I.2) Limites du modèle

Ce diagramme ne donne **aucune information sur la vitesse de réaction**. Il se peut donc qu'une réaction soit thermodynamiquement possible mais très lente... on parlera de **blocage cinétique**.

Ce diagramme dépend de la température.

## II) Tracé du diagramme

Les frontières entre les espèces sont des portions de droites. On trouve leur équation en utilisant les équations de Nernst, les constantes d'acidité etc.

Dans un diagramme de Pourbaix les concentrations des espèces doivent être précisées.

## II.1) Frontières horizontales

Soit le couple  $Cl_2/Cl^-$

$$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^- \quad E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2} \right)$$

On voit que le potentiel ne dépend pas du pH...

**S'il n'y a pas d'ion  $H^+$  dans la demi-équation redox,  $E$  ne dépend pas du pH : la frontière est horizontale !**

## II.2) Frontières verticales

Soit le couple  $HClO/ClO^-$

$$HClO \rightarrow ClO^- + H^+ \quad K_a = \frac{1}{[ClO^-][H^+]} \quad \text{donc} \quad [H^+] = \frac{1}{[ClO^-] \cdot K_a}$$

Lorsque **les deux espèces ne font pas partie d'un couple redox**, mais d'un couple acido-basique, la frontière est verticale, c'est-à-dire qu'elle dépend uniquement du pH...

**Les frontières verticales séparent des espèces de même degré d'oxydation.**

## II.3) Autres frontières

Soit le couple  $HClO/Cl^-$

$$HClO + H^+ + e \rightarrow Cl^- + H_2O \quad E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[HClO][H^+]}{[Cl^-]} \right)$$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[HClO]}{[Cl^-]} \right) - 0,03pH$$

Ce sera une portion de droite de pente -0,03...

**Ces frontières séparent deux espèces de nombre d'oxydation différent, pour lesquelles la demi-équation contient des ions  $H^+$ .**

### III) Quelques exemples

#### III.1) Diagramme de l'eau

Ce diagramme est obligatoirement à connaître, puisque c'est à partir de lui que l'on pourra savoir si une espèce est stable ou non dans l'eau.

Données :

Potentiels standards :

$$E_0(O_2/H_2O) = 1,23V$$

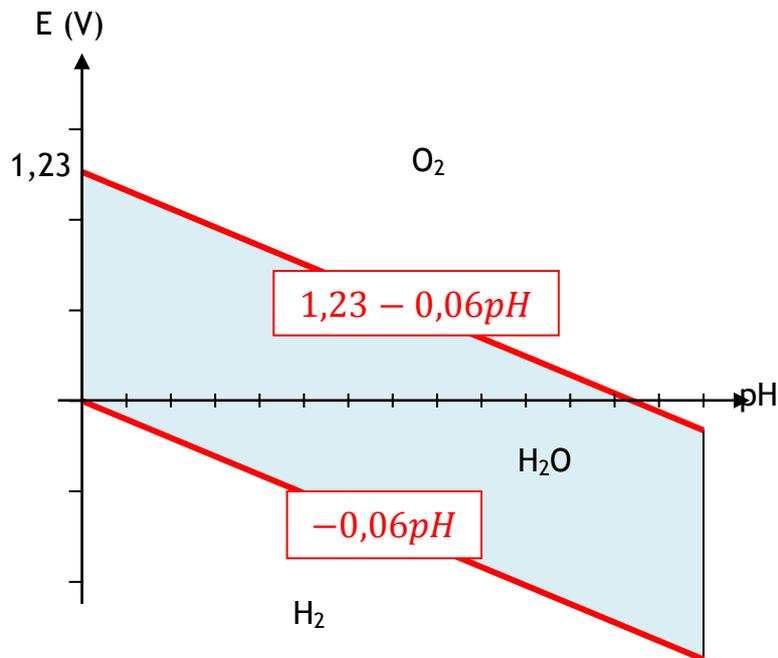
$$E_0(H^+/H_2) = 0,00V$$



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{O_2} \times [H^+]^4}{1} \right) \text{ d'où } E = 1,23 - 0,06pH$$



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[H^+]^2}{P_{O_2}} \right) \text{ d'où } E = -0,06pH$$



### III.2) Diagramme du chlore

Données :

Potentiels standards :  $E_{(ClO^-/Cl^-)}^0 = 0,89V$ ,  $E_{(HClO/Cl_2)}^0 = 1,59V$ ,  $E_{(Cl_{2(aq)}/Cl^-)}^0 = 1,40V$

Constante d'acidité :  $K_{A(HClO/ClO^-)} = 7,4$

Aux frontières, concentration en chlore dissout égal à  $1\text{mol.L}^{-1}$ .

Degrés d'oxydation :

+I :  $HClO$  |  $ClO^-$   
 0 :  $Cl_2$   
 -I :  $Cl^-$

Equations des frontières :

Frontière  $HClO/Cl_2$  :  $2HClO + 2H^+ + 2e \rightarrow Cl_2 + 2H_2O$

$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[HClO]^2 \times [H^+]^2}{[Cl_2]} \right)$  d'où  $E = 1,59 - 0,06pH$  oblique de pente -0,06

Frontière  $Cl_2/Cl^-$  :  $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$

$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} \right)$  d'où  $E = 1,40$  horizontale

Frontière  $HClO/Cl^-$  :  $HClO + H^+ + 2e \rightarrow Cl^- + H_2O$

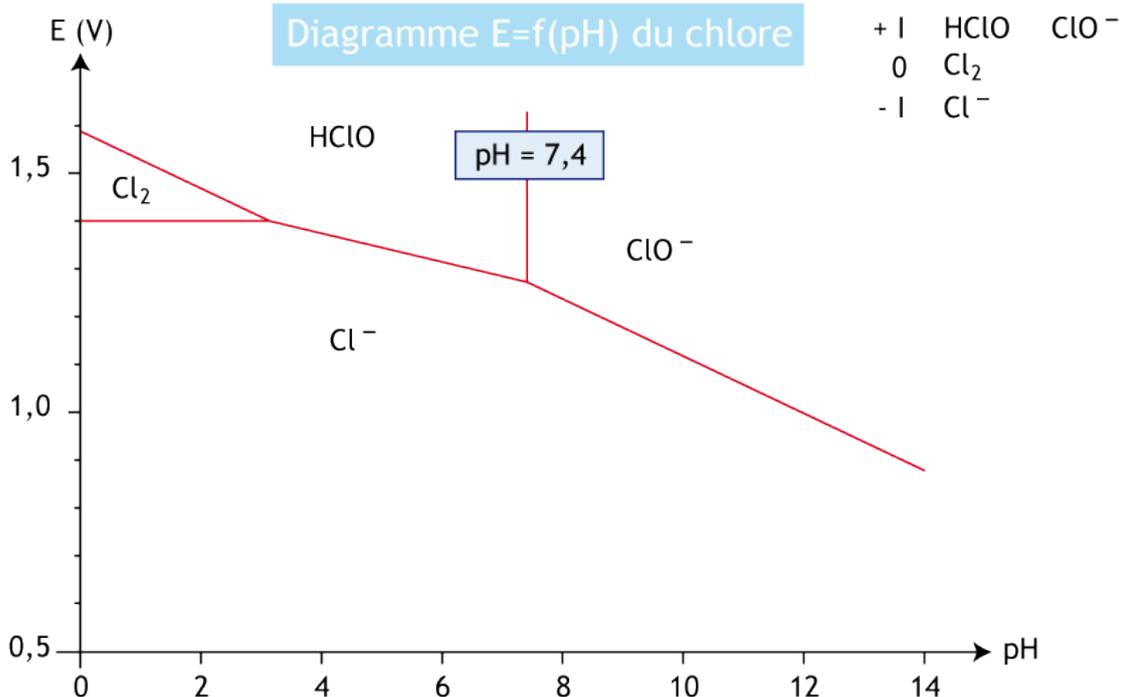
$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[HClO] \times [H^+]}{[Cl^-]} \right)$  d'où  $E = E^0 - 0,03pH$  oblique de pente -0,03

Frontière  $HClO/ClO^-$  :  $HClO \rightarrow ClO^- + H^+$

$K_{A(HClO/ClO^-)} = \frac{[ClO^-] \times [H^+]}{[HClO]} \Leftrightarrow pH = pK_{A(HClO/ClO^-)}$  d'où  $pH = 7,4$  verticale

Frontière  $ClO^-/Cl^-$  :  $ClO^- + H^+ + e \rightarrow Cl^- + H_2O$

$E = E^0 + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[ClO^-] \times [H^+]}{[Cl^-]} \right)$  d'où  $E = 0,89 - 0,06pH$  oblique de pente -0,06



### III.3) Diagramme du fer

BTS Métiers de l'eau 2014-2016

H. Abbas - Lycée Pierre Gilles de Gennes 04000 Digne

Données :

Potentiels standards :  $E_{0(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0,77V$ ,  $E_{0(Fe^{2+}/Fe)} = -0,45V$

Constante d'acidité :  $K_s(Fe(OH)_2) = 4,87 \cdot 10^{-17}$ ,  $K_s(Fe(OH)_3) = 2,79 \cdot 10^{-39}$

Aux frontières, la concentration en espèce fer dissoute  $C=10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Degrés d'oxydation : +III :  $Fe^{3+} | Fe(OH)_3$

0 :  $Fe^{2+} | Fe(OH)_2$

-I :  $Fe$

Equations des frontières :

Frontière  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  :  $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$

$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$  d'où  $E = 0,77$  horizontale

Frontière  $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$  :  $Fe^{3+} + 3HO^- \rightarrow Fe(OH)_3$

$K_s(Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}] \times [HO^-]^3$  d'où  $pH = 3,15$  verticale

Frontière  $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$  :  $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e \rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$

$E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} \right)$  d'où  $E = \dots - 0,18 \cdot pH$  oblique de pente -0,18

Frontière  $Fe^{2+}/Fe$  :  $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$

$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log([Fe^{2+}])$  d'où  $E = -0,63$  horizontale

Frontière  $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$  :  $Fe^{2+} + 2HO^- \rightarrow Fe(OH)_2$

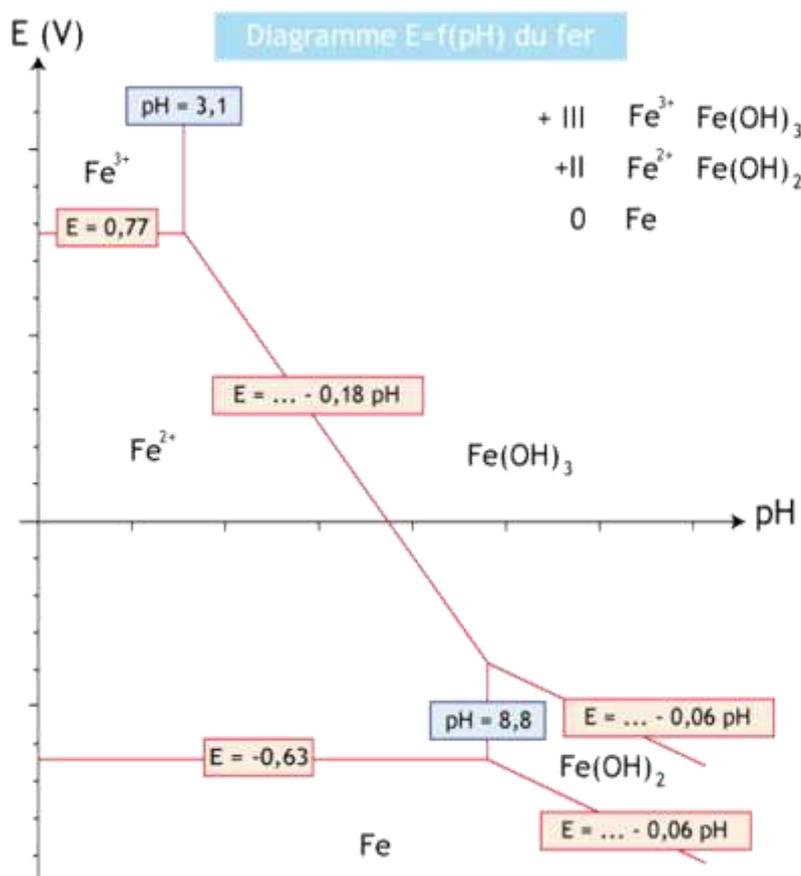
$K_s(Fe(OH)_2) = [Fe^{2+}] \times [HO^-]^2$  d'où  $pH = 8,84$  verticale

Frontière  $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$  :  $Fe(OH)_3 + H^+ + e \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2O$

$E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log([H^+])$  d'où  $E = \dots - 0,06 \cdot pH$  oblique de pente -0,06

Frontière  $Fe(OH)_2/Fe$  :  $Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow Fe + 2H_2O$

$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log([H^+]^2)$  d'où  $E = \dots - 0,06 \cdot pH$  oblique de pente -0,06



# Exploiter les diagrammes de Pourbaix

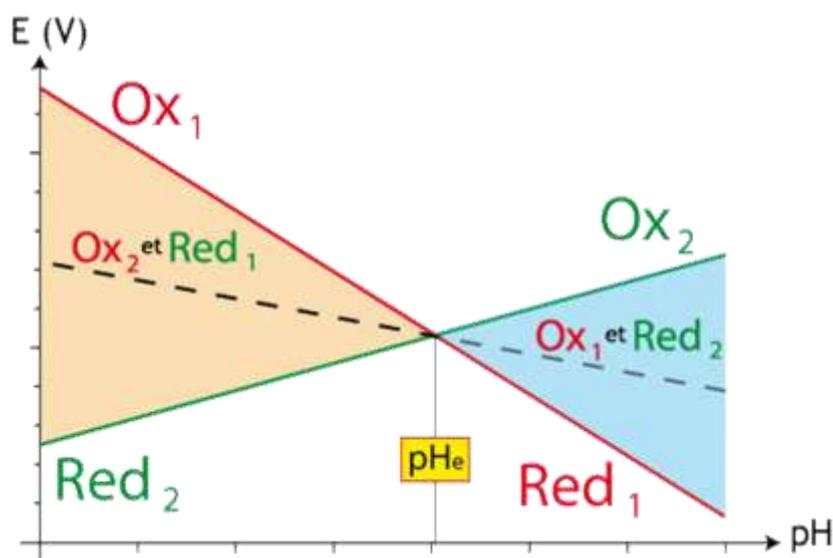
## I) Principe

L'utilisation d'un diagramme potentiel-pH repose sur le critère suivant :

Dans un système à l'équilibre thermodynamique, tous les couples rédox présents ont le même potentiel.

## I) Interprétation graphique

Prenons deux couples redox et traçons les deux frontières associées :

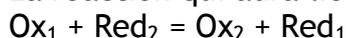


1)  $pH < pHe$

a) On met en présence **Ox1** et **Red2**

On voit qu'ils sont dans des domaines **dissociés**.

La réaction qui aura lieu est donc :



Le potentiel de la solution sera alors compris entre les deux frontières (pointillés).

b) On met en présence **Ox2** et **Red1**

Rien ne se passe puisque **Ox2** et **Red1** peuvent exister dans le même domaine (zone orange).

2)  $pH > pHe$

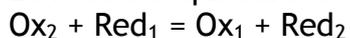
a) On met en présence **Ox1** et **Red2**

Rien ne se passe puisque **Ox1** et **Red2** peuvent exister dans le même domaine (zone bleue).

b) On met en présence **Ox2** et **Red1**

On voit qu'ils sont dans des domaines **dissociés**.

La réaction qui aura lieu est donc :



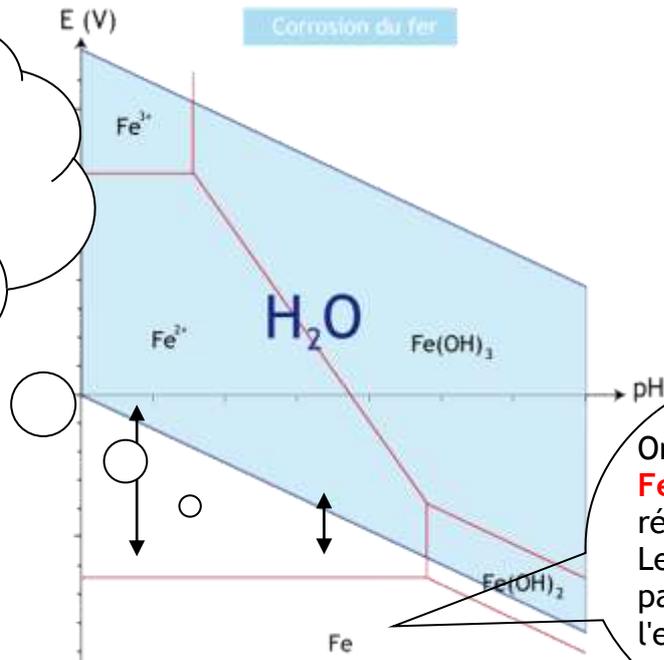
Le potentiel de la solution sera alors compris entre les deux frontières (pointillés).

## II) Exemple : oxydation du fer

On observe que la différence des potentiels est bien plus grande lorsque le pH est faible, ce qui explique que la réaction du fer dans l'eau est **favorisée en milieu acide**.



action  $\text{HCl } 1\text{mol.L}^{-1}$  sur du fer



On voit que le fer **Fe** est toujours plus réducteur que l'eau. Le fer ne sera donc pas stable dans l'eau, **il s'oxydera...**

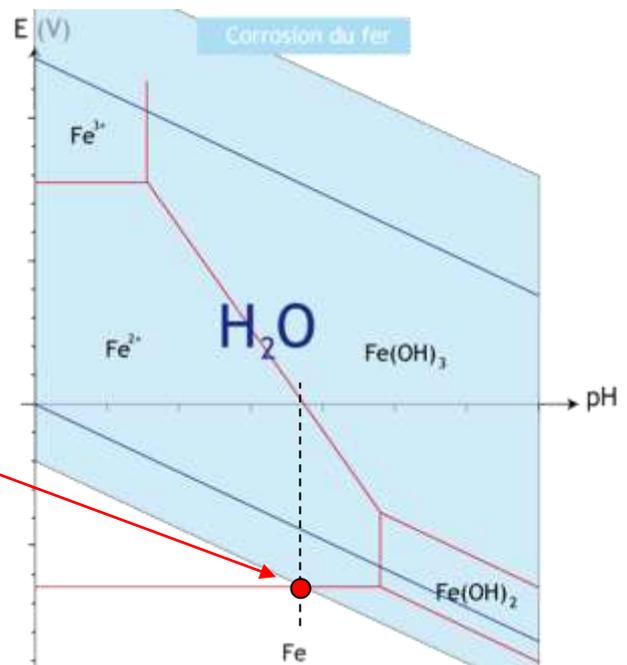
## III) Blocage cinétique

Thermodynamiquement, une réaction peut être possible mais très lente. On observera alors que dans la réalité elle ne se fait pas : on parlera de **blocage cinétique**.

Pour cette raison on baissera la frontière inférieure de l'eau de 0,2V et on montera la frontière supérieure de l'eau de 0,4V.

Dans le cas du diagramme du fer ci-contre on voit bien qu'en réalité le fer n'est plus oxydé si le pH est supérieur à 7,5...

Le fer est "stable" en solution basique.

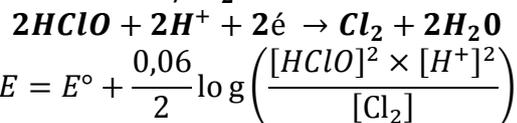


#### IV) Dismutation

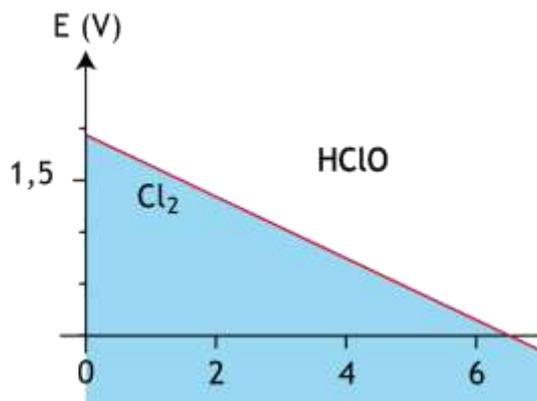
La **dismutation** d'une espèce a lieu lorsqu'elle est à la fois l'oxydant le plus fort d'un couple et le réducteur plus fort d'un autre couple.

Exemple : le dichlore

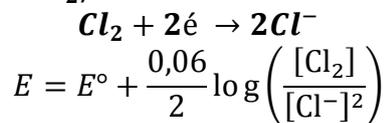
Frontière  $HClO/Cl_2$  :



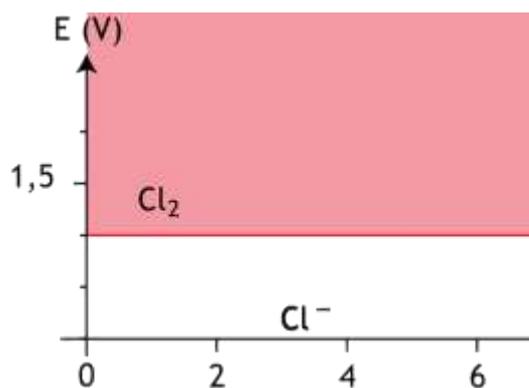
d'où  $E = 1,59 - 0,06pH$



Frontière  $Cl_2/Cl^-$  :



d'où  $E = 1,40$



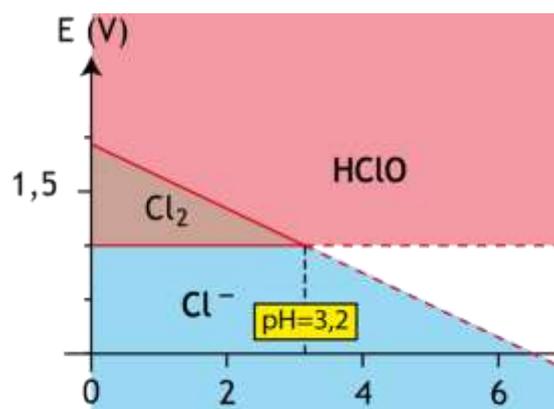
Les deux frontières se croisent à  $pH=3,2$  :

$pH < 3,2$  :

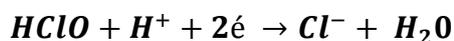
Dans ce domaine (marron) le dichlore est stable puisqu'il peut exister à la fois en tant qu'espèce oxydante et réductrice

$pH > 3,2$  :

Le dichlore est stable dans deux domaines disjoints. Il ne peut pas exister en même temps à deux potentiels différents. Il va donc se dismuter pour donner  $HClO$  et  $Cl^-$ . Une nouvelle frontière va apparaître, celle entre  $HClO$  et  $Cl^-$ .



Nouvelle frontière :

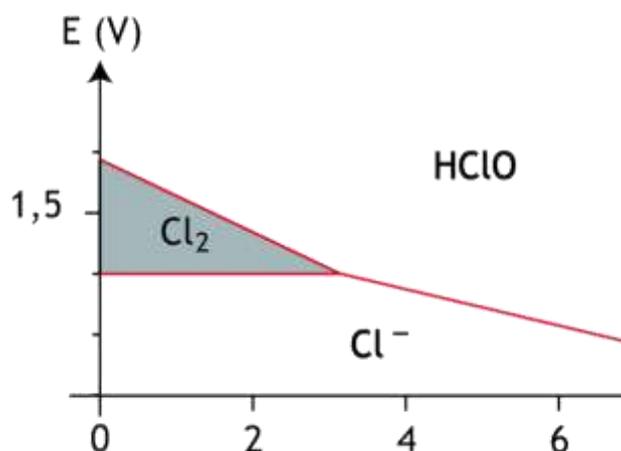


Equation de la nouvelle frontière :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[HClO] \times [H^+]}{[Cl^-]} \right)$$

Avec  $E^\circ(HClO/Cl^-) = 1,48V$

d'où  $E = 1,48 - 0,03pH$



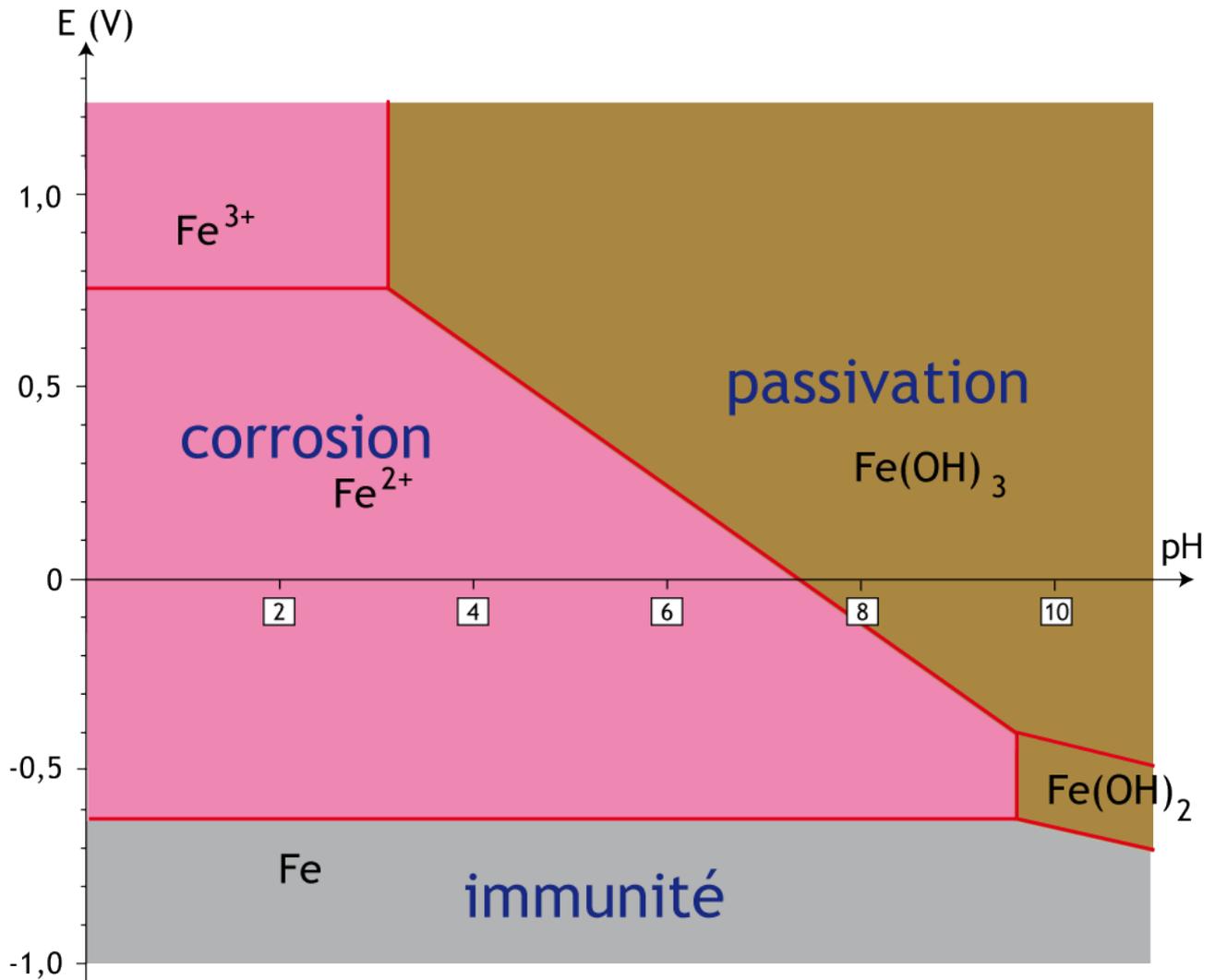
## V) Diagramme de corrosion

Lorsqu'on superpose le diagramme d'une espèce et celui de l'eau on peut distinguer trois zones :

Zone d'**immunité** : le métal est protégé

Zone de **corrosion** : le métal réagit pour se "transformer" en ion"

Zone de **passivation** : Le métal est oxydé et l'oxyde formé forme une couche protectrice. Dans le cas du fer cette protection est très peu efficace puisque "poreuse".



L'étude des diagrammes  $E=f(\text{pH})$  ne permet qu'une étude thermodynamique. L'expérience montre que la majorité des réactions redox obéit à un **contrôle cinétique**.

## I) Réactions électrochimiques

### I.1) Définition

Une réaction électrochimique est une réaction dans laquelle il y a échange d'électrons entre une électrode et une solution.

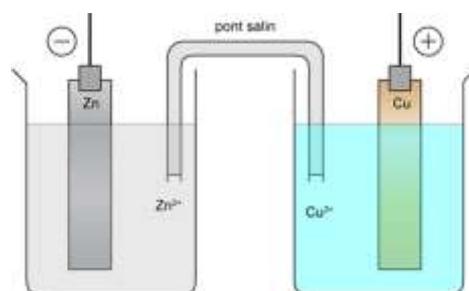
Remarque : lorsque la réaction a lieu directement dans la solution les électrons n'existent pas à l'état libre : on parle de réaction chimique.

### I.2) Electrolyse

Soit une pile (ici cuivre-zinc pour l'exemple). Naturellement la lame en cuivre est la borne positive de cette pile. La fem de cette pile vaut 1,1V (solutions molaires).

$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{V}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{V}$$

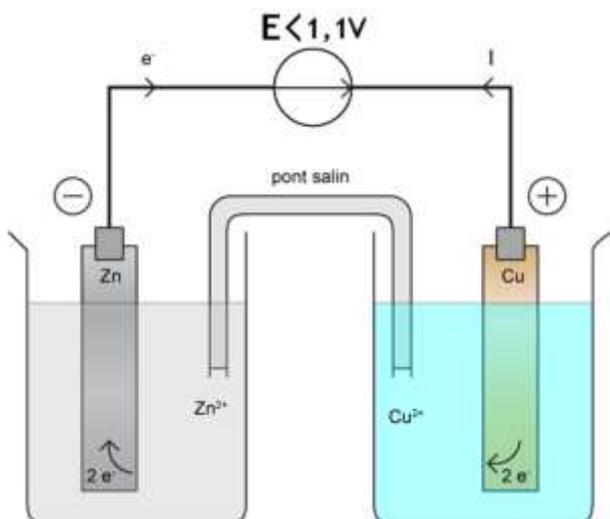


#### a) Définition

Pour réaliser une **électrolyse** on place un **générateur en opposition** sur la pile. On va donc pouvoir, en fonction de la fem de la pile, imposer la tension entre les deux électrodes.

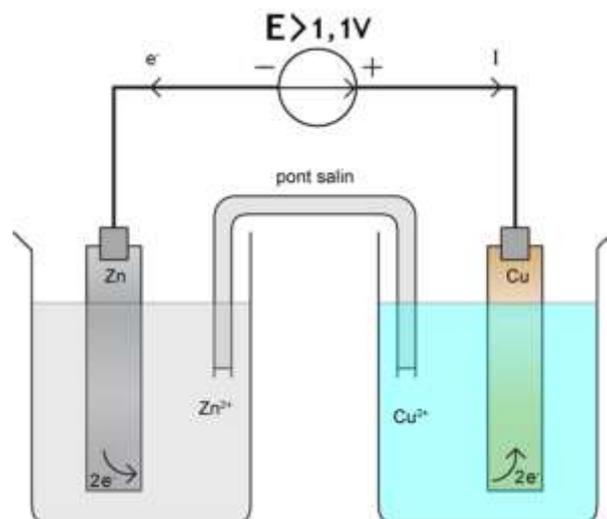
#### b) Mise en place

$E < 1,1\text{V}$  : le courant ne change pas de sens mais son intensité diminue



Dépôt de cuivre, lame de zinc "rongée"

$E > 1,1\text{V}$  : le courant change de sens



Dépôt de zinc, lame de cuivre "rongée"

### I.3) Lien vitesse-intensité

L'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons échangés.

Plus l'intensité est grande, plus il y a d'électrons échangés et donc plus la réaction électrochimique a lieu.

$$i = \frac{dq}{dt} \text{ et } q = n \cdot \mathcal{F} \quad n : \text{quantité de matière d'électrons échangés (mol)}$$
$$\mathcal{F} : \text{constante de Coulomb} = 96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\mathcal{F} = N_A \times |e|$$

## II) Diagrammes intensité potentiel

### II.1) Convention



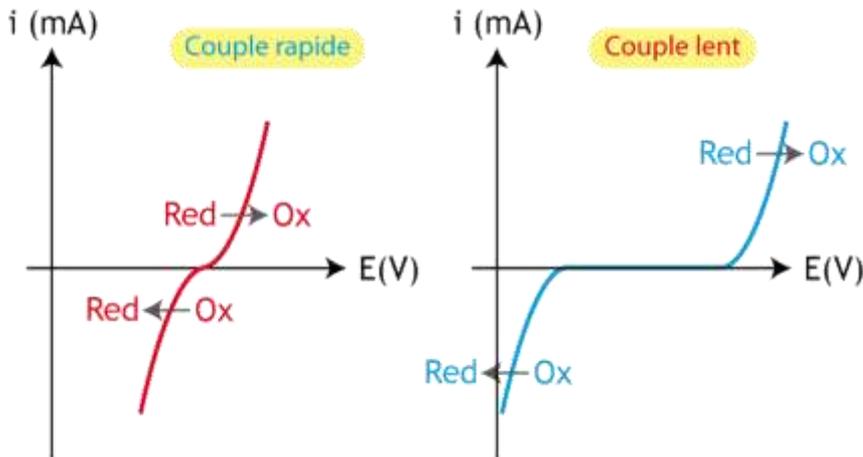
Par convention on prendra le courant  $i > 0$  quand le générateur l'impose ( $E > E_{\text{pile}}$ ).

### II.2) Couples rapides et couples lents

On considère deux couples redox.

On voit sur les deux cas ci-dessous que lorsqu'on s'écarte du potentiel du couple il n'y a pas toujours apparition d'un courant sur l'électrode.

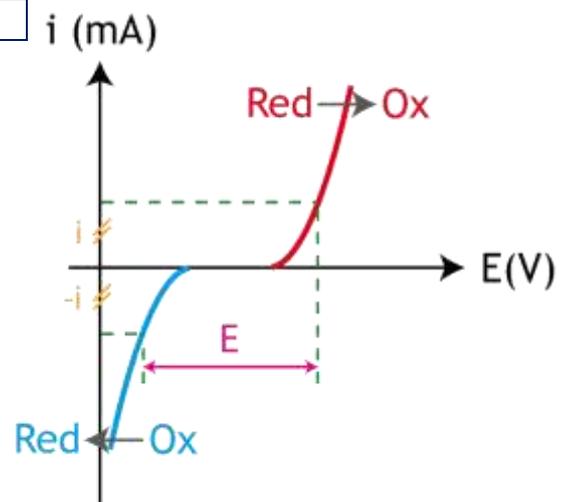
Si c'est le cas d'un couple dit "**rapide**" (en général des couples métalliques  $M^{n+}/M$ ), la plupart des autres couples sont "**lents**".



### II.3) Electrolyse

Il faut deux couples redox pour que l'électrolyse soit possible. Un des deux subira une oxydation, l'autre une réduction.

Pour qu'une intensité circule, il faut que la tension du générateur soit supérieure à la tension de la pile.



### III) Surtension aux électrodes

Les surtensions aux électrodes varient essentiellement en fonction de la nature des électrodes :

Exemples :

Pour le couple  $O_2/H_2O$

métal	Pt platiné	Pt poli	Fe	C	Zn	Hg
$\eta_c$ (V)	-0,01	-0,10	-0,40	-0,50	-0,75	-1,40
type	rapide	← lent			→	très lent

#### III.1) Electrolyse d'une solution d'acide sulfurique

Electrode en platine :

Espèces présentes :

## I) Généralités

En thermodynamique chimique on étudie les échanges énergétiques entre un système et le milieu extérieur.

## I.1) Définitions

**Système** : ensemble de matière, contenue dans un espace fermé, qui subit des changements (transformations, variation de T, P ou V...).

L'état d'un système à un instant donné est caractérisé par toutes ces variables (P, T...).

**Milieu extérieur** : tout ce qui n'est pas le système.

**Système isolé** : aucun échange (matière ou énergie) avec le milieu extérieur

**Variable intensive** : variable qui ne dépend pas de la quantité de matière ; T, P, V

**Variable extensive** : variable qui dépend de la quantité de matière ; m, G...

## I.2) Equilibre

Un système peut rester dans un même état :

Equilibre thermique : T est constant

Equilibre mécanique : P est constant

Equilibre chimique : les concentrations des constituants sont constantes

## I.3) Evolution d'un système

Au cours d'une transformation certaines grandeurs peuvent rester constantes. On parlera de transformations :

**Isothermes** : T=cte (dT=0)

**Isobare** : P=cte (dP=0)

**Isochore** : V=cte (dV=0)

**Adiabatique** : pas d'échange de chaleur (dQ=0)

NB : un système peut échanger soit de la **chaleur Q** soit du **travail W**.

## I.4) Convention de signe

Un travail (ou une chaleur) échangé sera **positif** s'il est **reçu par le système**.

## II) Calcul du travail échangé

Prenons le cas du gaz contenu dans un cylindre de moteur lors de la compression.

Le gaz subit une compression, il reçoit une force F sur la surface S du piston, et ce sur une longueur de trajet L.

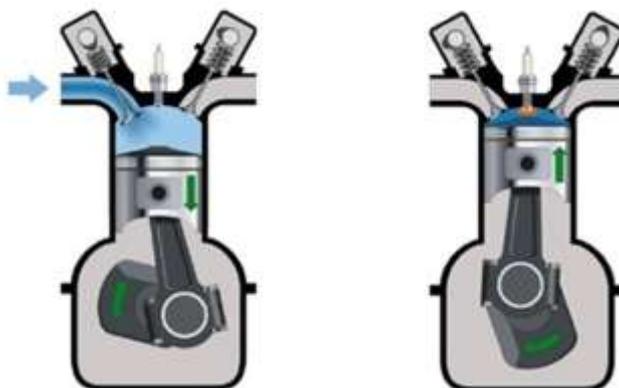
$$W = F \times \Delta L \text{ avec } F = P \times S$$

Dans le cas où la pression serait constante (pas le cas ici) :

$$W = P \times S \times \Delta L = P \times \Delta V$$

Si le travail est reçu (compression)  $W > 0$  et  $\Delta V < 0$  donc

$$W = -P \times \Delta V$$



### Remarques :

- Dans le cas d'un solide ou d'un liquide (incompressibles) on voit bien qu'il ne peut pas y avoir de travail échangé puisque  $\Delta V = 0$ .
- Dans le cas d'un gaz parfait où  $PV = nRT$  on obtient  $\Delta V = -\Delta nRT$

### III) Calcul de chaleur échangée

Ce transfert d'énergie permet soit de modifier la température soit de provoquer un changement d'état des substances du système.

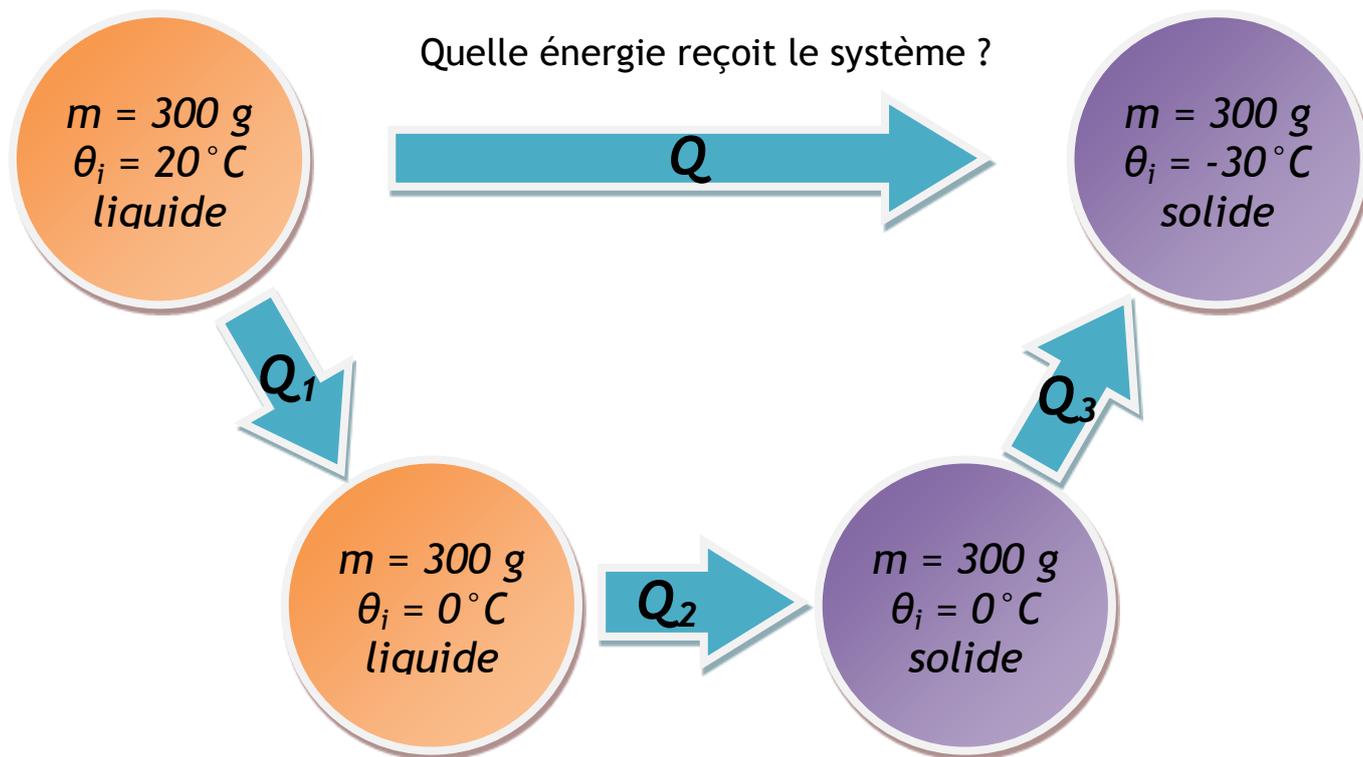
Prenons le cas de 300g d'eau que l'on fait passer de 20°C à -30°C.

Données :

Capacité thermique massique :  $C_{eau} = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{k}^{-1}$

$C_{glace} = 2100 \text{ J.kg}^{-1}.\text{k}^{-1}$

Chaleur latente massique de l'eau liquide :  $L_{fusion} = 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$



Pour calculer la chaleur reçue on va faire la somme d'états intermédiaires. On va considérer que l'eau est refroidie de 20°C à 0°C ( $Q_1$ ), puis qu'elle se solidifie ( $Q_2$ ) puis enfin que la glace passe de 0°C à -30°C ( $Q_3$ ). La chaleur totale reçue sera alors :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

Etape 1 : l'eau est refroidie

$$Q_1 = m_{eau} \times C_{eau} \times \Delta T = 0,3 \times 4180 \times (-20) = -25,08 \text{ kJ}$$

L'eau a cédé de l'énergie

Etape 2 : l'eau se solidifie

$$Q_2 = m_{eau} \times L_{solidification} = 0,3 \times (-335) = -100,5 \text{ kJ}$$

L'eau a cédé de l'énergie

Etape 3 : la glace est refroidie

$$Q_3 = m_{glace} \times C_{glace} \times \Delta T = 0,3 \times 2100 \times (-30) = -18,9 \text{ kJ}$$

L'eau a cédé de l'énergie

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$
$$Q = -144,5 \text{ kJ}$$

On constate qu'il faut quatre fois plus d'énergie pour solidifier l'eau que pour la refroidir de 20°C.

#### IV) Energie interne d'un système : premier principe de la thermodynamique

L'énergie interne d'un système, notée  $U$ , représente la somme des énergies cinétiques et d'interaction des particules du système.

Sa valeur (incalculable) ne nous intéresse pas, c'est sa variation qu'on cherche.

#### Premier principe de la thermodynamique

$$\Delta U = W + Q$$

Cette variation **ne dépend pas du chemin suivi**, mais seulement de l'état initial et final : c'est une **fonction d'état**.

#### V) Chaleurs de réaction

##### V.1) Transformation isochore

Le système n'échange pas de travail avec l'extérieur si  $V = \text{cte}$  (cas d'un réacteur fermé, réaction entre solide et liquide sans dégagement gazeux ou si le nombre de moles de gaz est constant).

$$\Delta U = Q_v$$

##### V.2) Transformation isobare

C'est le cas de toutes les réactions faites à l'air libre (pression atmosphérique).

$$\Delta U = W + Q_p = -pdV + Q_p \text{ d'où } Q_p = \Delta U + pdV$$

On définit une nouvelle grandeur : l'**enthalpie**

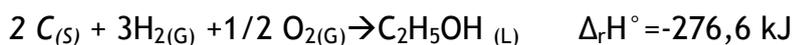
$$H = U + pV$$

**I) Enthalpie de formation**

C'est la chaleur de formation d'un corps à pression constante.

On appelle enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  l'enthalpie standard (P=1bar et T=298K en général) de formation d'une mole de substance à partir des corps simples correspondants pris dans leur état standard de référence.

Exemple :



$\Delta_r H^\circ < 0$  puisque cette combustion permet de chauffer !

**II) Déterminer des chaleurs de réaction****II.1) Loi de Hess**

La variation d'enthalpie libre de réaction est indépendante du chemin suivi.

# EX : Atomes et liaisons

## I) Connaître les structures des atomes les plus courants

Donner la structure électronique et la structure de LEWIS des atomes suivants :  
H ; C ; N ; O ; Cl

## I) Structure des atomes et des ions

Donner la structure (électrons, protons, neutrons) des atomes et ions suivants pris dans leur état fondamental.



## II) Notion d'isotopes

Voici des nucléides représentés sous la forme (Z,A) :

(22,48) ; (24,53) ; (22,49) ; (23,51) ; (23,50) ; (22,50) ; (24,52) ; (24,54) ; (23,46) ; (23,47)

1) Combien d'éléments différents sont ici représentés ?

2) Nommer ces éléments et donner le nombre d'isotopes présents dans la liste.

## III) Structure électronique

Voici une liste d'éléments chimiques :



1) Déterminer la structure électronique des atomes correspondants (dans leur état fondamental).

2) En déduire leur couche externe puis leur représentation de LEWIS.

3) Donner leur place dans le tableau périodique.

4) A quelle famille appartiennent Li, Cl, Ar ?

5) Ces éléments peuvent se présenter sous forme ionique. Donner la représentation de LEWIS des ions issus de O, Li et Cl.

## IV) Cristaux ioniques

Soient les deux nucléides suivants :  ${}^{127}_{53}\text{X}$  et  ${}^{40}_{20}\text{Y}$

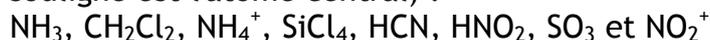
1) Donner la configuration électronique de ces deux nucléides.

2) Dire si ces deux nucléides sont plutôt électropositif(s) ou électronégatif(s) ?

3) Un corps pur de formule  $\text{Y}_b\text{X}_a$  peut être formé à partir de ces deux nucléides. Donner les valeurs entières de a et b possibles.

## V) Géométrie des espèces chimiques

Donner en les justifiant le type et la géométrie des espèces chimiques suivantes (l'atome souligné est l'atome central) :



## EX : Conductimétrie

### I) Conductance et conductivité

Une cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes planes parallèles, de surfaces  $S=1,0\text{cm}^2$  et distantes de  $L=1,0\text{cm}$ . Cette cellule est plongée dans une solution électrolytique et on applique à ses bornes une tension alternative sinusoïdale de fréquence  $f=500\text{Hz}$  et de valeur efficace  $U=2,0\text{V}$ . On relève l'intensité efficace du courant qui circule dans l'électrolyte.  $I=4,0\text{mA}$ .

1. Déterminer la conductance de la colonne d'électrolyte contenu dans la cellule.
2. En déduire la conductivité correspondante.

### I) Solution de nitrate d'argent

Calculer la conductivité, à  $25^\circ\text{C}$ , d'une solution de nitrate d'argent à  $5,00 \cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Données :**  $\lambda(\text{Ag}^+) = 6,19\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$      $\lambda(\text{NO}_3^-) = 7,14\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

### II) Liens entre les solutions

On mesure avec la même cellule conductimétrique (mêmes conditions de température) les conductances de diverses solutions électrolytiques de mêmes concentrations  $C$ .

On trouve:

$S_1$ : solution aqueuse de perchlorate de sodium ( $\text{NaClO}_4$ )                       $G_1=223\mu\text{S}$

$S_2$ : solution aqueuse d'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ )                               $G_2=793\mu\text{S}$

$S_3$ : solution aqueuse de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ )                               $G_3=240\mu\text{S}$

Déterminer la conductance d'une solution de chlorure d'hydrogène ( $\text{HCl}$ ) de même concentration molaire  $C$ .

### III) Conductivité

On dispose de  $V_1=200\text{mL}$  d'une solution aqueuse  $S_1$  de chlorure de potassium de concentration molaire en soluté apporté  $\text{KCl}$  égale à  $C_1=5,0 \cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Déterminer la conductivité de la solution  $S$ .

Dans la solution  $S_1$ , on place la cellule d'un conductimètre. La surface des électrodes est de  $1,0\text{cm}^2$  et la distance les séparant de  $1,0\text{cm}$ .

Quelle est la valeur de la conductance indiquée par le conductimètre préalablement étalonné?

A la solution  $S_1$ , on ajoute un volume  $V_2=100\text{mL}$  d'une solution aqueuse  $S_2$  de chlorure de sodium de concentration molaire en  $\text{NaCl}$   $C_2=2,0 \cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Déterminer la nouvelle valeur de conductance indiquée par le conductimètre.

**Données :**  $\lambda_{\text{K}^+} = 74 \cdot 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{Na}^+} = 50 \cdot 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76 \cdot 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

### IV) Cellule conductimétrique et solution

A l'aide d'une cellule de conductimètre soumise à une tension alternative de  $6,0\text{V}$  on détermine, à  $25^\circ\text{C}$ , la conductance d'une solution de chlorure de sodium de concentration :  $C_{\text{NaCl}} = 5,00 \cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On trouve une valeur  $G = 5,45\text{mS}$ .

Pour quelle raison la cellule n'est-elle pas soumise à une tension continue ?

Quelle est l'intensité du courant traversant la cellule ?

A partir des conductivités ioniques molaires, déterminer la conductivité de la solution étudiée.

Déduire des résultats précédents la valeur de la constante de cellule  $k$ .

Sachant que dans cette cellule, les électrodes sont distantes de  $L = 0,50\text{cm}$ , déterminer l'aire  $S$  de la surface utile des électrodes.

Quelle serait la valeur de la conductance mesurée par la cellule si la solution de chlorure de sodium était diluée par 5 ? Justifier.

Données :  $\lambda_{\text{Na}^+} = 50.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

### V) Etude graphique

On appelle solubilité  $C_s$  la concentration molaire en soluté apporté d'une solution saturée (il reste du soluté non dissous dans la solution).

Dans un bécher contenant environ 100mL d'eau, on ajoute environ 50 g de chlorure de sodium solide. On agite pendant une heure. On constate alors qu'une partie du solide ne se dissout pas. On filtre et on récupère le filtrat. On effectue une dilution au 1/1000<sup>ème</sup> du filtrat pour obtenir une solution diluée de concentration molaire en soluté « NaCl » notée  $C_d$ .

La mesure de la conductance  $G$  de la solution diluée donne  $G = 765 \mu\text{S}$

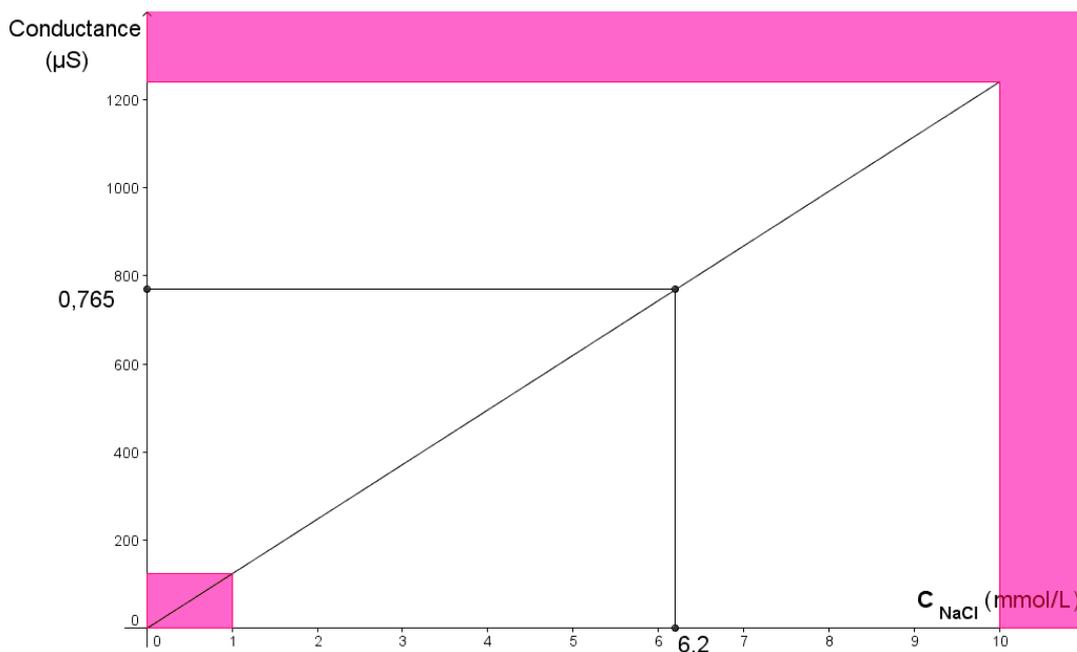
On a réalisé d'autre part la courbe d'étalonnage  $G(c)$  pour des solutions de chlorure de sodium de concentrations molaires différentes.

Par méthode graphique, déterminer la concentration molaire en soluté apporté NaCl de la solution diluée.

En déduire la solubilité  $C_s$  du chlorure de sodium en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Dans une fiole jaugée de 50mL, on introduit 16,25g de chlorure de sodium solide ; on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis on agite. La solution obtenue est-elle saturée ?

Données :  $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$



## EX : Conductimétrie

### I) Conductance et conductivité

$$1) G = \frac{1}{R} \text{ avec } U = R \times I \text{ donc } G = \frac{I}{U} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{2} = \mathbf{2 \text{ mS}}$$

$$2) G = k_{cell} \times \sigma_{sol} \text{ d'où } \sigma_{sol} = \frac{G}{k_{cell}} \text{ avec } k_{cell} = \frac{S}{L}$$

$$\text{Donc } \sigma_{sol} = \frac{G \times L}{S} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \times 1 \cdot 10^{-2}}{(1 \cdot 10^{-2})^2} = \mathbf{0,2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}$$

### I) Solution de nitrate d'argent

### II) Lien entre les solutions



$$G4 = G2 + G3 - G1 = 810 \mu\text{S}$$

### III) Conductivité

$$\begin{aligned} 1) \sigma(\text{KCl}) &= \lambda(\text{K}^+) \times [\text{K}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) \times [\text{Cl}^-] = C_{\text{KCl}} \times (\lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \\ &= 5 \times (74 + 76) \cdot 10^{-4} \\ &= 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

$$2) G = k_{cell} \times \sigma_{sol} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ S}$$

### IV)

## EX : Equilibres chimiques

### I) Synthèse de l'ammoniac

La synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène conduit à un équilibre.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction.
- 2) Sachant que cette synthèse est exothermique, quel sera l'effet d'une augmentation de température sur le rendement de transformation de  $H_2$  et  $N_2$  en  $NH_3$  ?
- 3) Quel est l'effet de cette augmentation sur la cinétique de la réaction ?
- 4) Cette synthèse est réalisée à partir de réactifs à l'état gazeux. Quelle est l'influence de la pression dans le réacteur sur l'équilibre de cette synthèse ?
- 5) Proposer une méthode pour déplacer l'équilibre dans le sens direct.

### I) Coefficient de dissociation

La mise en solution dans l'eau de l'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  conduit à un équilibre qui libère des ions hydronium  $H_3O^+$ .

- 1) Ecrire l'équation de la réaction.
- 2) Ecrire la constante d'équilibre  $K_a$ .
- 3) Si on met 1,00 mol d'acide et que l'on complète avec de l'eau pour avoir un volume de 1 L, on constate qu'à l'équilibre la concentration en ion hydronium vaut à  $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . En considérant cette réaction comme la seule se déroulant dans le milieu (**réaction prépondérante**) faire un tableau d'avancement traduisant l'étude de l'équilibre et calculer  $K_r = K_a$ .
- 4) En déduire le coefficient de dissociation  $\alpha = [\text{acide dissocié}] / C_0$ .
- 5) Déterminer le coefficient de dissociation si la concentration vaut  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 6) Quel est donc l'effet d'une dilution ?

### II) Dissolution de l'acide éthanoïque

L'acide acétique a une constante d'acidité  $K_a = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , calculer la concentration de toutes les espèces présentes à l'équilibre dans le cas d'une solution de concentration  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On négligera l'autoprotolyse de l'eau.

# EX : Acides et bases

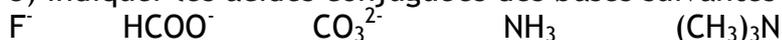
## I) Généralité

1) Indiquer les bases conjuguées des acides suivants :



2) Écrire la mise en solution de ces acides dans l'eau, ainsi que l'expression de la constante d'acidité du couple.

3) Indiquer les acides conjugués des bases suivantes :

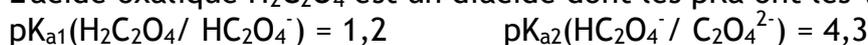


## IJ)

Sous sa forme acide non dissociée, l'acide acétylsalicylique (aspirine) peut traverser la muqueuse de l'estomac. Calculer le rapport de la concentration de l'anion à celle de l'acide non dissocié, lorsque le pH du contenu stomacal est égal à 2,1. On considérera que  $K_a = 2,8 \cdot 10^{-5}$  pour l'acide acétylsalicylique à 37°C.

## II) Acide oxalique

L'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  est un diacide dont les pKa ont les valeurs suivantes :



1) Écrire les équilibres correspondant à ces deux acidités dans l'eau.

2) Sur un axe de pH Indiquer les zones de prépondérance des différentes espèces.

3) Sur un axe de pH Indiquer les zones de prédominance des différentes espèces au seuil des 10 %.

## III)

L'acide urique est un cul-de-sac métabolique de certains composés naturels. La goutte est une maladie à manifestation particulière qui est due à la précipitation de cristaux d'urate de sodium.



Déterminer à partir de quel pH on aura  $[\text{urate}] > [\text{acide urique}]$

## IV)

Une solution d'acide chlorhydrique est obtenue par dissolution de 4,8L de chlorure d'hydrogène gazeux (HCl) dans de l'eau et on complète le volume à 10,0L, sachant que le volume molaire gazeux est égal à 24 L.mol<sup>-1</sup> calculer :

1) La quantité de chlorure hydrogène dissous

2) La concentration de la solution d'acide chlorhydrique

3) Le pH de cette solution et la concentration de toutes les espèces présentes

## V)

Soit une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  de concentration 0,050 mol.L<sup>-1</sup>.

1) Écrire l'équation de mise en solution.

2) Calculer le pH de la solution et la concentration de toutes les espèces présentes.

## VI)

Soit une solution de soude de concentration 1,0.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

1) Écrire l'équation de mise en solution.

2) Calculer le pH de la solution et la concentration de toutes les espèces présentes.

### VII)

Une solution d'acide benzoïque de concentration initiale égale à  $C = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$  a un pH égal à 2,95.

- 1) Faire le bilan de toutes les espèces présentes dans la solution et déterminer leurs concentrations.
- 2) En déduire le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$
- 3) Quelle est la valeur du coefficient de dissociation  $\alpha$  de l'acide benzoïque dans cette solution.

### VIII)

Le pH d'une solution d'ammoniac de concentration molaire  $C_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  est égal à 11,1 à 25 °C.

- 1) Faire le bilan de toutes les espèces présentes dans la solution et déterminer leurs concentrations.
- 2) Déterminer la constante  $K_a\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$
- 3) En déduire la valeur du taux d'ionisation de l'ammoniac en son acide conjugué :  
 $\alpha = [\text{NH}_4^+] / C_0$
- 4) Comment évolue  $\alpha$  si on ajoute de l'hydroxyde de sodium en négligeant la variation de volume.

### IX) Précision d'un pH-mètre

On examine dans cet exercice la précision que l'on peut attendre sur la détermination de la concentration des ions oxonium  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en solution aqueuse lorsqu'on utilise un pH-mètre donnant deux décimales.

On mesure le pH d'une solution et on trouve  $\text{pH} = 4,30 \pm 0,05$  (l'incertitude  $\Delta\text{pH}$  est donnée par le constructeur).

- 1) Calculer la concentration molaire en ions oxonium.
- 2) Evaluer l'encadrement de la concentration en ions oxonium
- 3) Evaluer la plus grande erreur que l'on peut faire sur cette concentration
- 4) En déduire la précision sur la détermination de la concentration des ions oxonium.

### X) Combien de chiffres dans la lecture de pH ?

Le but de cet exercice est de savoir quelle erreur est commise sur la concentration en ions oxonium en fonction de la précision du pH-mètre (notée  $\Delta\text{pH}$ ).

On mesure le pH d'une solution et on trouve  $\text{pH} = x$  ( $0 < x < 14$ ).

- 1) Exprimer la valeur minimale de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en fonction de  $x$  et  $\Delta\text{pH}$ .
- 2) Exprimer la valeur maximale de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en fonction de  $x$  et  $\Delta\text{pH}$ .
- 3) En déduire l'expression de l'erreur absolue commise en fonction de  $x$  et  $\Delta\text{pH}$ .
- 4) En déduire l'expression de l'erreur relative commise en fonction de  $x$  et  $\Delta\text{pH}$ .
- 5) Calculer l'erreur relative commise pour  $\Delta\text{pH} = 5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\Delta\text{pH} = 5 \cdot 10^{-3}$ , et  $\Delta\text{pH} = 5 \cdot 10^{-4}$ .
- 6) Conclure sur le nombre de décimale qu'on pourra attendre d'une mesure de pH.

### XI) Solution tampon

Quel volume de chlorure d'ammonium de concentration  $C_1 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  faut-il ajouter à 500 mL d'ammoniac de concentration  $C_2 = 0,080 \text{ mol.L}^{-1}$  pour préparer une solution tampon de  $\text{pH} = 9,5$  ?

Le  $\text{pK}_A$  du couple ion ammonium/ammoniac est égal à 9,2

## EX : Les complexes

### I) Complexe tetrammine zinc II

Dans une solution de chlorure de zinc de concentration  $C_1=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  on ajoute de l'ammoniaque de concentration  $C_1= 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  (sans variation de volume). Dans ces conditions il se forme le complexe tetramminezinc II.

A l'équilibre on a :  $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Donner la formule du complexe et l'équation de formation de ce dernier.

Calculer  $K_f$  la constante de formation de ce complexe.

Remarque : on négligera l'action de l'eau sur l'ammoniaque.

### I) Complexe diammine argent

Une solution contient par litre 0,040 mol de nitrate d'argent et 1 mol d'ammoniaque.

Donner la formule du complexe et l'équation de formation de ce dernier.

Calculer la concentration molaire de chacune des espèces à l'équilibre.

Remarque : on négligera l'action de l'eau sur l'ammoniaque.  $K_d[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 6,0 \cdot 10^{-8}$

### II) Complexe hexacyanoferrate II

On mélange un litre de solution de cyanure de sodium de concentration  $C_1=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  à un litre de solution de sulfate de fer de concentration  $C_2=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Déterminer la concentration en ions  $\text{CN}^-$  dans la solution.

$$K_d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1,0 \cdot 10^{-37}$$

### III) Complexe thiocyanatofer(III)

On dissout 10g de thiocyanate d'ammonium dans  $800 \text{ cm}^3$  d'une solution de fer III. Quelle est la concentration molaire minimale en  $\text{Fe}^{3+}$  pour que leur présence soit révélée.

On précise que la couleur du complexe  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$  est perceptible lorsque sa concentration dépasse  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$K_d[\text{Fe}(\text{SCN})_2^+] = 7,9 \cdot 10^{-3}$$

### IV) Complexe tetracyanomercurate II

Calculer la concentration molaire en ion  $\text{Hg}^{2+}$  et en ion  $\text{CN}^-$  dans une solution de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  en  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ .

$$K_d[\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-42}$$

### V) Complexation avec l'EDTA

Un mélange contient 0,01 mol d'ions  $\text{Ba}^{2+}$ , 0,01 mol d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et 0,0050 mol d'ions  $\text{Y}^{4-}$  par litre (ion EthylèneDiamineTetraAcétique).

Déterminer la concentration molaire des différentes espèces à l'équilibre.

## EX : Oxydo-réduction

### I) Ecrire et équilibrer une équation d'oxydo-réduction

On fait réagir ensemble des ions perchlorate  $\text{ClO}_4^-$  (aq) et des ions iodures  $\text{I}^-$  (aq).

5. Ces deux espèces chimiques peuvent-elles réagir ensemble ? Justifier.
6. Quelle condition sur les potentiels standards de ces deux couples est nécessaire si on veut que cette réaction soit thermodynamiquement possible.
7. Ecrire les demi-équations correspondantes.
8. Ecrire et équilibrer l'équation de réaction d'oxydo-réduction en milieu acide.

**Données :**  $\text{ClO}_4^-$  (aq) /  $\text{Cl}^-$  (aq)       $\text{I}_2$  /  $\text{I}^-$  (aq)

### I) Equilibrer une équation d'oxydo-réduction en milieu basique

Equilibrer les équations suivantes en milieu basique.

3.  $\text{ClO}^-$  (aq) + 2  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$  = 2  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  +  $\text{Cl}^-$  (aq)
4.  $\text{NO}_3^-$  (aq) +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{S}^{2-}$  =  $\text{S}$  +  $\text{NO}_2^-$  (aq) + 2  $\text{HO}^-$

### II) Action de l'acide nitrique sur l'aluminium

On fait réagir 2,7 g d'aluminium dans 50,0 mL de nitrate de potassium de concentration 0,100 mol.L<sup>-1</sup>

Il se forme des ions aluminium III et un dégagement gazeux d'ammoniac.

3. Ecrire et équilibrer l'équation de la réaction.
4. Calculer en fin de réaction la masse des produits solides restant et les concentrations en ions en solution.

**Données :**  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,68 \text{ V}$        $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NH}_3) = 0,87 \text{ V}$

L'aluminium a un numéro atomique égal à 13 et une masse atomique égale à 27,0 g.mol<sup>-1</sup>.

### III) Action de l'acide nitrique sur l'aluminium

On constitue une pile à l'aide d'une électrode constituée du couple ( $\text{Ag}^+$ (aq)/ $\text{Ag}$ (s)) et d'une électrode constituée par le couple ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ / $\text{Cr}^{3+}$ ). Ce dernier couple est obtenu en utilisant une solution de dichromate de potassium, une solution de sulfate de chrome (III) et une solution d'acide sulfurique.

Les conditions de l'expérience sont les conditions standards.

- 1) Donner la formule chimique de la solution de dichromate de potassium ainsi que sa concentration.
- 2) Donner la formule chimique de la solution de sulfate de chrome (III) ainsi que sa concentration.
- 3) Donner la formule chimique de la solution d'acide sulfurique ainsi que sa concentration.
- 4) Comment réaliser l'électrode ( $\text{Ag}^+$ (aq)/ $\text{Ag}$ (s)) ? Donner la concentration de la solution utilisée.
- 5) Faire le schéma de la pile ainsi constituée. Préciser les polarités en les justifiant. Indiquer le sens du courant traversant le circuit et le circuit du mouvement des électrons.
- 6) Calculer la force électromotrice de la pile en début de fonctionnement.

**Données :**  $E^\circ(\text{Ag}^+_{\text{(aq)}}/\text{Ag}_{\text{(s)}}) = 0,80 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$

#### IV)

Calculer le potentiel de chacune des électrodes suivantes à 25°C, par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

- 1) lame d'aluminium plongeant dans une solution de chlorure d'aluminium de concentration  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 2) lame de platine plongeant dans une solution à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions sulfate et  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .
- 3) lame de platine recouverte de noir de platine sur laquelle arrive du dichlore gazeux à la pression de 0,8 bar et plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique à  $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Données :  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}_{(s)}) = -1,66 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,00 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ .

#### V)

Les ions cyanure  $\text{CN}^-$  doivent être éliminés après utilisation industrielle en raison de leur forte toxicité. Il faut travailler en milieu basique. On utilise les ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$  qui se réduisent en ions  $\text{Cl}^-$ . L'ion  $\text{CN}^-$  s'oxyde en  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{N}_2(\text{g})$ .

- 1) Ecrire l'équation de la réaction
- 2) Quel volume de la solution d'ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$  à  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  faut-il utiliser pour oxyder 0,0010 moles d'ions  $\text{CN}^-$  ?

#### VI)

On plonge une lame de cuivre dans une solution de sulfate ferreux (cas 1) et une autre dans une solution de nitrate d'argent (cas 2).

1. Donner les formules des solutions de sulfate ferreux et de nitrate d'argent.
2. Qu'observe-t-on dans chaque cas ? Expliquer.
3. Calculer le potentiel d'une demi-pile composée d'une lame de platine plongeant dans une solution contenant  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions ferreux et  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions ferriques.
4. Calculer le potentiel d'une demi-pile composée d'une lame de cuivre plongeant dans une solution contenant  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions cuivriques.
5. On associe ces deux demi-piles.
  - 5.1. Faire un schéma de la pile en indiquant les polarités des électrodes, le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
  - 5.2. Quelle est la f.e.m de cette pile ?
  - 5.3. Ecrire l'équation de la réaction de fonctionnement.
  - 5.4. Calculer la constante d'équilibre relative à la réaction. Calculer le quotient réactionnel en début de réaction. Que peut-on en conclure ?

Données :

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Ag}^+_{(aq)}/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}) = 0,77 \text{ V}$  ;  
 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$