

Chapitre 8

Chimie Minérale

8.1 Rappels de cours de thermochimie

8.1.1 Introduction

La thermochimie est l'application de la thermodynamique physique aux réactions chimiques. Ainsi, la définition des différentes fonctions d'état énergie interne U , entropie S ,..., les deux principes de la thermodynamique et leurs conséquences, restent valables (voir les rappels de cours de thermodynamique physique). En revanche, puisque nous considérons des réactions chimiques dans le système étudié, il est nécessaire d'employer des variables supplémentaires caractérisant ces réactions.

Dans l'ensemble de ces rappels de cours de thermochimie, on considère une réaction chimique de la forme :

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots + \frac{1}{2} \alpha'_1 A'_1 + \alpha'_2 A'_2 + \dots$$

que l'on écrira par la suite sous la forme

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (8.1)$$

avec $\nu_i = \alpha'_i > 0$ pour les produits et $\nu_i = -\alpha_i < 0$ pour les réactifs (la réaction chimique a lieu *a priori* entre des constituants A_i présents sous différentes phases). On introduit alors la fraction molaire du constituant A_i dans la phase φ , qui est **une variable intensive** :

$$x_i^\varphi = \frac{n_i^\varphi}{n^\varphi}$$

où n_i^φ est le nombre de moles du constituant A_i dans la phase φ et n^φ est le nombre total de moles de la phase φ .

Ainsi, un système chimique est décrit par le jeu de variables *intensives* pression P , température T et fractions molaires x_i^φ .

8.1.2 Le potentiel chimique

Définition

Considérons un système chimique dans lequel coexistent des constituants A_i . On note n_i le nombre de moles de l'espèce A_i dans la phase φ étudiée et x_i sa fraction molaire. Le potentiel chimique du constituant A_i dans la phase φ , grandeur intensive, est défini par :

$$\mu_i^\varphi = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

μ_i est donc l'enthalpie libre molaire partielle du constituant A_i (dans la suite, on omettra généralement l'exposant φ).

Le potentiel chimique dépend de T , P :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = -s_i \quad \text{entropie molaire partielle de } A_i \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = v_i \quad \text{volume molaire partiel de } A_i \end{aligned}$$

Le potentiel chimique dépend aussi des proportions du constituant A_i dans le mélange *via* l'activité a_i :

$$\mu_i(T, P, a_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

où $\mu_i^0(T)$ est le potentiel chimique du constituant A_i pur ($a_i = 1$) dans son état standard à la température T .

État standard

Dans un état physique donné, l'état standard d'un corps à la température T est :

- pour un gaz, le gaz parfait sous la pression $P = P^0 = 1 \text{ bar}$;
- pour un liquide, le liquide pur sous la pression $P = P^0 = 1 \text{ bar}$;
- pour un solide, le solide pur sous la pression $P = P^0 = 1 \text{ bar}$;
- pour une solution,
 - pour le solvant : le liquide pur sous la pression $P = P^0 = 1 \text{ bar}$;
 - pour le soluté : l'état hypothétique de ce constituant dans une solution infiniment diluée extrapolée à la concentration $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, sous la pression P^0 .

Activité

L'activité a_i du constituant A_i est liée à la phase dans laquelle il se trouve :

- pour un gaz, $a_i = f_i/P^0$ où f_i est la fugacité du gaz. La fugacité représente l'écart au gaz parfait : $\lim_{P \rightarrow 0} f_i = P_i$ pression partielle du gaz dans le mélange ;

- pour un solide, un liquide pur ou un solvant, $a_i = 1$;
- pour une espèce en solution à la concentration C_i , $a_i = \gamma_i C_i / C^0$ où $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce A_i dans le mélange, avec $\lim_{\Sigma c_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$ (limite du soluté infiniment dilué).

Ainsi, dans le cas d'un mélange idéal,

- pour un gaz (le mélange idéal est un mélange de gaz parfaits), $a_i = P_i / P^0$ où P_i est la pression partielle du gaz dans le mélange :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i / P^0 = \mu_i^0(T) + RT \ln(x_i P / P^0) ;$$

- pour un solide, un liquide pur ou un solvant, $a_i = 1$:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) ;$$

- pour une espèce en solution à la concentration C_i (le mélange idéal est le mélange des solutés infiniment dilués (i.e. sans interactions entre eux) à la concentration C_i), $a_i = C_i / C^0$:

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln C_i / C^0.$$

Lien avec l'enthalpie libre

D'après l'identité d'EULER

$$X(T, p, n_i) = \sum_i n_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad \text{pour toute grandeur extensive X,}$$

on peut écrire l'enthalpie libre du système (qui est une grandeur extensive) selon

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i \mu_i(T, P, x_i). \quad (8.2)$$

Pour une transformation élémentaire, on a

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i.$$

La comparaison de cette dernière expression avec la relation (8.2) conduit à la relation de GIBBS-DUHEM

$$-S dT + V dP = \sum_i n_i d\mu_i.$$

Ainsi, à pression et à température constantes

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{et} \quad \sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

Considérons maintenant un constituant A_i présent sous deux phases (1) et (2) : à l'équilibre

$$0 = dG = \mu_i^{(1)} dn_i^{(1)} + \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} = (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}) dn$$

car $dn_i^{(1)} = dn = -dn_i^{(2)}$. Ainsi, à l'équilibre,

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}.$$

que l'on peut généraliser aux cas de plusieurs phases :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots \quad \text{pour chaque constituant } A_i.$$

Loi d'action de masse

On introduit l'avancement ξ de la réaction chimique (8.1) par :

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i} \quad (\xi \text{ s'exprime en moles})$$

d'où $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$. On définit également l'opérateur Δ_r par

$$\Delta_r b = \left(\frac{\partial b}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

Ainsi, à pression et à température constantes, on a

$$\Delta_r G d\xi = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = dG = \sum_i \mu_i dn_i = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi$$

d'où l'on déduit deux relations très importantes :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{et} \quad \Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$$

(l'exposant 0 indique que l'on se place dans l'état standard).

À l'équilibre,

$$dG = 0 \iff \sum_i \nu_i \mu_i^{eq} = 0 \iff \underbrace{\Delta_r G^0(T)}_{\sum_i \nu_i \mu_i^0(T)} + RT \ln \left(\prod_i a_{i_{eq}}^{\nu_i} \right) = 0$$

ce qui conduit à la loi d'action de masse :

$$K(T) = \prod_i a_{i_{eq}}^{\nu_i}$$

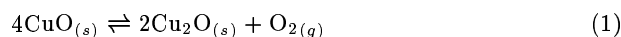
qui définit la constante thermodynamique K de l'équilibre.

Remarque : la constante K de l'équilibre s'exprime aussi à partir de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de la réaction :

$$K(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right).$$

Comme nous le verrons dans la suite, cette dernière expression permet d'obtenir une valeur numérique de la constante K .

Exemple : écrire la constante K des équilibres suivants, à la température T :



$$K_{(1)}(T) = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \quad \text{et} \quad K_{(2)}(T) = \frac{[\text{Cl}_2]P^0}{C^0 P_{\text{Cl}_2}}$$

8.1.3 Grandeurs thermodynamiques d'une réaction chimique

État standard de référence

Afin de tabuler les grandeurs thermodynamiques, il est nécessaire de se fixer un état standard de référence car, expérimentalement, on ne peut mesurer que des variations de fonctions d'état :

l'état standard de référence d'un corps pur à la température T correspond à l'état thermodynamiquement stable de ce corps pur à la température T , sous la pression de référence $P^0 = 1 \text{ bar}$.

Par exemple, l'état standard de référence de l'eau pure à 25°C est l'eau liquide.

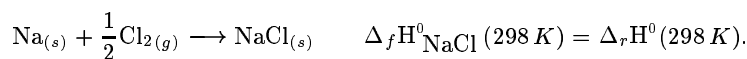
Enthalpie molaire standard de formation

Dans le cas d'un corps composé, l'enthalpie molaire standard de formation à la température T , notée $\Delta_f H^0(T)$, correspond à l'enthalpie de la réaction de formation d'une mole de ce corps à partir des corps purs simples le constituant pris dans leur état standard de référence. L'exposant 0 signifie que la réaction a lieu entre les différents constituants pris dans leur état standard.

Afin de pouvoir calculer ces enthalpies molaires standard de formation, on pose comme convention que

l'enthalpie molaire standard de formation de tout corps simple est nulle dans son état standard à 298 K.

Exemple : l'enthalpie standard de formation du chlorure de sodium, à 298 K, est la variation d'enthalpie de la réaction :



Enthalpie standard d'une réaction

L'enthalpie standard $\Delta_r H^0(T)$ de la réaction chimique (8.1) se déduit des enthalpies standard de formation par

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T).$$

Remarque : l'énergie interne standard d'une réaction $\Delta_r U^0(T)$ est liée à l'enthalpie standard par la relation :

$$\Delta_r U^0(T) \simeq \Delta_r H^0(T) - \Delta \nu_{gaz} RT.$$

$\Delta_r H^0$ est directement reliée à la quantité de chaleur Q_p libérée par la réaction à pression et à température constantes : d'après le premier principe de la thermodynamique, à pression et à température constantes,

$$\delta Q_p = dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \Delta_r H(T) d\xi.$$

Ainsi,

$$Q_p = \int dH = \int_0^\xi \underbrace{\Delta_r H(T)}_{\simeq \Delta_r H^0(T)} d\xi$$

ce qui conduit à

$$Q_p = \xi \Delta_r H^0(T).$$

Si $\Delta_r H^0(T) > 0$, la réaction est endothermique et si $\Delta_r H^0(T) < 0$, la réaction est exothermique.

Remarque : de façon analogue, on a, à volume et à température constante,

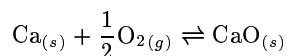
$$Q_v = \xi \Delta_r U^0(T).$$

Afin de calculer $\Delta_r H^0(T)$ à partir de sa valeur à 298 K (les grandeurs standard sont tabulées à 298 K), on utilise la loi de KIRCHOFF, valable en dehors des températures de changement d'état :

$$\frac{d(\Delta_r H^0(T))}{dT} = \Delta_r C_p^0(T) = \sum_i \nu_i C_{p,i}^0(T)$$

où $C_{p,i}^0(T)$ est la capacité calorifique standard du constituant A_i .

Exemple : exprimer, à 298 K et à 350 K, l'enthalpie standard de la réaction



en fonction des enthalpies standard de formation à 298 K et des capacités calorifiques standard à pression constante des différents composés.

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0(298\text{ K}) &= \Delta_f H^0_{\text{CaO}_{(s)}}(298\text{ K}) - \Delta_f H^0_{\text{Ca}_{(s)}}(298\text{ K}) \\ &\quad - \frac{1}{2}\Delta_f H^0_{\text{O}_{2(g)}}(298\text{ K}) \\ &= \Delta_f H^0_{\text{CaO}_{(s)}}(298\text{ K})\end{aligned}$$

car le calcium et le dioxygène sont dans leur état standard à 298 K pour la réaction considérée.

Pour obtenir $\Delta_r H^0(350\text{ K})$, il faut prendre en compte les capacités calorifiques standard :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0(350\text{ K}) &= \Delta_r H^0(298\text{ K}) + \int_{T=298}^{T=350} \left[C_{p,\text{CaO}_{(s)}}^0(T) \right. \\ &\quad \left. - C_{p,\text{Ca}_{(s)}}^0(T) - \frac{1}{2}C_{p,\text{O}_{2(g)}}^0(T) \right] dT \\ \Delta_r H^0(350\text{ K}) &\simeq \Delta_f H^0_{\text{CaO}_{(s)}}(298\text{ K}) + 52 \left[C_{p,\text{CaO}_{(s)}}^0 \right. \\ &\quad \left. - C_{p,\text{Ca}_{(s)}}^0 - \frac{1}{2}C_{p,\text{O}_{2(g)}}^0 \right]\end{aligned}$$

en supposant les capacités calorifiques C_p^0 indépendantes de la température.

Entropie standard d'une réaction

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i S_i^0(T)$$

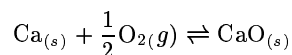
où $S_i^0(T)$ est l'entropie molaire du constituant A_i , avec la convention $S_i(T = 0, p) = 0$ pour tous les corps simples ou composés. Cette convention découle du troisième principe de la thermodynamique :

l'entropie des corps est nulle au zéro absolu ($T = 0\text{ K}$).

Afin de calculer $\Delta_r S^0(T)$ à partir de sa valeur à 298 K, on utilise la loi de KIRCHOFF, valable en dehors des températures de changement d'état :

$$\frac{d(\Delta_r S^0(T))}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T}.$$

Exemple : exprimer, à 298 K, l'entropie standard de la réaction



en fonction des entropies standard des différents composés à 298 K.

$$\Delta_r S^0(298\text{ K}) = S_{\text{CaO}_{(s)}}^0(298\text{ K}) - S_{\text{Ca}_{(s)}}^0(298\text{ K}) - \frac{1}{2}S_{\text{O}_{2(g)}}^0(298\text{ K}).$$

Enthalpie libre standard d'une réaction

À la température T ,

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T).$$

Il faut prendre garde à ne pas confondre $\Delta_r G^0(T)$ avec la variation réelle d'enthalpie libre du système ΔG_{sys} qui est toujours négative au cours de l'évolution du système vers un état d'équilibre (voir les rappels de thermodynamique physique). À l'équilibre, $\Delta G_{sys} = 0$.

La relation de GIBBS-HELMHOLTZ permet d'étudier la variation de l'enthalpie libre standard avec la température :

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right] = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}.$$

8.1.4 Lien avec la constante d'équilibre d'une réaction

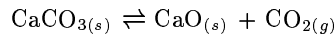
La loi d'action de masse s'écrit :

$$K(T) = \prod_i a_{i_{e_q}}^{\nu_i}$$

où $a_{i_{e_q}}$ est l'activité du constituant A_i à l'équilibre. Ainsi, à l'équilibre,

$$0 = \Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln [K(T)] \iff K(T) = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} \right]. \quad (8.3)$$

Exemple : pour la réaction de dissociation du carbonate de calcium



on donne

	CaCO _{3(s)}	CaO _(s)	CO _{2(g)}
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	-1207	-635	-394
S_m^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	93	40	214

Calculer $\Delta_r G^0(T)$ pour cette réaction, ainsi que P_{CO_2} à $T_1 = 900 \text{ K}$ et $T_2 = 1200 \text{ K}$.

$$\Delta_r G^0(T) = (178.10^3 - 161T) \text{ J.mol}^{-1}.$$

La constante de l'équilibre s'écrit

$$\exp \left[-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} \right] = K(T) = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}$$

ce qui conduit à $P_{\text{CO}_2}(T = 900 \text{ K}) = 0,01 \text{ bar}$ et $P_{\text{CO}_2}(T = 1200 \text{ K}) = 4,59 \text{ bar}$.

8.1.5 Déplacement des équilibres chimiques

Les raisonnements de déplacement des équilibres sont fondés sur la loi de modération :

Toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre, qui s'effectue dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance.

Ainsi, si on augmente la température du système, il va évoluer dans le sens endothermique afin de diminuer sa température en absorbant de la chaleur.

De même, si la pression du système augmente, il va évoluer dans le sens d'une diminution de volume (loi de LE CHÂTELIER) : le nombre de molécules gazeuses va diminuer. En particulier, si tous les gaz présents entrent en jeu dans l'équilibre chimique (pas de gaz « inertes »), le système va évoluer dans le sens $\Delta\nu_{gaz} < 0$.

Exemple : dans le cas de la synthèse de l'ammoniac



Afin d'obtenir un bon rendement en ammoniac en partant d'un mélange stœchiométrique de diazote et de dihydrogène, doit-on travailler à haute ou à basse température, à haute ou à basse pression ?

Pour la réaction de synthèse de l'ammoniac, aux températures usuelles, le diazote et le dihydrogène sont dans leur état standard de référence. Ainsi, $\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(\text{NH}_{3(g)}) = -92,2 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$: la réaction est exothermique. On a donc intérêt à travailler à basse température.

Il n'y a pas de gaz inertes dans le mélange et $\Delta\nu_{gaz} = -2 < 0$: il est donc préférable de travailler à haute pression.

8.2 Rappels de cours de solutions aqueuses

8.2.1 La nature du solvant : l'eau

On appelle solution aqueuse une solution obtenue en dissolvant diverses substances chimiques (solutés) dans l'eau liquide, dans les conditions usuelles de pression et de température.

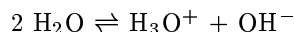
La mise en solution aqueuse se traduit par des effets d'hydratation des solutés, ainsi que par une réaction chimique d'hydrolyse qui modifie la composition de la solution en faisant apparaître de nouvelles entités chimiques.

Cette évolution des solutés introduits dans la solution est fortement liée aux rôles ionisant et dispersant de l'eau solvant, mais aussi à son important moment dipolaire ($\|\vec{p}\| = 1,85 \text{ D}$) et aux liaisons hydrogène qu'elle peut fournir.

Dans l'eau pure, trois espèces coexistent :

- les ions oxonium H_3O^+ ;
- les ions hydroxyde OH^- ;
- les molécules d'eau H_2O .

Ces trois espèces sont en équilibre chimique permanent selon la réaction d'autoprotolyse de l'eau :

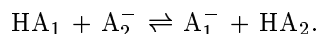


de constante d'équilibre $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C .

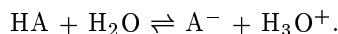
8.2.2 Couples (acide/base)

Définition de Brönsted de l'acido-basicité

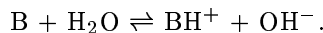
- Un acide est une espèce chimique capable de libérer un proton ;
- une base est une espèce chimique capable de capter un proton ;
- une réaction acido-basique entre deux couples (acide/base) (HA_1/A_1^-) et (HA_2/A_2^-) est un échange de proton entre un donneur (forme acide du couple 1) et un accepteur (forme basique du couple 2) :



Le proton H^+ n'intervient que dans l'échange : ainsi, pour un acide, le rôle de base pourra, par défaut, être joué par l'eau :



De même, pour une base, le rôle d'acide pourra être joué par l'eau



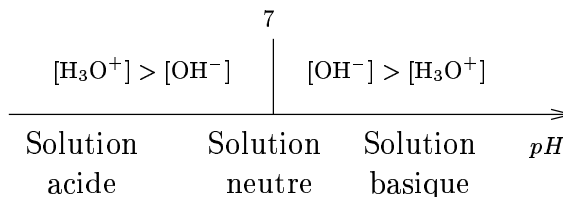
Ces deux réactions permettent de définir les deux couples (acide/base) faisant intervenir le solvant : ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$). L'eau apparaît donc comme une espèce possédant à la fois des propriétés acides et basiques : on dit que c'est une espèce *amphotère* ou qu'il s'agit d'un *ampholyte*.

Le *pH* d'une solution aqueuse est défini par la relation :

$$pH = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

car on identifie l'activité et la concentration dans les conditions expérimentales usuelles.

Ainsi, *pour l'eau pure*, la réaction acido-basique étant la réaction d'autoprotolyse, on a $pH = -\log \sqrt{K_e} = 7$ à 25°C .



H_3O^+ est l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau.

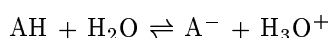
OH^- est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau.

Exemple : calculer les concentrations en ions H_3O^+ et en ions OH^- pour une solution (a) de $pH = 2$. Pour une solution (b) de $pH = 8$, donner la concentration en ions oxonium.

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]_{(a)} &= 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{OH}^-]_{(a)} &= K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]_{(a)} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_{(b)} &= 10^{-pH} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}. \end{aligned}$$

Constante d'acidité K_A

En lien direct avec la thermodynamique, on définit la constante d'acidité K_A du couple (AH/A^-) par la constante de la réaction



$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

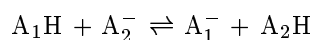
Ainsi, le pH d'une solution contenant les deux espèces du couple (AH/A^-) est

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) \quad \text{avec} \quad pK_A = -\log K_A.$$

Plus le pK_A est petit, plus l'acide est fort, ce qui signifie qu'il est fortement dissocié. Pour les deux couples faisant intervenir l'eau,

$$\begin{aligned} K_A(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) &= 1 & \longrightarrow & pK_A = 0 \\ K_A(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) &= K_e = 10^{-14} & \longrightarrow & pK_A = 14. \end{aligned}$$

Les pK_A des couples (acide/base) en solution aqueuse sont donc compris entre 0 et 14. On définit une échelle d'acidité pour les différents couples. L'utilité de l'échelle d'acidité est de classer la force des couples (acide/base) : la constante thermodynamique K de la réaction



s'écrit $K = K_{A1}/K_{A2}$ d'où l'on déduit que la relation $K_{A1} > K_{A2}$ est équivalente à dire que l'acide A_1H est plus fort que l'acide A_2H .

Zone de prédominance

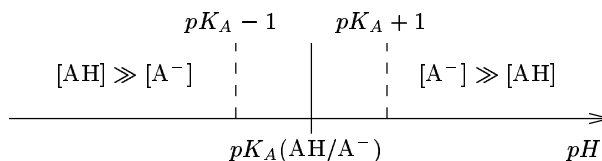
Une espèce B est négligeable devant une espèce A (réciproquement, A est majoritaire vis-à-vis de B) si $[\text{B}] \leq [\text{A}]/10$.

Pour le couple acido-basique (AH/A^-) de constante d'acidité K_A , on peut écrire

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right).$$

Ainsi,

- si $pH < pK_A - 1$, AH est majoritaire devant A^- ;
- si $pH > pK_A + 1$, A^- est majoritaire devant AH.



Quelques expressions classiques :

Toutes ces expressions ne sont valables que si l'on peut négliger la réaction d'autoprotolyse de l'eau devant les réactions acido-basiques, c'est-à-dire si $pH \leq 6,5$ ou si $pH \geq 7,5$. Dans ces conditions,

- Acide fort de concentration C : $pH = -\log C$;
- Base forte de concentration C : $pH = pK_e - \log C$;
- Acide faible de concentration C : $pH = 1/2(pK_A - \log C)$ avec l'approximation supplémentaire $[H_3O^+] \ll C \iff pH \leq pK_A - 1$;
- Base faible de concentration C : $pH = 1/2(pK_e + pK_A + \log C)$ avec l'approximation supplémentaire $[OH^-] \ll C \iff pH \geq pK_A + 1$;
- Solution d'ampholyte de constante d'acidité pK_{A1} et pK_{A2} :
 $pH = 1/2(pK_{A1} + pK_{A2})$;
- Polyacide ou polybase : les acidités de l'espèce peuvent être traitées séparément si $pK_{A2} - pK_{A1} \geq 2$ (voir le problème 8.5.3).

Si les approximations précédentes ne sont pas vérifiées ou aboutissent à une absurdité, alors les formules précédentes ne sont pas valables et il est nécessaire de faire d'autres hypothèses.

Exemple 1 : calculer le pH d'une solution de soude de concentration $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

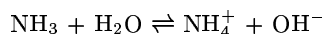
$pH = pK_e - \log C = 11$ et on peut donc bien négliger l'autoprotolyse de l'eau.

Exemple 2 : calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque ($pK_A = 4,8$) de concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

$pH = 1/2(pK_A - \log C) = 2,9$: on se trouve bien dans le domaine de prédominance de l'acide éthanoïque.

Exemple 3 : calculer le pH d'une solution d'ammoniac ($pK_A = 9,2$) de concentration $C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La formule simplifiée $pH = 1/2(pK_e + pK_A + \log C) = 9,6$ n'est pas cohérente avec les approximations. Il faut donc faire un bilan de matière plus rigoureux (on ne néglige que l'autoprotolyse de l'eau)



$$K_A = \frac{(C - [\text{OH}^-])h}{[\text{OH}^-]} = \frac{(Ch - K_e)h}{K_e}$$

avec $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$, qui conduit à une équation du second degré d'où l'on déduit $pH = 9,7$. Il était donc justifié de négliger l'autoprotolyse de l'eau.

Exemple 4 : calculer le pH d'une solution d'hydrogénophosphate de sodium de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($pK_{A1} = 2,2$, $pK_{A2} = 7,2$, $pK_{A3} = 12,3$).

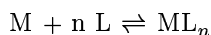
L'hydrogénophosphate de sodium ($\text{HPO}_4^{2-}, 2 \text{ Na}^+$) est un ampholyte de $pK_A 7,2$ et $12,3$. D'où $pH = 1/2(pK_{A2} + pK_{A3}) = 9,7$.

8.2.3 Les réactions de complexation

Les complexes sont des édifices polyatomiques dans lesquels un atome ou un ion central est lié à d'autres molécules ou anions, appelés ligands.

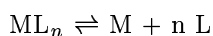
Exemple : l'ion complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ se compose de l'ion central argent Ag^+ et de deux ligands ammoniac NH_3 .

La réaction chimique de formation du complexe (de constante β_n) s'écrit



$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{L}]^n[\text{M}]}$$

L'équilibre de dissociation du complexe est



de constante d'équilibre

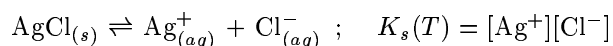
$$K_d = \frac{1}{\beta_n} = \frac{[\text{L}]^n[\text{M}]}{[\text{ML}_n]}$$

Ainsi, un complexe est d'autant plus stable que $pK_d = -\log K_d = \log \beta_n$ est élevé.

8.2.4 Les réactions de précipitation

On s'intéresse désormais à des solutions aqueuses dans lesquelles peuvent se trouver des solides possédant des éléments chimiques en commun avec la solution.

Produit de solubilité



est le produit de solubilité du chlorure d'argent.

Condition d'existence du précipité :

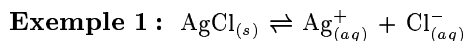
- ◊ Solution saturée (existence de chlorure d'argent solide) : les concentrations des espèces intervenant dans le précipité sont liées par le K_s ;
- ◊ Solution insaturée (pas de chlorure d'argent solide) : $[Ag^+][Cl^-] < K_s$ et l'équilibre de précipitation du chlorure d'argent n'a pas lieu.

Supposons que l'on mélange des ions argent I à la concentration initiale C_0^a et des ions chlorure de concentration initiale C_0^c . Si on a $C_0^a C_0^c \geq K_s$, alors il y aura précipitation. Dans ce cas, le système va évoluer pour qu'à l'équilibre les concentrations satisfassent la relation donnée par le K_s .

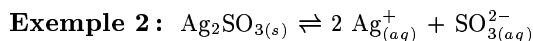
Solubilité

La solubilité s est la quantité (en mole ou en gramme) de solide que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau pure.

La solubilité augmente généralement avec la température et diminue avec les effets d'ions communs.



$$[Ag^+] = s = [Cl^-].$$

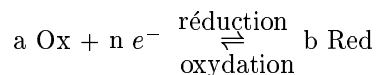


$$\begin{cases} 2s &= [Ag^+] \\ s &= [SO_3^{2-}] + [HSO_3^-] + [H_2SO_3]. \end{cases}$$

8.2.5 Les réactions d'oxydo-réduction

Couples rédox

Une réaction d'oxydo-réduction peut se décomposer en deux demi-équations électroniques mettant chacune en jeu un oxydant et un réducteur :



ce qui permet de définir un couple rédox (Ox/Red). Ainsi,

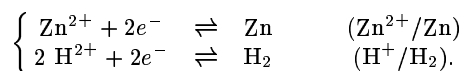
- une réduction se traduit par un gain d'électrons ;
- une oxydation se traduit par une perte d'électrons ;
- un réducteur est une espèce chimique qui cède des électrons et qui est oxydée ;

- un oxydant est une espèce chimique qui capte des électrons et qui est réduite;

Exemple : l'oxydation du zinc par les ions oxonium

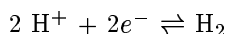


se décompose en deux demi-équations électroniques :

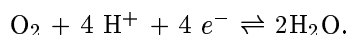


La réaction d'oxydation met ainsi en jeu 2 électrons qui sont échangés entre le zinc et les ions oxonium.

Remarque : l'eau est un solvant qui possède des propriétés rédox : elle se comporte à la fois comme un oxydant dans le couple (H^+/H_2)



et comme réducteur dans le couple ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)



Formule de Nernst

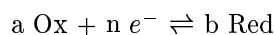
Le potentiel du couple rédox (Ox/Red) s'écrit

$$E_{(\text{Ox}/\text{Red})} = E_{(\text{Ox}/\text{Red})}^0 + \frac{2,3RT}{n\mathcal{F}} \log \left(\frac{a_{\text{ox}}^a}{a_{\text{red}}^b} \right)$$

où \mathcal{F} est le nombre de FARADAY, avec la relation thermodynamique

$$\Delta_r G_{(\text{Ox}/\text{Red})} = -n\mathcal{F}E_{(\text{Ox}/\text{Red})}$$

où $\Delta_r G_{(\text{Ox}/\text{Red})}$ est l'enthalpie libre de la réaction



On a ainsi

$$\Delta_r G_{(\text{Ox}/\text{Red})}^0 = -n\mathcal{F}E_{(\text{Ox}/\text{Red})}^0.$$

Remarque : à 25 °C, $2,3RT/\mathcal{F} = 0,059 \text{ V} \simeq 0,06 \text{ V}$.

Afin de pouvoir établir une échelle de potentiel rédox, on choisit par convention

$$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = 0,0 \text{ V} \iff \mu_{(\text{H}^+)}^0 = 0 \quad \text{et} \quad \mu_{e^-}^0 = 0$$

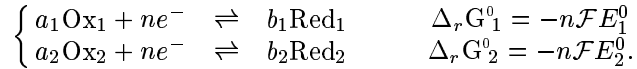
qui correspond au potentiel de l'électrode de référence à hydrogène dans les conditions standard : une électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse à $pH = 0$ ($a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$) et soumise à un courant de dihydrogène à la pression standard $P = P^0 = 1 \text{ bar}$.

Le classement des couples rédox permet de conclure que plus le E^0 d'un couple est grand, plus l'oxydant est fort.

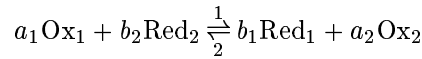
Équilibres rédox en solution aqueuse

Les réactions d'oxydoréduction sont thermodynamiquement favorisées entre l'oxydant le plus fort (de E le plus grand) et le réducteur le plus fort (de E le plus petit).

Considérons les deux couples rédox (Ox_1/Red_1) et (Ox_2/Red_2) qui échangent le même nombre n d'électrons



La constante de l'équilibre rédox correspondant



vérifie

$$\begin{aligned} -RT \ln K &= \Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0 = -n \mathcal{F} (E_1^0 - E_2^0) \\ &\Downarrow \\ \ln K &= \frac{n \mathcal{F}}{RT} (E_1^0 - E_2^0). \end{aligned}$$

Ainsi, **dans les conditions standard**, puisque $\mathcal{F}/RT \simeq 39 \text{ V}^{-1}$, on peut conclure que si $E_1^0 \gg E_2^0$, la réaction est totale dans le sens 1.

Exemple 1 : quel est l'état final, à $pH = 0$ si l'on mélange :

1. HCl et Zn ? ($E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = 0,00 \text{ V}$ et $E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0 = -0,76 \text{ V}$) ;

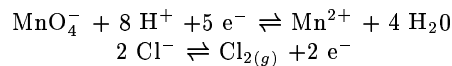
$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 \gg E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0$: le zinc sera oxydé par l'acide chlorhydrique en ions zinc II avec un dégagement de dihydrogène. La réaction est totale.

2. HCl et Cu ? ($E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 = 0,34 \text{ V}$).

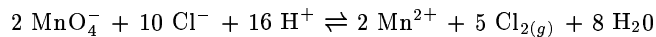
$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 \ll E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0$: il ne se passera rien.

Exemple 2 : quel est l'état final, à 25°C et sous une pression de dichlore de 1 bar , si l'on mélange dans 1 L d'eau $2 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$ de permanganate de potassium et 10^{-1} moles de chlorure de potassium, à $pH = 0$ et à $pH = 5$? On donne $E_1^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ et $E_2^0(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$.

• À $pH = 0$, on se trouve dans les conditions standard puisque la pression de dichlore est fixée à 1 bar . Il suffit donc de comparer les potentiels standard. $E_1^0 \gg E_2^0$: les ions permanganate vont oxyder les ions chlorure et la solution va se décolorer. La réduction des ions chlorure s'effectue selon



d'où



$$\frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 (P_{\text{Cl}_2})^5}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Cl}^-]^{10} [\text{H}^+]^{16} (P^0)^5} = K = \exp \left[\frac{10\mathcal{F}}{RT} (E_1^0 - E_2^0) \right] = 10^{25,4}.$$

Ainsi, à $pH = 0$ et sous $P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ bar}$,

$$\frac{[\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Cl}^-]^{10}} = 10^{25,4}$$

ce qui permet de conclure que l'oxydation des ions permanganate (il s'agit du réactif en défaut au départ) est totale, d'où :

$$\begin{aligned} [\text{Mn}^{2+}] &\simeq 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Cl}^-] &\simeq 10^{-1} - 10^{-2} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{MnO}_4^-] &= \sqrt{\frac{[\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{Cl}^-]^{10} 10^{25,4}}} \simeq 6,75 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}. \end{aligned}$$

L'hypothèse d'une réaction totale est bien vérifiée puisque $[\text{MnO}_4^-] \ll [\text{Mn}^{2+}]$.

- À $pH = 5$ et sous $P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ bar}$:

$$\frac{[\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Cl}^-]^{10}} = 10^{-55,4}.$$

L'oxydation des ions permanganate est donc très limitée : dans la pratique, la solution n'est pas décolorée ; on peut considérer que $[\text{Cl}^-] \simeq 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ce qui conduit à

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &\simeq 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{MnO}_4^-] &\simeq 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Mn}^{2+}] &\simeq \sqrt{10^{-55,4} [\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Cl}^-]^{10}} \simeq 10^{-35,4} \text{ mol.L}^{-1}. \end{aligned}$$

L'hypothèse d'une réaction très limitée est vérifiée : $[\text{Mn}^{2+}] \ll [\text{MnO}_4^-]$.

Diagramme Potentiel-pH

Il s'agit des portions de droites $E = f(pH)$ pour les différents couples rédox dans lesquels intervient un élément chimique. On emploie pour la construction des diagrammes les conventions suivantes :

- on fixe la concentration totale C de l'élément étudié sous toutes ses formes.

Exemple 1 : le chrome VI existe en solution sous la forme d'ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et d'ions chromate CrO_4^{2-} . Ainsi,

$$C = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{CrO}_4^{2-}].$$

Exemple 2 : dans le cas du couple rédox (fer II/fer III), on a

$$C = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}].$$

(Dans ces deux exemples, on suppose que les autres espèces contenant l'élément étudié sont négligeables dans la zone que l'on étudie.)

- l'activité des solides est égale à 1 ;
- on considère, sauf indication contraire, les espèces gazeuses comme des gaz parfaits sous la pression partielle $P = P^0 = 1 \text{ bar}$;
- pour les espèces en solution, on assimile activité et concentration ;
- les domaines de prédominance des composés sont séparés par une frontière. On utilise, sur la frontière, les règles suivantes :
 - ⊕ sur la frontière séparant une espèce solide ou gazeuse d'une espèce dissoute, la concentration de l'espèce dissoute est prise égale à C ;
 - ⊕ sur la frontière séparant deux espèces dissoutes, il y a égalité de répartition des atomes entre les deux espèces.

Ainsi, un solide *n'existe* que dans son domaine, alors qu'une espèce dissoute *n'est majoritaire* que dans son domaine.

Exemple 1 : frontière ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$).

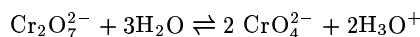
Sur la frontière séparant les ions dichromate et les ions chromate (espèces au même degré d'oxydation), on a égale répartition du chrome entre les deux formes :

$$2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{CrO}_4^{2-}].$$

Puisque l'on a aussi l'égalité $C = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{CrO}_4^{2-}]$ on en déduit que *sur la frontière*,

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C/4 \quad \text{et} \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = C/2.$$

La réaction acido-basique ayant lieu entre les ions dichromate et les ions chromate s'écrit :



avec la relation

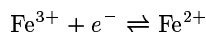
$$K_A = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

Ainsi, *sur la frontière*,

$$pH = \frac{1}{2} [pK_A + \log C].$$

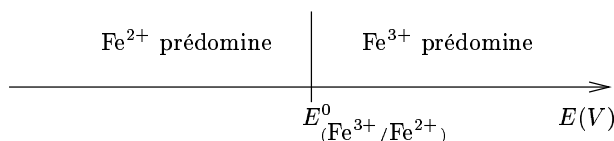
La position de la frontière dépend de la concentration C de travail.

Exemple 2 : couple ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).

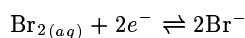


$$E = E^0 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right).$$

Sur la frontière, $[\text{Fe}^{3+}] = C/2 = [\text{Fe}^{2+}]$ et $E = E^0$. Dans ce cas, la frontière est indépendante de la concentration des espèces en solution.



Exemple 3 : couple ($\text{Br}_{2(aq)}/\text{Br}^-$).



$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2} \right).$$

Sur la frontière, $[\text{Br}^-] = 2[\text{Br}_2]$ ce qui conduit à

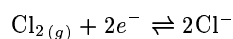
$$[\text{Br}^-] = C/2 \quad \text{et} \quad [\text{Br}_2] = C/4$$

d'où

$$E = E^0 - 0,03 \log C.$$

La position de la frontière dépend de la concentration C .

Exemple 4 : couple ($\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-$).

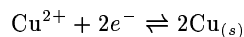


$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^0[\text{Cl}^-]^2} \right).$$

En utilisant la convention $P_{\text{Cl}_2} = P^0$, on arrive à

$$E = E^0 - 0,06 \log[\text{Cl}^-] = E^0 - 0,06 \log C.$$

Exemple 5 : couple ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$).



d'où

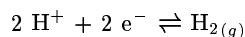
$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \right) = E^0 + 0,03 \log C.$$

À titre d'exemple de construction de diagramme potentiel- pH , nous allons construire celui de l'eau (voir aussi les problèmes 9.3.2 et 8.5.1).

Exemple : Diagramme potentiel-pH de l'eau.

L'eau intervient dans deux couples rédox :

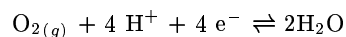
- Couple (H^+/H_2) : $E_1^0 = 0,00 \text{ V}$



d'où

$$E = -0,06 pH \quad (P_{\text{H}_{2(g)}} = 1 \text{ bar}) ;$$

- Couple ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) : $E_2^0 = 1,23 \text{ V}$



d'où

$$E = 1,23 - 0,06 pH \quad (P_{\text{O}_{2(g)}} = 1 \text{ bar}).$$

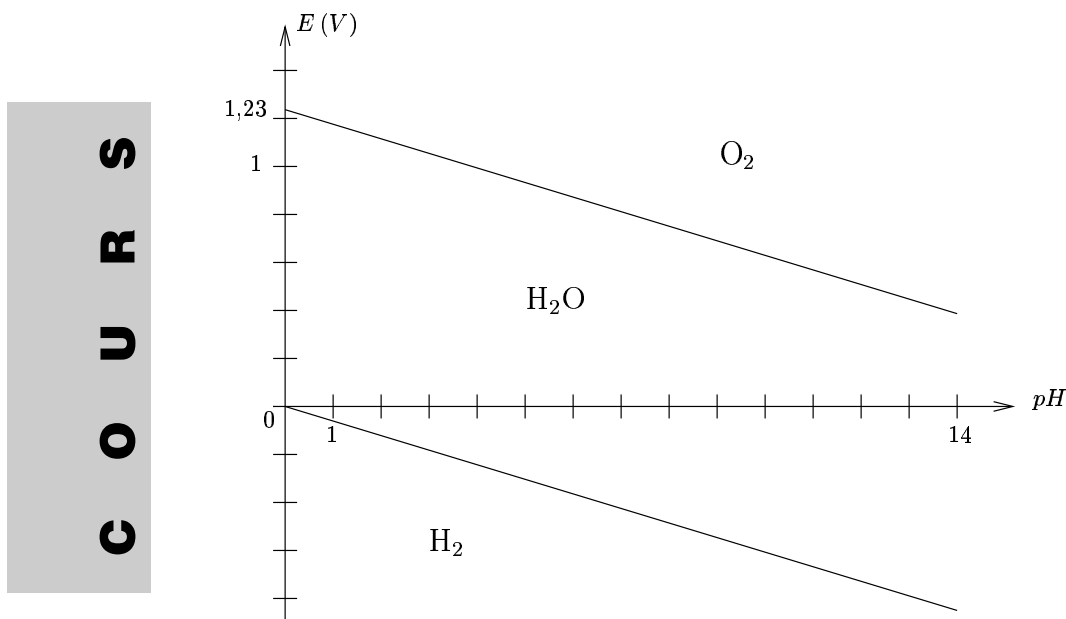


FIG. 8.1 - Diagramme potentiel-pH de l'eau

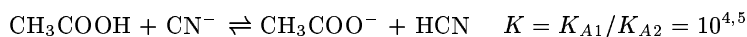
Résolution des problèmes de solutions aqueuses

La résolution des problèmes de solutions aqueuses s'effectue en formulant un certain nombre *d'hypothèses*. Ces hypothèses conduisent à dégager une réaction prépondérante : il s'agit de la réaction acidobasique entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (en quantités assez importantes !), de la réaction d'oxydoréduction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort ou de façon plus générale, de la réaction conduisant aux produits les plus stables (c'est notamment le cas lors de réactions de complexation ou de précipitation).

Ceci permet de déterminer l'état final du système. **Il faut impérativement vérifier les hypothèses conduisant à la résolution du problème** en utilisant par exemple les zones de prédominance des espèces afin de ne pas aboutir à des contradictions ! (voir en particulier l'exercice 8.4.4 et le problème 8.5.3)

Exemple : dans un litre d'eau, on mélange 0,05 mol de cyanure de sodium, 0,2 mol d'acide éthanoïque et 0,2 mol d'éthanoate de sodium. Quel est le pH de la solution ? ($pK_{A1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $pK_{A2}(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,3$.)

La réaction prépondérante est d'abord celle qui a lieu entre l'acide le plus fort (l'acide éthanoïque) et la base la plus forte (les ions cyanures I) :



qui conduit à $[\text{CH}_3\text{COOH}] \simeq 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \simeq 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HCN}] \simeq 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ car on peut considérer cette réaction comme totale.

En partant de cet état intermédiaire, la réaction prépondérante est la réaction acidobasique entre l'acide éthanoïque et les ions éthanoate, qui ne modifie pas les concentrations. D'où

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) \simeq 5,0.$$

On se trouve bien dans le domaine de prédominance de l'acide cyanhydrique, ce qui est conforme à l'hypothèse selon laquelle la réaction entre l'acide éthanoïque et les ions cyanure est totale.

8.3 Rappels de cours de cristallographie

8.3.1 Généralités

Le réseau cristallin

L'état cristallin se caractérise par un arrangement périodique dans l'espace des entités constituant le cristal. On décrit un cristal par une maille élémentaire (3 vecteurs permettant de déduire par translation(s) l'ensemble du réseau cristallin) et un motif, qui est le contenu chimique de la maille. On définit la compacité C du réseau cristallin par

$$C = \frac{\text{Volume réellement occupé par les atomes dans la maille}}{\text{Volume total de la maille}}.$$

Enfin, on appelle coordinence d'un atome le nombre de ses plus proches voisins dans le cristal.

Les exemples de structures donnés dans la suite de ces rappels sont les types de cristaux les plus classiques.

Les assemblages classiques

Assemblages compacts : il existe deux types d'assemblages compacts (c'est-à-dire de compacité maximale) : le réseau cubique faces centrées (C.F.C.) et le réseau hexagonal compact (H.C.). Chaque atome a une coordinence égale à 12 et ces deux assemblages ont une compacité de $C = 74\%$, qui est la compacité maximale que l'on peut atteindre dans un cristal.

D'après la figure 8.2, l'assemblage C.F.C. comporte

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes par maille,}$$

tandis que l'assemblage H.C. comporte

$$12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6 \text{ atomes par maille.}$$

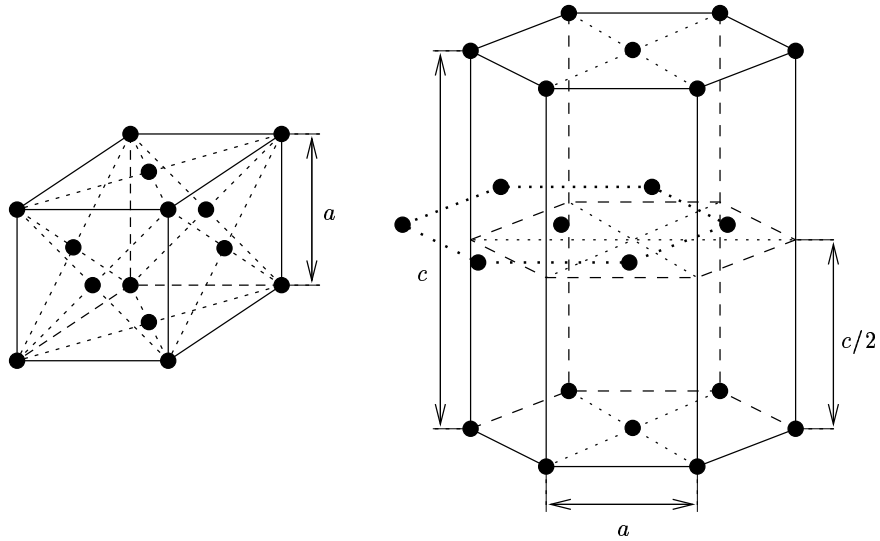


FIG. 8.2 - La maille élémentaire de dimension a du réseau cubique faces centrées et la maille hexagonale (qui comprend 3 mailles élémentaires) du réseau hexagonal compact.

Assemblage cubique centré : il s'agit d'un assemblage très répandu, qui n'est pas compact.

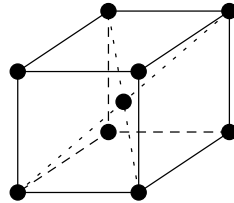


FIG. 8.3 - La maille élémentaire du réseau cubique.

L'assemblage C.C. comporte

$$8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atomes par maille,}$$

chaque atome ayant une coordinence 8.

8.3.2 Les différents types de cristaux

Cristaux métalliques

La cohésion du cristal est assurée par des liaisons covalentes entre les ions, qui « baignent » dans un gaz d'électrons libres. Les principaux assemblages des

cristaux métalliques sont :

- hexagonal compact (Ti, Mg, ...): 2 atomes par maille élémentaire, coordination 12, compacité $C = 74\%$;
- cubique faces centrées (Fe_γ , Cu, ...): 4 atomes par maille élémentaire, coordination 12, compacité $C = 74\%$;
- cubique centré (Fe_α , Na, ...): 2 atomes par maille élémentaire, coordination 8, compacité $C = 68\%$

Ces assemblages peuvent accueillir des impuretés dans deux types de sites: les sites tétraédriques (le centre d'un tétraèdre régulier constitué de 4 atomes métalliques) ou des sites octaédriques (le centre d'un octaèdre régulier constitué de 6 atomes métalliques).

Dans le cas du réseau C.F.C., on dénombre 4 sites octaédriques et 8 sites tétraédriques par maille (voir le problème 8.5.2 pour la position des sites).

Dans le cas du réseau H.C., on dénombre 6 sites octaédriques et 12 sites tétraédriques par maille (d'après la figure 8.2).

Cristaux ioniques

Deux structures classiques :

- Structure CsCl: on peut par exemple définir la maille élémentaire à partir des ions chlorure: ils sont disposés selon un assemblage cubique simple (un ion chlorure à chaque sommet du cube) et l'ion césium se trouve au centre du cube. Le cristal possède une entité (Cs^+Cl^-) par maille et une coordination 8,8 (chaque ion a 8 plus proches voisins). Les rayons des deux ions sont liés par $r_+ + r_- = a\sqrt{3}/2$ où a est la longueur de la maille.

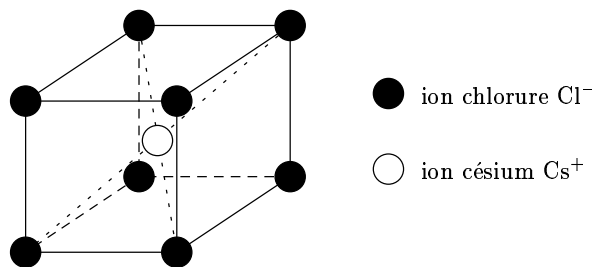


FIG. 8.4 - La maille élémentaire du chlorure de césium

- Structure NaCl: chacun des deux ions occupe un réseau C.F.C., les deux réseaux étant décalés d'une demi maille l'un par rapport à l'autre. Le cristal comporte 4 entités (Na^+Cl^-) par maille et une coordination 6,6 (chaque ion a 6 plus proches voisins). Les rayons des deux ions sont liés par $r_+ + r_- = a/2$ où a est la longueur de la maille.

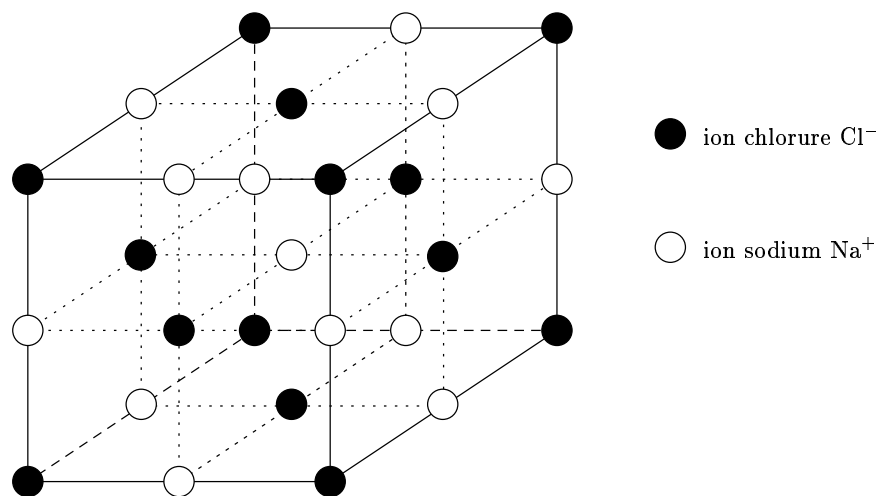
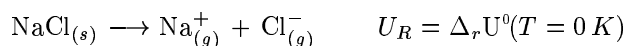


FIG. 8.5 - La maille élémentaire du chlorure de sodium

La cohésion des cristaux ioniques :

La cohésion des cristaux ioniques est assurée par les interactions électrostatiques entre les différents types d'ions. Cette cohésion est liée à la notion d'énergie réticulaire $U_R > 0$ du cristal. Par définition et dans le cas du chlorure de sodium,



Pour un cristal ionique donné, on peut calculer l'énergie réticulaire à partir des données thermodynamiques tabulées en construisant un cycle de BORN-HABER (voir l'exercice 8.4.1 et le problème 8.5.2).

Cristaux covalents

Il existe dans ces cristaux des liaisons covalentes entre les atomes présents aux nœuds du réseau.

- ◇ structure diamant : les atomes de carbone occupent un réseau C.F.C. ainsi qu'un site tétraédrique sur deux. Le cristal comporte 8 atomes de carbone par maille (voir la figure 8.6).
- ◇ structure graphite : les atomes de carbone sont répartis de façon hexagonale dans des plans (la distance entre les atomes de carbone est a). Ces plans sont empilés et décalés de b en hauteur (voir le problème 8.5.1).

Cristaux moléculaires

C'est le cas de la glace (H_2O), du dioxyde de carbone, ... La cohésion du cristal est assurée par les liaisons de VAN DER WAALS, mais aussi, dans le cas de la glace, par les liaisons hydrogène fournies par les molécules d'eau.

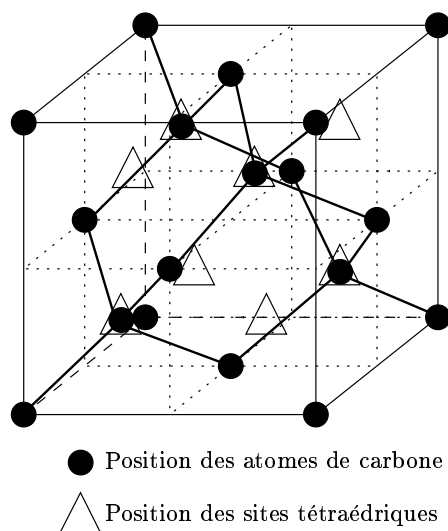


FIG. 8.6 - La maille élémentaire du diamant

8.4 Exercices

8.4.1 Cycle de Born-Haber du chlorure de potassium

Université d'Orléans

Durée 15 min.

Le potassium est solide, sous forme atomique K ; le chlore est gazeux, sous forme Cl₂ ; le chlorure de potassium est solide, dans les conditions standard de température et de pression. En $kJ.mol^{-1}$, dans les conditions standard de température et de pression, l'enthalpie de sublimation de K est $\Delta H_{sub} = +90$, l'enthalpie de formation de KCl est $\Delta H_f = -435$, l'enthalpie de dissociation de Cl₂ est $\Delta H_{dis} = +242$, l'énergie d'ionisation de K est $E_i = +424$, et l'énergie réticulaire de KCl est $U_R = +702$.

Calculer l'affinité électronique A_e de l'atome de chlore.

Nota Bene : on choisit les définitions suivantes pour l'affinité électronique A_e et pour l'énergie d'ionisation E_i :



Solution

Le potassium étant très électropositif et le chlore étant très électronégatif, on fait l'hypothèse que le chlorure de potassium est un cristal ionique.

Les données proposées dans l'énoncé suggèrent de construire le cycle de BORN-HABER du chlorure de potassium, qui fera intervenir l'affinité électronique de l'atome de chlore : celui-ci est représenté sur la figure 8.7.

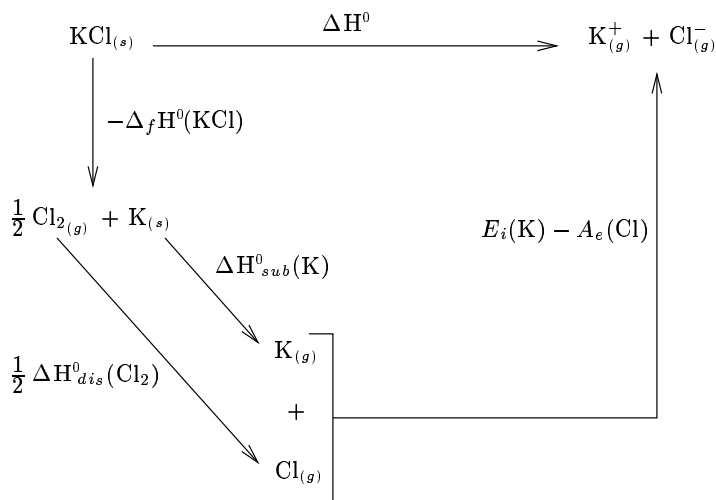


FIG. 8.7 - Cycle de BORN-HABER du chlorure de potassium.

On en déduit ainsi :

$$\Delta H^{\circ} = -\Delta H_f(\text{KCl}) + \Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{dis}}(\text{Cl}_2) + E_i(\text{K}) - A_e(\text{Cl}).$$

Or, l'énergie réticulaire du cristal de chlorure de potassium U_R est définie par

$$U_R = \Delta U^{\circ}(0\text{ K}) = \Delta H^{\circ}(0\text{ K}) \simeq \Delta H^{\circ}[\text{KCl}_{(s)} \rightarrow \text{K}_{(g)}^{+} + \text{Cl}_{(g)}^{-}]$$

en négligeant la chaleur molaire du cristal permettant de passer de 0 K à 298 K . D'où

$$A_e(\text{Cl}) \simeq -\Delta H_f(\text{KCl}) + \Delta H_{\text{sub}}(\text{K}) + E_i(\text{K}) + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{dis}}(\text{Cl}_2) - U_R.$$

Application Numérique : $A_e(\text{Cl}) = 363\text{ kJ.mol}^{-1}$.

Remarque : en fait , la valeur tabulée de l'affinité électronique du chlore est $A_e(\text{Cl}) = 348,7\text{ kJ.mol}^{-1}$.

La différence entre ces deux valeurs provient des approximations que nous avons faites au cours du calcul.

8.4.2 Géométrie des molécules BF_3 et PF_3

Université d'Orléans
Durée 10 min.

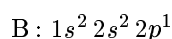
Comment peut-on expliquer que la molécule de BF_3 a un moment dipolaire nul alors que la molécule de PF_3 est polaire ?

Données : B : $Z=5$; F : $Z=9$; P : $Z=15$.

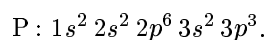
Solution

L'atome de fluor est plus électronégatif que les atomes de bore et de phosphore. Ainsi, les liaisons B-F et P-F sont polarisées. Avant de conclure quant à la polarité des molécules BF_3 et PF_3 , il faut étudier leur géométrie. Pour cela, nous allons utiliser la théorie V.S.E.P.R..

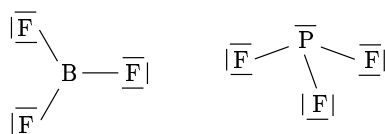
La structure électronique de l'atome de bore ($Z=5$) est :



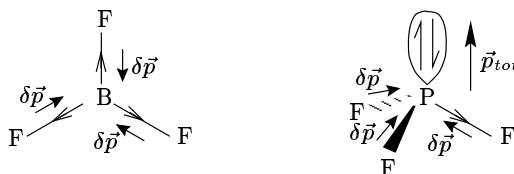
tandis que la structure électronique de l'atome de phosphore ($Z=15$) est :



L'atome de bore peut donc donner 3 électrons, tandis que l'atome de phosphore peut donner 5 électrons. Ainsi, les structures de LEWIS de BF_3 et PF_3 sont :



Ainsi, d'après la théorie V.S.E.P.R., la molécule BF_3 est triangulaire (du type AX_3) et la molécule PF_3 est tétraédrique (du type AX_3E_1) :



Le moment dipolaire total de la molécule de BF_3 est donc nul, par compensation des moments dipolaires de chacune des trois liaisons B-F, tandis que le moment dipolaire de la molécule de PF_3 est non nul.

8.4.3 Configuration électronique des atomes de bore et d'oxygène

Université d'Orléans

Durée 20 min

1. Énoncer avec précision les quatre règles de construction qui permettent d'établir la configuration électronique des atomes.
2. Application aux atomes de bore et d'oxygène :
 - a) Donner les configurations électroniques de l'atome de bore et de l'atome d'oxygène en utilisant les cases quantiques.
 - b) Indiquer les relations générales qui existent entre les nombres quantiques.
 - c) Pour chacune des cases quantiques de l'oxygène, indiquer la valeur des différents nombres quantiques qui la caractérisent.
3. Entre le bore et l'oxygène, quel est l'atome qui a la plus grande énergie d'ionisation? Justifier.

Données : B : $Z=5$; O : $Z=8$;

Solution

EXERCICES

1. Dans un atome, chaque électron est caractérisé par les quatre nombres quantiques (n, l, m, s) où :

- n est le nombre quantique principal qui repère la couche électronique ;
- l est le nombre quantique secondaire qui repère la sous-couche électronique ;
- m est le nombre quantique magnétique qui caractérise la projection du moment cinétique orbital de l'électron selon une direction arbitraire ;
- s est le nombre quantique de spin.

Les règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome sont :

1. Les électrons, autour du noyau, occupent les niveaux d'énergie dans l'ordre des énergies croissantes, en commençant par ceux de plus basse énergie ;
2. Règle de KLECHKOWSKY : l'énergie croît comme $(n + l)$, et pour $(n + l)$ fixé, on remplit d'abord le niveau de plus faible valeur de l . Cette règle n'est pas toujours respectée pour les atomes riches en électrons ;

3. Principe de PAULI: dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques (n, l, m, s) identiques ;
4. Règle de HUND: pour les orbitales atomiques d'une même sous couche, les électrons occupent d'abord le maximum d'orbitales atomiques avant de compléter celles-ci.

2.a) Les configurations électroniques des atomes de bore et d'oxygène sont :



2.b) La signification de chacun des quatre nombres quantiques (n, l, m, s) a été donnée à la question précédente. On a les relations supplémentaires :

$$0 \leq l \leq n - 1$$

$$-l \leq m \leq l$$

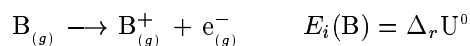
et

$$s = \pm 1/2 \quad \text{pour l'électron.}$$

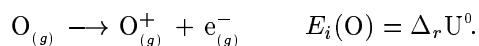
2.c)

	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{}$
n	1	2	2		
l	0	0	1		
m	0	0	-1	0	1
s	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$1/2$	$1/2$

3. L'énergie standard d'ionisation d'un atome est égale à la variation d'énergie interne de la réaction d'ionisation *en phase gazeuse* de cet atome. Ainsi, l'énergie d'ionisation $E_i(\text{B})$ de l'atome de bore est définie par



et l'énergie d'ionisation $E_i(\text{O})$ de l'atome d'oxygène est définie par



Le noyau de l'atome d'oxygène comporte 8 protons tandis que le noyau de l'atome de bore en possède 5 et le facteur d'écran des électrons de la couche

externe est faible ($n = 2$). Il est donc plus difficile d'arracher un électron à l'atome d'oxygène qu'à l'atome de bore.

L'énergie d'ionisation de l'atome de bore est plus faible que l'énergie d'ionisation de l'atome d'oxygène.

Remarque : les valeurs tabulées de ces deux énergies d'ionisation sont : $E_i(\text{B}) \simeq 800 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E_i(\text{O}) \simeq 1300 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

8.4.4 État d'équilibre d'une solution aqueuse

Durée 30 min.

À un litre d'eau pure, on ajoute une mole d'acide éthanóique, une mole d'éthanoate de sodium et 0,2 moles de chlorure de cuivre II. De plus, on impose de l'extérieur que la concentration en sulfure d'hydrogène H_2S soit constante, égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Donner le pH de la solution finale, ainsi que les concentrations des espèces dissoutes.

DONNÉES : on travaille à 298 K .

- $pK_A(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,7$
- $pK_{A1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7$
- $pK_{A2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$
- $pK_s(\text{CuS}_{(s)}) = 40$.

EXERCICES

Solution

On fait tout d'abord l'hypothèse qu'à l'équilibre, la solution est un tampon d'acide acétique. Ainsi, son pH est de l'ordre du pK_A du couple (acide acétique/acétate de sodium) : $pH \simeq 4,7$.

Afin de savoir s'il y a ou non précipitation du sulfure de cuivre, il faut calculer, avec l'hypothèse précédente, les concentrations en ions cuivre II et en ions sulfure :

$$pH = pK_{A1} + \log\left(\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}\right) \quad \text{et} \quad pH = pK_{A2} + \log\left(\frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}\right)$$

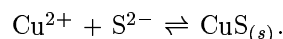
ce qui conduit, puisque $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, à

$$[\text{HS}^-] \simeq 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{S}^{2-}] \simeq 10^{-11,6} \text{ mol.L}^{-1}$$

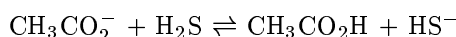
d'où, lorsqu'on introduit le sulfure de cuivre dans la solution

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{initial}}[\text{S}^{2-}] \simeq 0,2 \times 10^{-11,6} \simeq 10^{-12} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} > K_s(\text{CuS}_{(s)}).$$

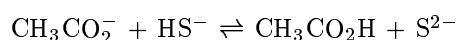
Ainsi, le sulfure de cuivre va précipiter selon la réaction



D'autre part, l'acétate de sodium réagit avec le sulfure d'hydrogène H_2S selon une réaction acide base (réaction entre l'acide le plus fort H_2S et la base la plus forte $(\text{CH}_3\text{CO}_2^-, \text{Na}^+)$ présents en quantités notables dans la solution) :

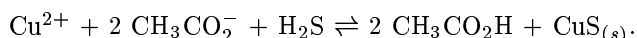


puis



ce qui va modifier le pH de la solution.

La réaction prépondérante est donc



de constante d'équilibre

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]^2[\text{H}_2\text{S}]} \\ &= \left(\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^2 \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \right) \left(\frac{1}{[\text{S}^{2-}][\text{Cu}^{2+}]} \right) \\ K &= \frac{K_{A1}K_{A2}}{K_s K_A^2} = 10^{29,4}. \end{aligned}$$

La réaction peut être considérée comme totale, ce qui conduit à

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] &= 1 + (2 \times 0,2) = 1,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] &= 1 - (2 \times 0,2) = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Cu}^{2+}] &= 2,2 \cdot 10^{-28} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

en utilisant l'expression de K . On en déduit ainsi le pH de la solution ainsi que les concentrations en espèces souffrées :

$$\begin{aligned} pH &= pK_A + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} \right) \simeq 4,3 \\ [\text{HS}^-] &= 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{S}^{2-}] &= 4 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

tandis que la concentration en ions chlorure est $[\text{Cl}^-] = 2 \times 0,2 = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et la concentration en ions sodium est $[\text{Na}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

En résumé, on a, à l'équilibre :

$$\begin{aligned} pH &= 4,3 \\ [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] &= 1,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] &= 0,6 \text{ mol.L}^{-1} \\
 [\text{Cu}^{2+}] &= 2,2 \cdot 10^{-28} \text{ mol.L}^{-1} \\
 [\text{HS}^-] &= 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\
 [\text{S}^{2-}] &= 4 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1} \\
 [\text{Cl}^-] &= 0,4 \text{ mol.L}^{-1} \\
 [\text{Na}^+] &= 1 \text{ mol.L}^{-1}
 \end{aligned}$$

Remarque : bien que l'on se trouve dans le domaine de prédominance de l'acide ($pH = 4,3 < pK_{A1}$), on constate que les ions cuivre II ont précipité.

8.5 Problèmes

8.5.1 Diagramme E-pH de l'argent ; étude de la réaction entre les ions argent et les ions étain II : aspect cinétique et évolution en fonction du pH ; cristallographie du carbone

*D'après un examen de l'Université Joseph Fourier de Grenoble
Durée 1 h 15*

DONNÉES : on travaille à 298 K et on prendra $2,3 RT/(\mathcal{F}) = 0,06$.

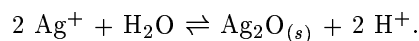
- $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ V/ENH}$
- $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ V/ENH}$
- $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V/ENH}$
- $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ V/ENH}$
- $Ks_{(\text{Sn}(\text{OH})_2(s))}(298 \text{ K}) = 10^{-26,5}$; $Ks_{(\text{Sn}(\text{OH})_4(s))}(298 \text{ K}) = 10^{-57}$
- $\mu_{\text{Ag}_2\text{O}(s)}^0(298 \text{ K}) = -10,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\mu_{\text{Ag}^+}^0(298 \text{ K}) = 77,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0(298 \text{ K}) = -237 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Masse molaire du carbone : 12 g mol^{-1}
- distance C-C (graphite) : $1,41 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
- distance entre les plans du graphite : $3,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

1. On prépare une solution 1 mol.L^{-1} de nitrate d'argent AgNO_3 .
 - a) Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Ag}_2\text{O}(s)$ au sein de cette solution.
 - b) Établir l'expression du potentiel d'une électrode d'argent, plongée dans cette solution, lorsque le pH de la solution varie de 0 à 14.

- c) Écrire les demi-réactions d'oxydoréduction de l'eau, puis tracer le diagramme $E(pH)$ de l'eau (on supposera que le pH varie de 0 à 14 et que $p_{H_2} = p_{O_2} = 1 \text{ bar}$).
- d) *Sur le même graphique*, tracer le diagramme $E(pH)$ de l'argent pour une concentration en espèces dissoutes égale à 1 mol.L^{-1} dans leur domaine de prédominance (espèces « argent » à considérer: $Ag_{(s)}$, (Ag^+) , $Ag_2O_{(s)}$).
2. On étudie maintenant la réduction d'une solution aqueuse d'ions Ag^+ par les ions Sn^{2+} .
- a) La solution est supposée suffisamment acide pour que les trois précipités $Ag_2O_{(s)}$, $Sn(OH)_{2(s)}$ et $Sn(OH)_{4(s)}$ n'existent pas.
Écrire la réaction d'oxydoréduction entre les ions Ag^+ et Sn^{2+} et calculer la constante d'équilibre.
Quelle conclusion peut-on faire?
- b) On s'intéresse à la cinétique de la réaction.
- α. Donner une définition de la vitesse de réduction des ions Ag^+ et son expression en fonction des concentrations en ions Sn^{2+} et Ag^+ .
(On prendra soin de définir toutes les grandeurs utilisées).
- β. On constate qu'en présence d'un large excès d'ions Ag^+ , la réaction est d'ordre 1.
- * Quelle(s) observation(s) a(ont) permis cette conclusion.
 - * Établir la loi de variation de la concentration en Sn^{2+} en fonction du temps.
- c) On dissout successivement 1 mole d'ions Ag^+ , puis 0,001 mole d'ions Sn^{2+} dans un litre de solution aqueuse de pH fixé.
Lorsque le pH est fixé à zéro,
- observe-t-on la précipitation de $Ag_2O_{(s)}$ ou (et) de $Sn(OH)_{2(s)}$ au moment de l'addition de Ag^+ puis de Sn^{2+} ?
 - Quelles sont les différentes phases présentes et leur composition lorsque l'équilibre est atteint?
- Mêmes questions si le pH est fixé à 2.
3. Le carbone est entre autres connu sous deux variétés allotropiques, le graphite et le diamant.
- a) Décrire la structure du graphite et faire un schéma de cette structure.
- b) Calculer la masse volumique et le volume molaire du graphite.

Solution

- 1.a) La réaction de précipitation de l'oxyde d'argent peut s'écrire :



La constante $K = 1/K_s$ de cette réaction s'exprime en fonction des potentiels chimiques des différentes espèces en jeu par :

$$-RT \ln(K) = \Delta_r G^0 = \mu_{\text{Ag}_2\text{O}(s)}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2\mu_{\text{Ag}^+}^0$$

car, par convention, $\mu_{\text{H}^+}^0 = 0$. À 298 K, on arrive ainsi à :

$$pK = -\log K = 12,6.$$

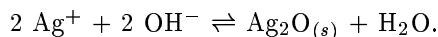
À la limite de précipitation de l'oxyde d'argent, on a $[\text{Ag}^+] \simeq 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et les concentrations des différentes espèces satisfont à la relation

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Ag}^+]^2}. \quad (8.4)$$

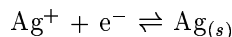
On en déduit le pH de début de précipitation :

$$\boxed{pH_s = 6,3}.$$

Remarque : la réaction de précipitation de l'oxyde d'argent, qui a généralement lieu en milieu basique, s'écrit usuellement :



1.b) Si l'on plonge une électrode d'argent dans la solution précédente, le potentiel E de cette électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène est celui du couple ($\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)$) :



et

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)}^0 + 0,06 \log[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,06 \log[\text{Ag}^+].$$

En pratique, on peut mesurer ce potentiel à l'aide d'une électrode de référence telle que l'électrode au calomel saturé. Selon le pH de la solution, l'argent I est sous forme Ag^+ ($pH < 6,3$) ou sous forme $\text{Ag}_2\text{O}(s)$ ($pH > 6,3$). Il faut donc considérer deux domaines de pH :

- $pH < 6,3$: on se trouve dans le domaine de prédominance des ions Ag^+ , ce qui signifie que $[\text{Ag}^+] \simeq 1 \text{ mol.L}^{-1}$. D'où

$$\boxed{pH < 6,3 : E = 0,80 \text{ V}}$$

- $pH > 6,3$: on se trouve dans le domaine d'existence de l'oxyde d'argent. La réaction de précipitation a lieu et la relation (8.4) est vérifiée, ce qui permet d'écrire :

$$\log[\text{Ag}^+] = \frac{1}{2}pK - pH.$$

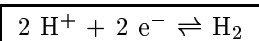
En utilisant la valeur du pK_s obtenue à la question précédente, on arrive à :

$$\boxed{pH > 6,3 : E = 1,18 - 0,06 pH}$$

Remarque : on vérifie que le potentiel est bien continu pour $pH = 6,3$.

1.c) Afin de construire le diagramme potentiel- pH de l'eau, il faut considérer les deux couples (H^+/H_2) et (O_2/H_2O). On choisit comme conventions $P_{H_2} = 1 \text{ bar} = P^0 = P_{O_2}$.

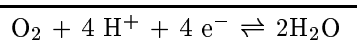
- Couple (H^+/H_2) :



et

$$E = -0,06 pH V ;$$

- couple (O_2/H_2O) :



et

$$E = (1,23 - 0,06 pH) V .$$

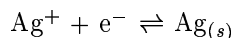
Le diagramme potentiel- pH de l'eau est tracé sur la figure 8.8, superposé au diagramme potentiel- pH de l'argent. On pourra se reporter à la question II.2.a) du problème 9.3.2 pour le diagramme de l'eau seule.

1.d) Pour tracer le diagramme potentiel- pH de l'argent, il faut considérer l'argent au nombre d'oxydation 0 ($Ag_{(s)}$) et $+I$ (Ag^+ pour $pH < pH_s$ et $Ag_2O_{(s)}$ pour $pH > pH_s$). Les concentrations des espèces dissoutes étant prises égales à 1 mol.L^{-1} , on a, d'après la question 1.a) :

$$pH_s = 6,3.$$

Ainsi :

- $pH < 6,3$: on se trouve dans le domaine de prédominance des ions Ag^+ . Il faut donc considérer le couple ($Ag^+/Ag_{(s)}$) :

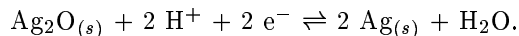


avec

$$E = E_{Ag^+/Ag_{(s)}}^0 + 0,06 \log[Ag^+] = 0,80 V.$$

$$pH < 6,3 : E = 0,80 V$$

- $pH > 6,3$: on se trouve dans le domaine d'existence de l'oxyde d'argent. La réaction de précipitation a lieu et il faut considérer le couple ($Ag_2O_{(s)}/Ag_{(s)}$) :



D'après la question 1.b), on a :

$$E = E_{Ag_2O_{(s)}/Ag_{(s)}}^0 - 0,06 pH = 1,18 - 0,06 pH.$$

$$pH > 6,3 : E = 1,18 - 0,06 pH$$

On vérifie que le potentiel est bien continu pour $pH = 6,3$, aux erreurs d'arrondi près.

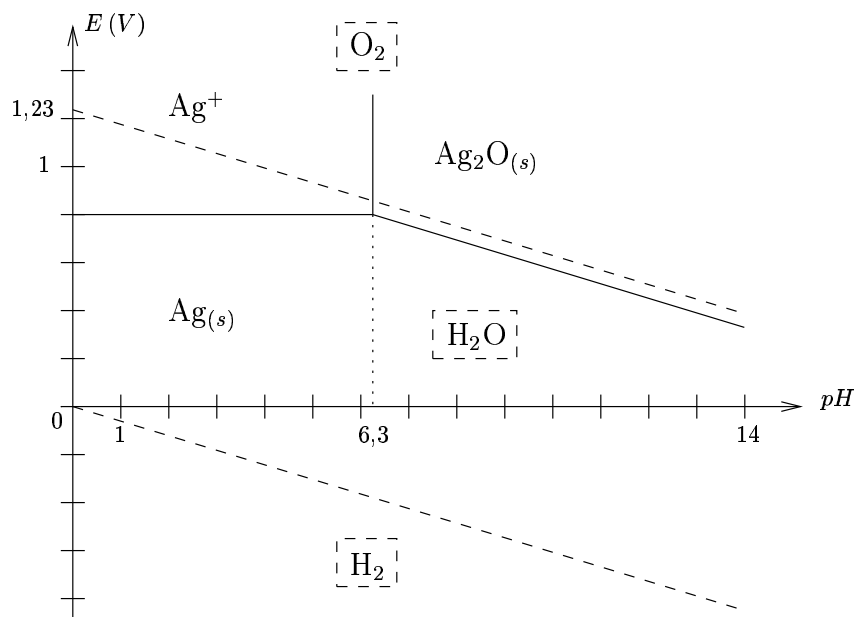
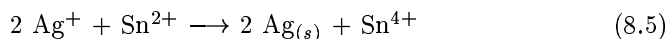


FIG. 8.8 - Diagrammes potentiel-pH de l'élément argent et de l'eau (les concentrations sont fixées à 1 mol.L^{-1} et les pressions à 1 bar).

PROBLÈMES

La superposition du diagramme potentiel-pH de l'eau et de l'élément argent permet de conclure que les trois espèces considérées : Ag^+ , $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ag}_{(s)}$ sont stables en solution aqueuse.

2.a) La réaction d'oxydoréduction entre les ions argent I et les ions étain II s'écrit :



de constante de réaction K , reliée aux potentiels des deux couples ($\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$) et ($\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$) par la relation :

$$-RT \ln K = \Delta_r G^0 = 2\mathcal{F} \left(E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})}^0 - E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})}^0 \right)$$

(voir la question II.2.b.γ. du problème 9.3.2) où \mathcal{F} est la constante de FARADAY. Ainsi,

$$\log K = \left(E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})}^0 - E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})}^0 \right) / 0,03$$

d'où

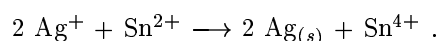
$$\boxed{K \simeq 10^{21,6}}$$

On en conclut que

la réaction d'oxydoréduction entre les ions argent I et les ions étain II est, d'un point de vue thermodynamique, totale.

Remarque : on se place dans la situation où les différents précipités n'existent pas. Dans cette zone de pH , les potentiels des deux couples ($Ag^+/Ag_{(s)}$) et (Sn^{4+}/Sn^{2+}) sont indépendants du pH . La comparaison des potentiels standard de ces deux couples permet alors de conclure directement que la réaction étudiée est, d'un point de vue thermodynamique, totale.

2.b)α. La réaction étudiée est toujours (8.5) :



De façon générale, si l'on considère une réaction chimique écrite de manière formelle

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

ayant lieu entre les réactifs A_i ($\nu_i < 0$) et donnant les produits A_i ($\nu_i > 0$), on définit la vitesse v de cette réaction, qui est une grandeur intensive, par :

$$v = \frac{1}{V\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

où n_i est le nombre de moles du composé A_i et V est le volume du réacteur. Si le volume du réacteur est constant (ce qui est souvent le cas pour des réactions en solution), on peut également définir la vitesse de la réaction par :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} .$$

Ainsi, la vitesse de réduction des ions argent I est :

$$v_r = -\frac{1}{2} \frac{d[Ag^+]}{dt} = -\frac{d[Sn^{2+}]}{dt} .$$

Cette vitesse v_r est reliée à la concentration des réactifs par :

$$v_r = k[Ag^+]^\alpha [Sn^{2+}]^\beta$$

où

- k est la constante de vitesse de la réaction ;
- α est l'ordre partiel en ions argent I de la réaction ;
- β est l'ordre partiel en ions étain II de la réaction ;
- $(\alpha + \beta)$ est l'ordre global de la réaction.

Remarque : on ne peut pas *a priori* déterminer la forme de la vitesse v_r de la réaction. Cependant, la forme mathématique proposée ci-dessus est vérifiée dans de nombreuses situations expérimentales.

2.b) β La réaction étant d'ordre 1, on peut mesurer les temps de demi réaction qui sont indépendants des conditions initiales (voir la remarque à la fin de cette question).

Les conditions expérimentales sont telles que l'on a un large excès d'ions argent I. On peut donc considérer $[Ag^+] = [Ag^+](t = 0) = C^{te}$, ce qui permet de définir une nouvelle constante de vitesse pour la réaction :

$$k' = k[Ag^+]^\alpha,$$

la vitesse de la réaction s'écrivant alors :

$$-\frac{d[Sn^{2+}]}{dt} = v_r = k'[Sn^{2+}].$$

On en déduit la loi de variation de la concentration en ions étain II :

$$\boxed{[Sn^{2+}] = [Sn^{2+}]_{initial} \exp(-k't)}$$

Remarque : le temps de demi réaction $t_{1/2}$ est défini par

$$[Sn^{2+}](t_{1/2}) = \frac{[Sn^{2+}](t = 0)}{2}.$$

En utilisant la loi de variation obtenue précédemment, on arrive à :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}.$$

Ainsi, pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi réaction est indépendant des conditions initiales.

Pour la réaction étudiée, le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale en ions étain II, mais il dépend de la concentration initiale en ions argent I (supposée constante au cours de la réaction) par l'intermédiaire de $k' = k[Ag^+]^\alpha$.

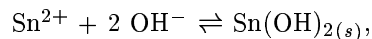
2.c) Les concentrations initiales en ions argent I et en ions étain II sont :

$$[Ag^+]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [Sn^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$$

• $pH = 0$: d'après le diagramme potentiel-pH construit à la question 1.d),

$$\boxed{\text{à } pH = 0, \text{ on n'observe pas la formation de l'oxyde d'argent.}}$$

La réaction de précipitation de l'hydroxyde d'étain II s'écrit :



le produit de solubilité de l'hydroxyde d'étain II étant :

$$10^{-26,5} = K_s(\text{Sn}(\text{OH})_{2(s)}) = [\text{Sn}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

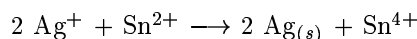
À $pH = 0$, on a $[\text{OH}^-] = 10^{-14}$. De plus, au départ, on a $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui implique

$$[\text{Sn}^{2+}]_0[\text{OH}^-]^2 = 10^{-31} < K_s(\text{Sn}(\text{OH})_{2(s)}).$$

Ainsi,

à $pH = 0$, il n'y a pas précipitation de l'hydroxyde d'étain II.

La réaction qui a lieu est la réduction (8.5) des ions argent I par les ions étain II :



que l'on peut considérer comme totale conformément au résultat de la question 2.a). *Suite à cette réaction*, le milieu réactionnel a pour composition :

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+] \simeq 1 \text{ mol.L}^{-1} \\ n_{\text{Ag}_{(s)}} = 2.10^{-3} \text{ moles} \\ [\text{Sn}^{4+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

En utilisant la valeur de la constante de la réaction de réduction calculée à la question 2.a), on a de plus $[\text{Sn}^{2+}] = 2,5.10^{-25} \text{ mol.L}^{-1}$. On peut vérifier, comme précédemment, que les différentes espèces en solution ne précipitent pas. Ainsi :

À $pH = 0$, le système comporte 2 phases, la solution aqueuse et l'argent, avec

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+] \simeq 1 \text{ mol.L}^{-1} \\ n_{\text{Ag}_{(s)}} = 2.10^{-3} \text{ moles} \\ [\text{Sn}^{4+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Sn}^{2+}] = 2,5.10^{-25} \text{ mol.L}^{-1}. \end{cases}$$

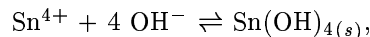
$pH = 2$: pour des raisons analogues à celles exposées dans le cas où $pH = 0$,

à $pH = 2$, il n'y a pas précipitation de l'oxyde d'argent et de l'hydroxyde d'étain II.

À la suite de la réaction de réduction, la solution aura la même composition qu'à $pH = 0$:

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+] \simeq 1 \text{ mol.L}^{-1} \\ n_{\text{Ag}_{(s)}} = 2.10^{-3} \text{ moles} \\ [\text{Sn}^{4+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Sn}^{2+}] = 1,87.10^{-19} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

On vérifie que l'argent I et l'étain II ne forment toujours pas de précipité. En revanche, l'étain IV précipite selon la réaction :



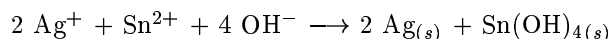
car le produit de solubilité de l'hydroxyde d'étain IV s'écrit :

$$Ks(\text{Sn}(\text{OH})_{4(s)}) = [\text{Sn}^{4+}][\text{OH}^-]^4$$

et on a bien, à la suite de la réduction,

$$[\text{Sn}^{4+}][\text{OH}^-]^4 = 10^{-59} > Ks(\text{Sn}(\text{OH})_{4(s)}).$$

La réaction principale n'est plus la réaction (8.5) et il faut reprendre le problème en considérant la réaction de réduction de l'argent I



(il faut désormais prendre en compte l'existence du précipité d'hydroxyde d'étain IV). La constante K' de cette réaction est

$$\frac{1}{[\text{Ag}^+]^2[\text{Sn}^{2+}][\text{OH}^-]^4} = K' = \frac{K}{Ks(\text{Sn}(\text{OH})_4)} = 10^{78,6}.$$

Ainsi, cette réaction peut être considérée comme totale, ce qui permet de conclure que

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+] & \simeq 1 \text{ mol.L}^{-1} \\ n_{\text{Ag}_{(s)}} & = 2.10^{-3} \text{ moles} \\ n_{\text{Sn}(\text{OH})_{4(s)}} & \simeq 10^{-3} \text{ moles.} \end{cases}$$

De plus, le pH étant fixé à 2,

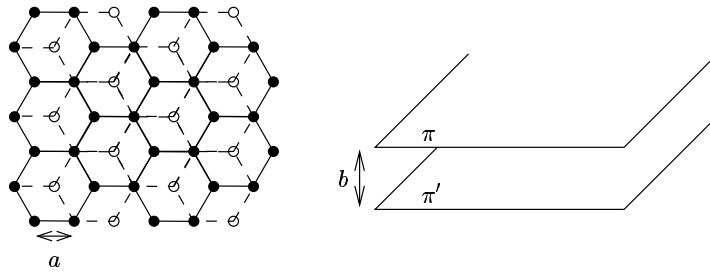
$$\begin{aligned} [\text{Sn}^{2+}] &= \frac{1}{K'[\text{Ag}^+]^2[\text{OH}^-]^4} = 10^{-30,6} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Sn}^{4+}] &= \frac{Ks(\text{Sn}(\text{OH})_{4(s)})}{[\text{OH}^-]^4} = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}. \end{aligned}$$

D'où :

À $pH = 2$, le système comporte 3 phases, la solution aqueuse, l'argent et l'hydroxyde d'étain IV, avec

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+] & = 1 \text{ mol.L}^{-1} \\ n_{\text{Ag}_{(s)}} & = 2.10^{-3} \text{ moles} \\ [\text{Sn}^{2+}] & = 10^{-30,6} \text{ mol.L}^{-1}. \\ [\text{Sn}^{4+}] & = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \\ n_{\text{Sn}(\text{OH})_{4(s)}} & = 10^{-3} \text{ moles} \end{cases}$$

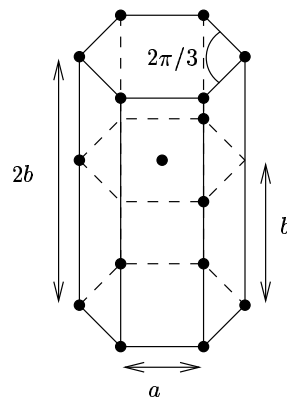
3.a) La variété graphite du carbone est constituée d'un ensemble de plans parallèles sur lesquels les atomes de carbone, hybridés sp^2 , sont répartis en hexagones et liés par des liaisons covalentes. Les différents plans sont séparés d'une distance $b = 3,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ et la cohésion de l'ensemble est assurée par des liaisons de VAN DER WAALS entre les plans, chaque plan étant décalé par rapport au suivant de $a = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (voir figure 8.9).



- Position des atomes de carbone dans un plan π
- Position des atomes de carbone dans le plan π'

FIG. 8.9 - La structure graphite du carbone.

3.b)



- Position des atomes de carbone

FIG. 8.10 - Le motif élémentaire du graphite.

Le dénombrement des atomes de carbone d'un motif élémentaire conduit à :

$$\left(12 \times \frac{1}{6}\right) + \left(3 \times \frac{1}{3}\right) + 1 = 4 \text{ atomes de carbones par motif.}$$

La masse volumique ρ du graphite a pour expression :

$$\rho = \frac{4M/N}{V_{\text{motif}}}$$

Or,

$$V_{\text{motif}} = 2b [3a^2 \sin(2\pi/3)] = 3a^2 b \sqrt{3}$$

ce qui conduit à :

$$\rho = \frac{4M}{\mathcal{N} 3\sqrt{3} b a^2}$$

où $\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23}$ est le nombre d'AVOGADRO. Quant au volume molaire, on peut le définir à partir de la masse volumique ρ :

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

Application Numérique : $\rho = 2297 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et $V_m = 5,2 \text{ cm}^3$.

8.5.2 Étude du cristal d'iodure de lithium; préparation du dihydrogène

*D'après un sujet de l'université de Saint-Étienne
Durée 1 h 15*

1. Étude du cristal d'iodure de lithium

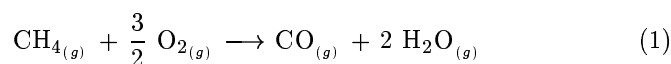
Une analyse aux rayons X du cristal d'iodure de lithium montre que les ions iodure sphériques (rayon de l'ion iodure = 216 pm) sont disposés selon un assemblage compact cubique à faces centrées (c.f.c.) identique à celui qu'on pourrait rencontrer avec les atomes d'un cristal métallique idéal.

- Donner la formule chimique et la configuration électronique de l'ion lithium.
- Calculer l'arête de la maille élémentaire c.f.c. décrite par les ions iodure.
- Dire si, dans la maille c.f.c., les ions lithium occupent des sites tétraédriques ou octaédriques (rayon de l'ion lithium = 60 pm). Donner par maille le nombre et la position exacte des sites occupés.
- Dans la liste suivante de grandeurs thermodynamiques nécessaires au calcul de l'énergie réticulaire du cristal d'iodure de lithium par la méthode de BORN-HABER, manque-t-il ou non des données? Si oui, lesquelles?
 - * enthalpie standard d'ionisation de l'atome de lithium
 - * enthalpie standard de sublimation du lithium
 - * enthalpie standard de vaporisation de l'iode
 - * affinité électronique de l'atome d'iode.

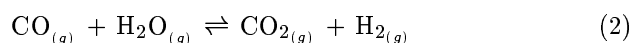
2. Préparation du gaz hydrogène

Soit la préparation suivante de gaz hydrogène à partir de méthane :

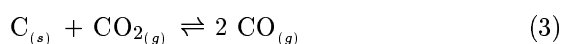
l'oxygène est mélangé dans les proportions stœchiométriques de la réaction (1) avec une mole de méthane. Le mélange est porté à une température telle que la réaction en phase gazeuse soit totale.



On fait suivre la réaction (1) de l'équilibre (2) ci-dessous. La pression totale est maintenue à la valeur constante 15 bars.



- a) À quelle température T faut-il réaliser la réaction (2) pour que 99% de CO soit converti en CO_2 ? On donne $\Delta_r G_2^0 = -41,1 \cdot 10^3 + 42,4 T$ ($J \cdot \text{mol}^{-1}$)
- b) Sachant qu'il est possible qu'intervienne aussi la réaction (3) suivante dite de BOUDOUARD



dire si l'on observe un dépôt de carbone à la température T . Si oui, en supposant que l'on part *d'une mole de méthane*, donner le nombre de moles de carbone ainsi formées. On donne $\Delta_r G_3^0 = 172,5 \cdot 10^3 - 176,5 T$ ($J \cdot \text{mol}^{-1}$)

Solution

1.a) L'atome de lithium possède $Z = 3$ électrons. Sa structure électronique s'écrit donc $1s^2 2s^1$. L'ion lithium résultera de la perte par l'atome de lithium de son électron $2s$, pour aboutir à un composé qui n'a plus qu'une seule sous couche électronique pleine.

L'ion lithium a pour formule chimique Li^+ et sa structure électronique est $1s^2 2s^0$.

1.b) Les ions iodure du cristal d'iodure de lithium sont disposés selon un assemblage cubique à faces centrées, dont la représentation est donnée sur la figure 8.11.

Le contact entre les ions iodure a lieu selon les diagonales en pointillés sur la figure 8.11. On en déduit ainsi la relation entre le rayon r_I des ions iodure et la longueur a de l'arête de la maille du cristal d'iodure de lithium :

$$4r_I = a\sqrt{2}.$$

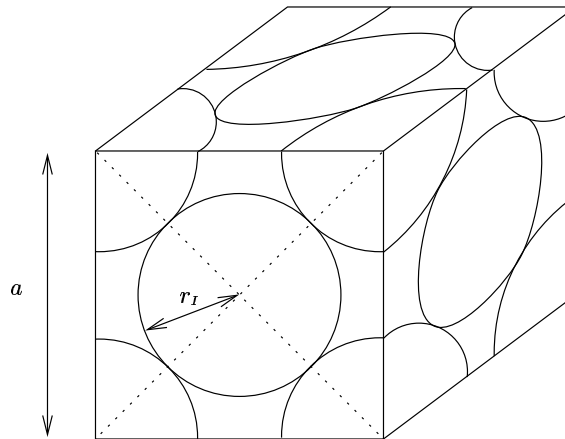


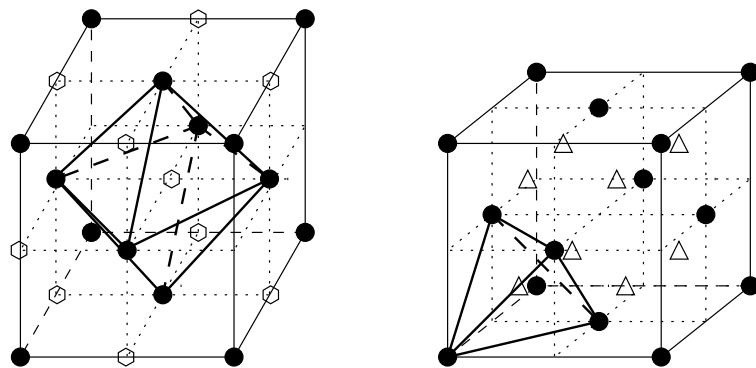
FIG. 8.11 - La maille élémentaire de l'empilement C.F.C.

On peut ainsi déterminer la longueur de l'arête de la maille :

$$a = 2\sqrt{2}r_I.$$

Application Numérique : $a = 611 \text{ pm}$.

1.c) Les ions lithium peuvent occuper soit les sites octaédriques, soit les sites tétraédriques du réseau c.f.c. :



● Position des ions du réseau
○ Position des sites octaédriques

● Position des ions du réseau
△ Position des sites tétraédriques

FIG. 8.12 - Les sites octaédriques et tétraédriques du réseau C.F.C.

- Les sites octaédriques occupent le centre du cube de base et le milieu de chacune de ses arêtes (voir figure 8.12). Ils sont au nombre de 4 par maille. Le rayon maximal $r_{m,o}$ de l'ion pouvant se trouver dans l'un de

ces sites vérifie la relation $a = 2(r_I + r_{m,o})$. En utilisant l'expression de a obtenue à la question précédente, il vient :

$$r_{m,o} = (\sqrt{2} - 1)r_I = 89 \text{ pm.}$$

- Les sites tétraédriques sont situés au centre des huit cubes que l'on peut former à partir du cube de base de la maille élémentaire (voir figure 8.12). Ces sites sont au nombre de 8 par maille. Pour chaque site, l'ion considéré qui se trouve au centre d'un tétraèdre régulier a un rayon maximal $r_{m,t}$ satisfaisant à la relation

$$r_I + r_{m,t} = \frac{1}{2} \left[\frac{a}{2} \sqrt{3} \right]$$

(il s'agit du centre d'un cube d'arête $a/2$) que l'on peut exprimer en fonction de r_I :

$$r_{m,t} = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r_I = 48 \text{ pm.}$$

On en conclut que les atomes de lithium occupent les sites octaédriques du cristal.

Par ailleurs, la stoechiométrie du cristal impose qu'il y ait un ion de lithium pour un ion iodure. Or, d'après la question 1.b), il y a :

$$6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4 \text{ ions iodure par maille.}$$

Ainsi, chaque maille contient aussi 4 ions lithium. Tous les sites octaédriques du cristal sont donc occupés par les ions lithium.

En résumé,

les atomes de lithium occupent tous les sites octaédriques du cristal. Ces sites sont au nombre de 4 par maille : l'un d'eux est situé au centre de la maille et les 12 autres sites sont au milieu de chaque arête du cube.

Le cristal comporte donc 4 entités LiI par maille.

1.d) La méthode de BORN-HABER pour calculer l'énergie réticulaire U_R du cristal d'iodure de lithium peut se résumer par le schéma 8.13 où $E_i(\text{Li})$ est l'énergie de première ionisation de l'atome de lithium, $A_e(\text{I})$ est l'affinité électronique de l'atome d'iode et $E(\text{I-I})$ est l'énergie de la liaison I-I (voir l'exercice 8.4.1 pour la définition de l'énergie de première ionisation et de l'affinité électronique).

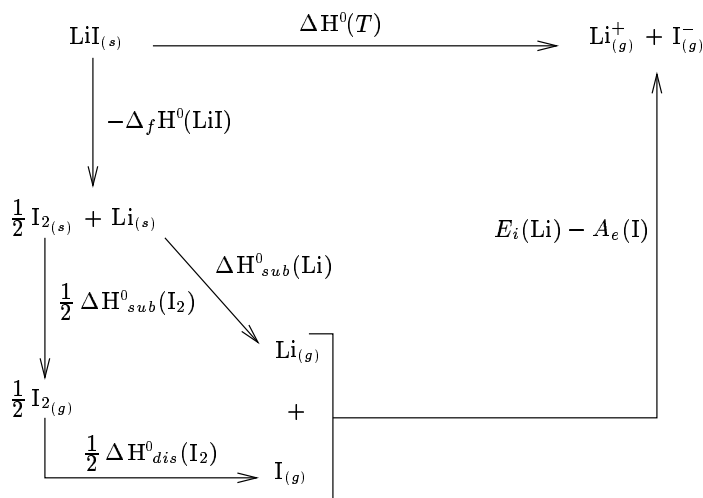


FIG. 8.13 - Le cycle de BORN-HABER pour le cristal d'iodure de lithium

En utilisant ce cycle, on peut écrire l'égalité :

$$\begin{aligned} \Delta H^0(T) &= -\Delta_f H^0(\text{LiI}) + \Delta H^0_{\text{sub}}(\text{Li}) + E_i(\text{Li}) \\ &\quad + \frac{1}{2} [\Delta H^0_{\text{sub}}(\text{I}_2) + \underbrace{\Delta H^0_{\text{dis}}(\text{I}_2)}_{E(\text{I-I})}] - A_e(\text{I}). \end{aligned}$$

Or, la méthode de BORN-HABER comporte deux hypothèses permettant d'aboutir à l'énergie réticulaire du cristal :

- à la température T , on identifie l'enthalpie ΔH^0 avec l'énergie interne ΔU^0
- on néglige les capacités calorifiques $C_v^0(T)$, ce qui permet d'écrire $\Delta U^0 \simeq \Delta U^0(T = 0 \text{ K})$.

Ainsi,

$$\begin{aligned} U_R &= \Delta U^0(0 \text{ K}) \simeq \Delta U^0(T) \simeq \Delta H^0(T) \\ U_R &= -\Delta_f H^0(\text{LiI}) + \Delta H^0_{\text{sub}}(\text{Li}) + E_i(\text{Li}) \\ &\quad + \frac{1}{2} [\Delta H^0_{\text{sub}}(\text{I}_2) + E(\text{I-I})] - A_e(\text{I}). \end{aligned}$$

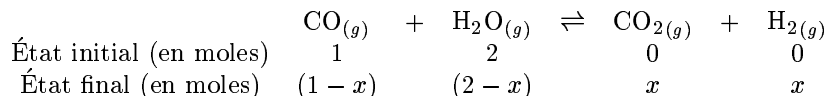
Les données manquantes sont :

- l'enthalpie standard de formation de LiI, $\Delta_f H^0(\text{LiI})$
- l'énergie de la liaison I-I, $E(\text{I-I})$.

PROBLÈMES

2.a) La réaction (1) est totale et on mélange initialement $n_{\text{CH}_4} = 1 \text{ mole}$ et $n_{\text{O}_2} = 3/2 \text{ moles}$ (proportions stœchiométriques en méthane et en oxygène). Ainsi, pour la réaction (2), l'état initial ne dépend que du rapport des nombres

de moles de monoxyde de carbone et d'eau ($2n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}}$). Pour trouver la température T à laquelle il faut réaliser la réaction (2), on introduit l'avancement x de cette réaction qui a lieu en phase gazeuse :



La constante K_2 de cet équilibre est de la forme :

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

que l'on peut réécrire en fonction de x :

$$K_2(x) = \frac{x^2}{(1-x)(2-x)}$$

en supposant que les gaz sont parfaits.

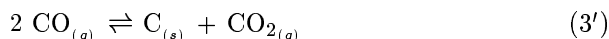
On souhaite obtenir un taux de conversion de 99% en monoxyde de carbone soit $x = 0,99$. On en déduit la valeur de K_2 correspondante ($K_2 \simeq 97,04$), et en utilisant la relation

$$K_2 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_2^0}{RT}\right)$$

on obtient la température T à laquelle la réaction doit avoir lieu :

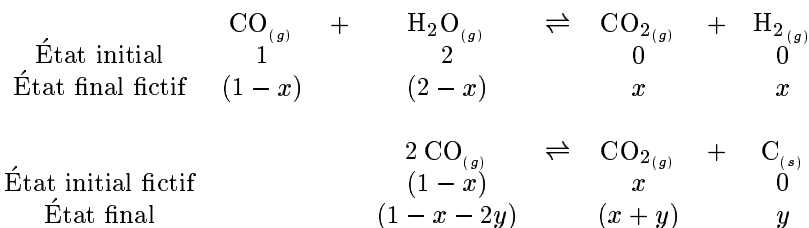
$$\boxed{T \simeq 511 \text{ K}}$$

2.b) En se plaçant à la température T précédente, on peut calculer la constante de l'équilibre de BOUDOUARD



$$\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}^2} \frac{P^0}{P_{\text{tot}}} = \frac{P_{\text{CO}_2} P^0}{P_{\text{CO}}^2} = K'_3 = \exp\left(\frac{-\Delta G_3^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta G_3^0}{RT}\right) \simeq 10^{8,4}$$

Les deux réactions ont donc lieu de façon simultanée. Il faut les considérer toutes les deux :



Le nombre total de moles de gaz est $n_g = (3-y)$ moles, et les constantes des deux équilibres s'expriment en fonction des avancements x et y :

$$K_2 = \frac{x(x+y)}{(1-x-2y)(2-x)} \quad , \quad K'_3 = \frac{1}{15} \frac{(x+y)(3-y)}{(1-x-2y)^2}$$

puisque la pression totale est maintenue à 15 bars. On suppose, pour résoudre ce système, qu'à la température considérée, on a dans l'état final $x \ll y$ (hypothèse mathématique sans fondement chimique évident). Ainsi,

$$K_2 \simeq \frac{xy}{(1-2y)(2-x)} \quad \text{et} \quad K'_3 = \frac{y(3-y)}{15(1-2y)^2}$$

ce qui permet d'obtenir, en utilisant l'expression de K'_3 puis celle de K_2

$$y \simeq 0,499 \text{ moles} \quad \text{et} \quad x \simeq 7,73 \cdot 10^{-3} \text{ moles.}$$

L'hypothèse $x \ll y$ est bien vérifiée.

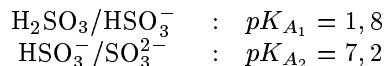
On observe, à la température $T = 511 \text{ K}$, un dépôt de carbone de 0,499 moles.

8.5.3 Le sulfite d'argent en solution aqueuse ; dosage de l'acide sulfureux par la soude.

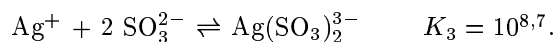
*D'après un examen de chimie des solutions de l'Université d'Évry
Durée 2 h*

Problème I

H_2SO_3 est un diacide faible caractérisé par les couples acide-base suivants :



Les ions Ag^+ peuvent former avec les ions SO_3^{2-} diverses espèces caractérisées par les équilibres réactionnels suivants :



Dans un litre de solution contenant 10^{-2} mole de $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s)$, on introduit 1 mole de SO_3^{2-} .

1. Montrer en calculant les constantes d'équilibre des réactions correspondantes (K_4 et K_5) que la réaction prépondérante qui peut se produire dans ces conditions, conduit à la formation de l'espèce $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ (réaction 4) préférentiellement à l'espèce AgSO_3^- (réaction 5).
2. Tracer sur un même graphe, l'évolution, en fonction du pH , des constantes apparentes pK'_4 et pK'_5 des réactions 4 et 5. En déduire, *a priori*, le domaine de prédominance, en fonction du pH , des espèces $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s)$, AgSO_3^- et $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$.

3. Calculer le pH de la solution. En déduire la quantité de $Ag_2SO_{3(s)}$ formé, à l'équilibre de la réaction 4, ainsi que les concentrations des espèces SO_3^{2-} , $Ag(SO_3)_2^{3-}$, Ag^+ et $AgSO_3^-$.
4. À quelle valeur doit-on fixer le pH de la solution pour que la dissolution de $Ag_2SO_{3(s)}$ soit, au maximum, de 1%?
5. On fixe le pH de la solution à la valeur 1. Calculer les concentrations des espèces $Ag(SO_3)_2^{3-}$, $AgSO_3^-$ et Ag^+ ainsi que la quantité de $Ag_2SO_{3(s)}$ formé.

Nota Bene : on définit la constante apparente de la réaction



par

$$K'_1 = \frac{1}{[Ag^+]^2 c_s} \quad \text{avec} \quad c_s = [H_2SO_3] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}].$$

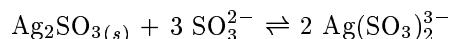
On utilisera la même démarche pour définir les constantes apparentes K'_4 et K'_5 utilisées à la question 2.

Problème II

On dose 50 mL d'une solution $10^{-2} M$ de H_2SO_3 par de la soude 1 M (voir données du problème I). Tracer la courbe $pH = f(\text{volume de soude ajoutée})$, en précisant les valeurs de pH aux points caractéristiques de la courbe (début du dosage, demi équivalence, neutralisation et excès de réactif).

Solution du Problème I :

I.1. La réaction 4, qui conduit à la formation de $Ag(SO_3)_2^{3-}$ à partir du sulfite d'argent, s'écrit :

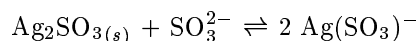


avec

$$K_4 = \frac{[Ag(SO_3)_2^{3-}]^2}{[SO_3^{2-}]^3}.$$

On a ainsi $K_4 = K_3^2 / K_1 = 10^{3,6}$.

La réaction 5, qui conduit à la formation de $Ag(SO_3)^-$ à partir du sulfite d'argent, s'écrit :



avec

$$K_5 = \frac{[Ag(SO_3)^-]^2}{[SO_3^{2-}]}.$$

Ainsi, $\boxed{K_5 = K_2^2/K_1 = 10^{-2,6}}$.

Les deux constantes d'équilibre n'ayant pas la même dimension, on ne peut pas conclure directement à partir des valeurs numériques précédentes. Cependant,

$$\frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}(\text{SO}_3)^-]} = \sqrt{\frac{K_4}{K_5}} [\text{SO}_3^{2-}] \simeq \sqrt{\frac{K_4}{K_5}} = 10^{3,1}$$

car $[\text{SO}_3^{2-}] \simeq 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans les conditions initiales proposées.

La réaction 4 est donc la réaction prépondérante: on observe la formation de l'ion complexe disulfitoargentate $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$.

I.2. Posons $c_s = [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SO}_3]$ qui représente la concentration totale des espèces soufrées provenant des ions sulfite et n'ayant pas réagi avec l'argent. Les constantes apparentes des réactions 4 et 5 s'écrivent :

$$\begin{aligned} K'_4 &= \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]^2}{c_s^3} = K_4 \left(\frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{c_s} \right)^3 \\ K'_5 &= \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)^-]^2}{c_s} = K_5 \left(\frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{c_s} \right). \end{aligned}$$

On peut exprimer c_s en fonction des deux constantes d'acidité de l'acide sulfureux :

$$c_s = [\text{SO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{h}{K_{A_2}} + \frac{h^2}{K_{A_1} K_{A_2}} \right)$$

avec $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Cette dernière expression permet d'écrire les deux constantes apparentes en fonction du pH :

$$\boxed{\begin{aligned} K'_4 &= \frac{K_4}{\left(1 + \frac{h}{K_{A_2}} + \frac{h^2}{K_{A_1} K_{A_2}} \right)^3} \\ K'_5 &= \frac{K_5}{\left(1 + \frac{h}{K_{A_2}} + \frac{h^2}{K_{A_1} K_{A_2}} \right)}. \end{aligned}}$$

Pour le tracé de pK'_4 et pK'_5 en fonction du pH , on peut faire les approximations suivantes :

- $\boxed{pH < 1,8}$: on se trouve dans le domaine de prédominance de l'espèce H_2SO_3 et on peut écrire

$$K'_4 \simeq \frac{K_4}{\left(\frac{h^2}{K_{A_1} K_{A_2}} \right)^3} \quad \text{et} \quad K'_5 \simeq \frac{K_5}{\left(\frac{h^2}{K_{A_1} K_{A_2}} \right)}$$

ce qui conduit à :

$$\boxed{\begin{aligned} pK'_4 &\simeq 23,4 - 6 pH \\ pK'_5 &\simeq 11,6 - 2 pH. \end{aligned}}$$

- $1,8 < pH < 7,2$: on se trouve dans le domaine de prédominance de l'espèce HSO_3^- et on peut écrire

$$K'_4 \simeq \frac{K_4}{\left(\frac{h}{K_{A_2}}\right)^3} \quad \text{et} \quad K'_5 \simeq \frac{K_5}{\left(\frac{h}{K_{A_2}}\right)}$$

d'où :

$$\begin{cases} pK'_4 \simeq 18 - 3pH \\ pK'_5 \simeq 9,8 - pH. \end{cases}$$

- $7,2 < pH$: on se trouve dans le domaine de prédominance de l'espèce SO_3^{2-} :

$$\begin{cases} pK'_4 \simeq pK_4 = -3,6 \\ pK'_5 \simeq pK_5 = 2,6. \end{cases}$$

On en déduit l'évolution des deux constantes apparentes en fonction du pH :

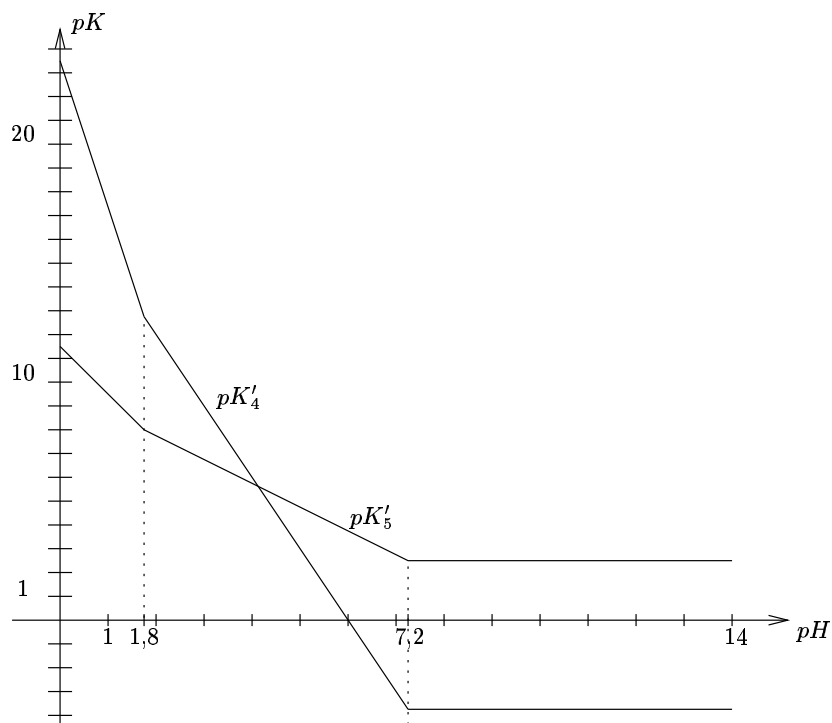


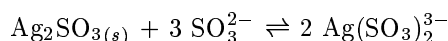
FIG. 8.14 - Évolution de pK'_4 et de pK'_5 avec le pH

On peut alors conclure quant à la prédominance relative des différentes

espèces :

- $pH > 6$: l'espèce $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ est majoritaire
- $pH < 6$: l'espèce $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s)$ est majoritaire.

I.3. On fait l'hypothèse $pH \geq 7,2$, ce qui signifie que l'on se trouve dans le domaine de prédominance des espèces SO_3^{2-} et $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. La réaction principale qui a lieu est la dissolution du précipité au profit de l'ion complexe $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ (réaction 4) conformément au résultat de la question I.1. :



Dans ce domaine de prédominance, la réaction est totale et conduit à la disparition du précipité. Le pH de la solution est alors le pH d'une solution d'ions sulfite à la concentration $c = 0,97 \text{ mol.L}^{-1}$:

$$pH = \frac{1}{2} [pK_{A_2} + pK_e + \log c] = 10,6$$

avec les hypothèses $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{SO}_3^{2-}] \gg [\text{OH}^-]$.

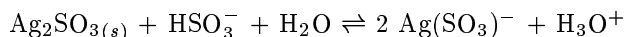
Cette valeur du pH permet de dire que les hypothèses que nous avons faites au départ sont vérifiées. On en déduit :

$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_3(s)}$	$=$	0 mol
$[\text{SO}_3^{2-}]$	$=$	$0,97 \text{ mol.L}^{-1}$
$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]$	$=$	$0,02 \text{ mol.L}^{-1}$
$[\text{Ag}^+]$	$=$	$4,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$
$[\text{Ag}(\text{SO}_3)^-]$	$=$	$1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

en utilisant les bilans de matière des différentes réactions en jeu.

I.4. Pour que la dissolution du précipité soit faible, il faut, d'après le graphe de la question 2., se trouver en milieu acide. On fait alors les hypothèses suivantes, qu'il faudra vérifier *a posteriori* :

- $1,8 < pH < 7$: on se situe alors dans le domaine de prédominance de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- ;
- en utilisant le graphe de la question I.2., on suppose également que la réaction principale est la réaction 5 :



La conservation de l'espèce argent et la dissolution limitée du précipité (1%), permettent d'écrire :

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)^-] + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] + [\text{Ag}^+] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On suppose que la dissolution est très faible et qu'on se situe dans le domaine de prédominance de l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)^-$ par rapport à l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, ce qui

permet d'écrire, compte tenu du pH envisagé :

$$\begin{aligned} [\text{Ag}(\text{SO}_3)^-] &\simeq 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{HSO}_3^-] &\simeq 1 \text{ mol.L}^{-1}. \end{aligned}$$

La constante apparente de la réaction 5, qui s'écrit dans cette zone de pH :

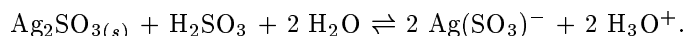
$$10^{-9.8+pH} = K'_5 = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)^-]^2}{[\text{HSO}_3^-]}$$

permet de calculer le pH correspondant :

$$\boxed{pH = 2,4}.$$

Les hypothèses qui ont été faites sont vérifiées. Le pH de la solution est différent du pH d'une solution d'ions hydrogénosulfite seuls (les ions hydrogénosulfite formant une espèce amphotère, le pH d'une telle solution est $pH = (pK_{A_1} + pK_{A_2})/2 = 4,5$) puisque l'on apporte des ions oxonium H_3O^+ de l'extérieur.

I.5. On fixe le pH de la solution à 1 : le précipité de sulfite d'argent est encore moins dissous qu'à la question précédente. La réaction prépondérante est la réaction 5 en milieu acide sulfureux :



La constante K'_5 de la réaction s'écrit :

$$10^{-11.6+2pH} = K'_5 = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)^-]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$$

ce qui permet de calculer la concentration en ions $\text{Ag}(\text{SO}_3)^-$ puisque pour $pH = 1$, $[\text{H}_2\text{SO}_3] \simeq 1 \text{ mol.L}^{-1}$:

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)^-] \simeq 1,58.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La réaction 5 étant la réaction prépondérante, on en déduit le nombre de moles de sulfite d'argent restant en solution, puis les concentrations en ions $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, en ions sulfite et en ions argent :

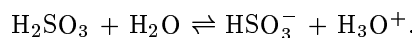
$$\begin{aligned} n_{\text{Ag}_2\text{SO}_{3(s)}} &= 9,98.10^{-3} \text{ mol} \\ [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] &= 2,00.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Ag}^+] &= 3,98.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Ag}(\text{SO}_3)^-] &= 1,58.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{SO}_3^{2-}] &= 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Solution du Problème II :

On effectue le dosage de $n_A = 0,05.10^{-2} = 5.10^{-4} \text{ mol}$ d'un diacide faible, dont la première acidité est relativement forte ($pK_{A_1} = 1,8$), par de la soude molaire. On pose $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$, v_B le volume de soude de concentration c_B

versée dans la solution et V le volume de la solution. On néglige la dilution, ce qui revient considérer que $V = 50 \text{ mL}$ au cours du dosage. $pK_{A_2} - pK_{A_1} = 5,4$: les deux acidités de l'acide sulfureux sont dosées séparément.

- au début du dosage, on se trouve en présence d'une solution d'acide sulfureux de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction prépondérante est alors :



La constante K_{A_1} de la réaction s'exprime :

$$K_{A_1} = \frac{[\text{HSO}_3^-] h}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{h^2}{c - h}.$$

On en déduit le pH de la solution en résolvant :

$$h^2 + hK_{A_1} - cK_{A_1} = 0$$

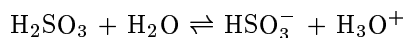
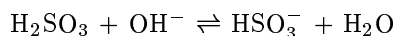
car $c \simeq h$ et on ne peut donc pas utiliser la formule simplifiée $pH = 1/2(pK_{A_1} - \log c)$. Ainsi :

$$\boxed{v_B = 0 \text{ mL} : pH = 2,2}$$

La concentration des différentes espèces présentes dans la solution est :

$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 6,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{H}_2\text{SO}_3] &= 3,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{HSO}_3^-] &= 6,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}. \end{cases}$$

- à la première demi équivalence, on a $c_B v_B = n_A/2 = cV/2$ ce qui correspond à un volume de soude versée $v_B = 0,25 \text{ mL}$. La première acidité de l'acide sulfureux étant assez forte, on doit considérer, pour cette première partie du dosage, la réaction de dosage et la réaction de dissociation de l'acide :



d'où l'on déduit la relation

$$[\text{HSO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]_{\text{versé}} = h + \frac{c_B v_B}{V} = h + \frac{cV}{2V} = h + \frac{c}{2}.$$

De plus, la conservation des ions sulfite permet d'écrire

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] \simeq c.$$

Ainsi, la constante d'acidité K_{A_1} s'écrit

$$K_{A_1} = \frac{h(h + c/2)}{c/2 - h}$$

d'où l'on déduit le pH de la solution à la première demi équivalence :

$$v_B = 0,25 \text{ mL} : pH = 2,5$$

Le pH est différent de pK_{A_1} car l'acide que l'on dose possède une première acidité assez forte.

- à la première équivalence, on a $c_B v_B = n_A = cV$ ce qui correspond à un volume de soude $v_B = 0,5 \text{ mL}$. On se trouve en présence d'une solution d'ions hydrogénosulfite de concentration c puisqu'on néglige la dilution. On a alors $pH = (pK_{A_1} + pK_{A_2})/2$, d'où :

$$v_B = 0,5 \text{ mL} : pH = 4,5$$

- à la deuxième demi équivalence, $v_B = 0,75 \text{ mL}$ et $pH = pK_{A_2}$:

$$v_B = 0,75 \text{ mL} : pH = 7,2$$

- à la deuxième équivalence, on a $c_B v_B = 2n_A = 2cV$ ce qui correspond à un volume de soude $v_B = 1 \text{ mL}$ et on se trouve en présence d'une solution d'ions sulfite de concentration c :

$$pH = \frac{1}{2} [pK_e + pK_{A_2} + \log c]$$

$$v_B = 1 \text{ mL} : pH = 9,6$$

- Pour un excès de réactif, on tend vers une solution de soude molaire :

$$v_B \rightarrow \infty : pH = 14$$

La courbe de dosage a l'allure suivante :

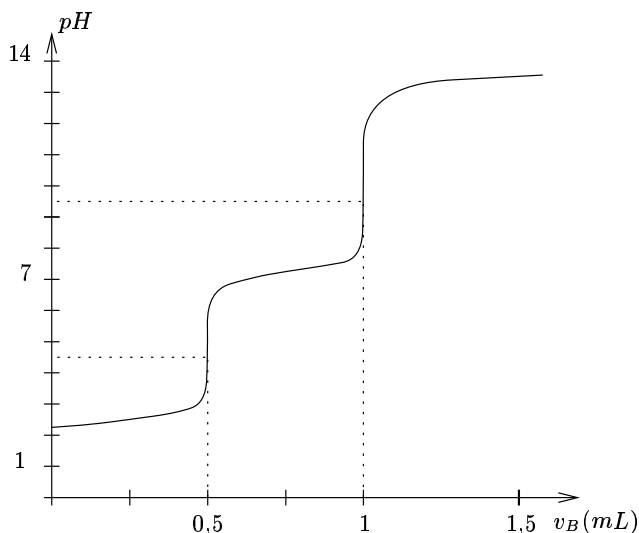


FIG. 8.15 - Courbe de dosage de l'acide sulfureux par de la soude molaire