

6. Chimie

Ch01. Représentations de Lewis

Commençons par rappeler les configurations électroniques des atomes :

hydrogène (H) : $1s^1$, 1 électron de valence.

carbone (C) : $1s^2 2s^2 2p^2$, 4 électrons de valence.

oxygène (O) : $1s^2 2s^2 2p^4$, 6 électrons de valence.

fluor (F) : $1s^2 2s^2 2p^5$, 7 électrons de valence.

silicium (Si) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 4 électrons de valence.

chlore (Cl) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, 7 électrons de valence.

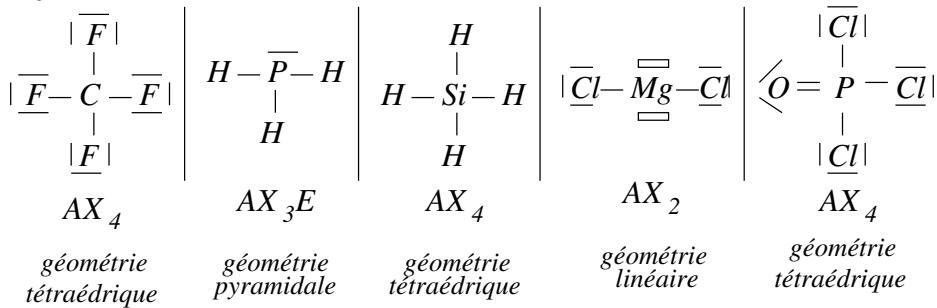
magnésium (Mg) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, 2 électrons de valence.

phosphore (P) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, 5 électrons de valence.

On doit alors répartir sur les différentes molécules :

CF_4 : 16 doublets ; PH_3 : 4 doublets ; SiH_4 : 4 doublets ; $MgCl_2$: 8 doublets ;

$OPCl_3$: 16 doublets.



Ch02. Chimie du soufre

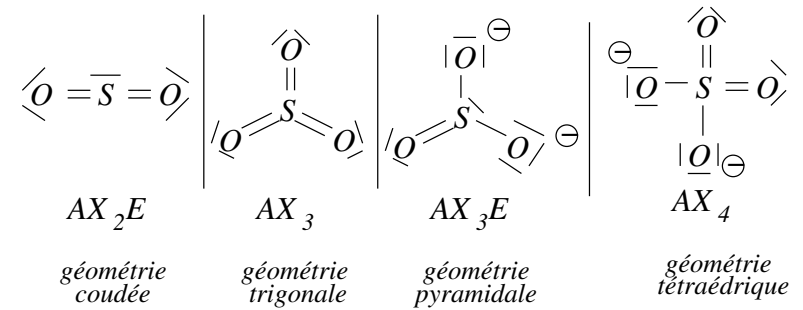
1. Configuration du soufre (S) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, 6 électrons de valence.

2. Les éléments soufre et oxygène apportent chacun 6 électrons, compte-tenu de la charge des entités, le nombre d'électrons à répartir est :

SO_2 : 9 doublets ; SO_3 : 12 doublets ; SO_3^{2-} : 13 doublets ; SO_4^{2-} : 16 doublets.

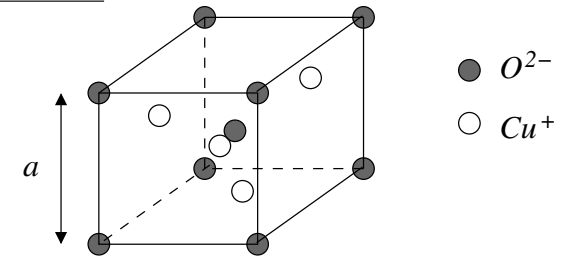
Pour le soufre, élément de la troisième colonne, il est possible de dépasser la règle de l'octet en utilisant les orbitales $3d$.

3. Dans la molécule SF_4 le soufre, élément de la troisième ligne, est entouré de 5 doublets ; l'oxygène, élément de la deuxième ligne, doit respecter la règle de l'octet et ne peut donc former la molécule OF_4 .



Ch03. La cuprite Cu_2O

1. Schéma de la maille :



2. Les huit ions O^{2-} placés au sommet sont partagés sur 8 mailles et comptent pour $1/8$, l'ion central est entièrement dans la maille ; les quatre ions Cu^+ sont entièrement contenus dans la maille, on en déduit le contenu propre :

2 ions O^{2-} , 4 ions Cu^+ , soit deux entités Cu_2O

3. Un ion O^{2-} est entouré de quatre ions Cu^+ (Cf. ion central), un ion cuivre a deux plus proches voisins O^{2-} (un au sommet et l'autre au centre).

4. La masse volumique du cristal est donnée par :

$$\rho = \frac{2M_{Cu_2O}}{N_a a^3} \quad \text{donc} \quad a^3 = \frac{2M_{Cu_2O}}{N_a \rho}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{2 \times 0,1431}{6,02 \times 10^{23} \times 6,0 \times 10^3}} = 430 \text{ pm}$$

Ch04. Énergie d'activation

En prenant le logarithme de la loi d'Arrhénius, on obtient :

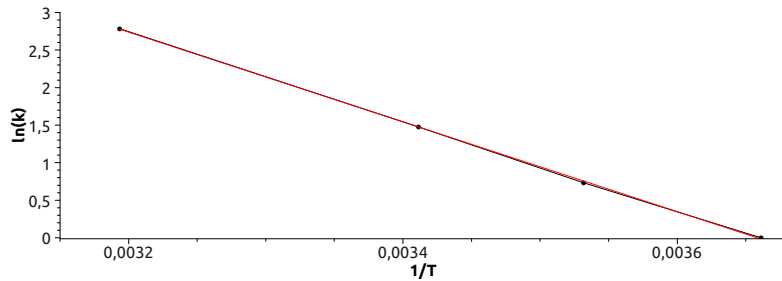
$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

On trace donc $\ln k$ en fonction de $1/T$ (avec T en Kelvin!) :

Les points s'alignent sur une droite avec une pente $a = -\frac{E_A}{R} = -6,0 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$,

ce qui donne pour l'énergie d'activation :

$$E_A = -a \times R = 6,0 \times 10^3 \times 8,31 \simeq 50 \text{ kJ/mol}$$



Ch05. Réaction d'ordre 1. Mesure de pression

1. Soit $x(t)$ l'avancement de la réaction, on a :

$$n_{C_2H_6O} = a - x(t) = a - a\alpha = a(1 - \alpha), n_{CH_4} = n_{CO} = n_{H_2} = x(t) = a\alpha$$

2. Avec l'hypothèse d'un ordre 1 :

$$v = -\frac{d[C_2H_6O]}{dt} = k[C_2H_6O] \text{ donc } -\frac{dn_{C_2H_6O}}{dt} = kn_{C_2H_6O}$$

En remplaçant $n_{C_2H_6O}$ par son expression en fonction de α :

$$-\frac{d(a(1 - \alpha))}{dt} = a\frac{d\alpha}{dt} = ka(1 - \alpha)$$

Ce qui conduit bien à :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad \text{et} \quad \boxed{\frac{d\alpha}{dt} + k\alpha = k}$$

3. La solution générale de cette équation est de la forme :

$$\alpha(t) = 1 + Ae^{-kt} \text{ avec } \alpha(0) = 0$$

La condition initiale impose $A = -1$ et finalement :

$$\boxed{\alpha(t) = 1 - e^{-kt}}$$

4. Par définition :

$$\star P = \frac{(\sum_i n_i)RT}{V} = \frac{RT}{V} \times (a_0(1 - \alpha) + 3a_0\alpha) = \frac{a_0RT}{V} (1 + 2\alpha)$$

En utilisant l'expression de $\alpha(t)$:

$$\boxed{P = \frac{a_0RT}{V} (3 - 2e^{-kt})}$$

5. Commençons par exprimer la pression en fin de réaction :

$$\star P_\infty = \frac{3a_0RT}{V}, \text{ ce qui permet d'écrire :}$$

$$P = P_\infty(1 - \frac{2}{3}e^{-kt})$$

Connaissant $P(t)$ et P_∞ , on peut en déduire $k = 4,48 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; on peut alors se souvenir que pour une réaction d'ordre 1 :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 1,55 \times 10^3 \text{ s}$$

Ch06. Cinétique chimique en réacteur ouvert

$$1. \quad \boxed{Q_i = V/\tau_i}$$

2. En régime permanent, il n'y a pas d'accumulation dans le réservoir, pendant dt la quantité qui entre doit soit sortir soit être consommée :

$$\boxed{dn_{RSR}^E = dn_{RSR}^S + v \times V \times dt}$$

3. La réaction précédente peut se réécrire :

$$Q_i \times C^E \times dt = Q_i \times C_i^S \times dt + k(C_i^S)^p \times V \times dt$$

où on a supposé que la réaction est d'ordre p par rapport à RSR et on a assimilé la concentration dans le réacteur à la concentration en sortie.

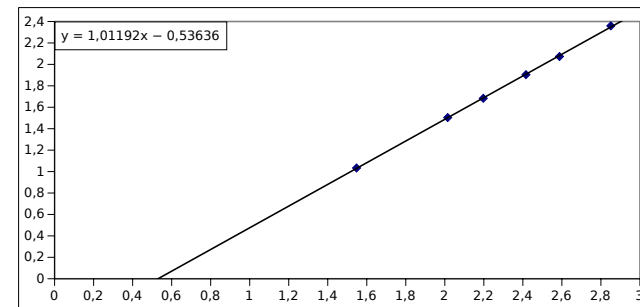
Sachant que $Q_i = V/\tau_i$, on en déduit :

$$\boxed{k(C_i^S)^p = \frac{C^E - C_i^S}{\tau_i}}$$

4. Pour vérifier la relation précédente, on en considère le logarithme :

$$\ln(k) + p \ln(C_i^S) = \ln\left(\frac{C^E - C_i^S}{\tau_i}\right)$$

Il s'agit donc de tracer $\ln\left(\frac{C^E - C_i^S}{\tau_i}\right)$ en fonction de $\ln(C_i^S)$, la pente permettant d'accéder à l'ordre p et l'ordonnée à l'origine à la constante de vitesse.



On retient donc $\boxed{p = 1}$ pour l'ordre de la réaction et $\ln k = -0,54$ donc, compte tenu que les durées ont été exprimées en heures : $\boxed{k = 0,58 \text{ h}^{-1}}$.

Ch07. Diagramme E-pH simplifié de l'aluminium

1. En présence du précipité, la constante d'équilibre est définie, on peut écrire $[Al^{3+}][HO^-]^3 = K_s$.

À l'apparition du premier grain de précipité $[Al^{3+}] = c_0$ (la quasi-totalité de l'aluminium est encore en solution) :

$$c_0[HO^-]^3 = 10^{-32,3} \quad \text{donc} \quad [HO^-]^3 = 10^{-30,3}$$

On en déduit $[HO^-] = 10^{-10,1} \text{ mol.L}^{-1}$ et donc $[H_3O^+] = 10^{-3,9} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $pH = 3,9$.

2. Tant que le précipité est encore présent, l'équilibre existe et on peut écrire :

$$K = \frac{[AlO_2^-]}{[HO^-]}$$

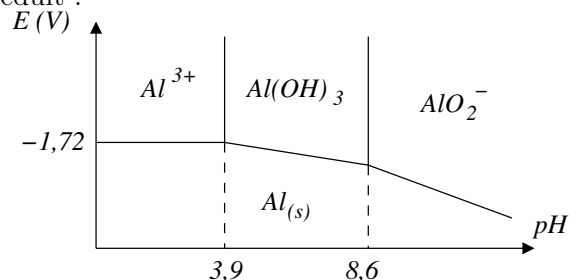
Lorsque le dernier grain de solide disparaît, tout l'aluminium est sous forme AlO_2^- , en conséquence :

$$K = \frac{c_0}{[HO^-]} \Rightarrow 10^{3,4} = \frac{10^{-2}}{[HO^-]}$$

On en déduit $[HO^-] = 10^{-5,4} \text{ mol.L}^{-1}$ et donc $[H_3O^+] = 10^{-8,6} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $pH = 8,6$.

3. Diagramme potentiel-pH :

- (a) Au sein des espèces Al^{3+} , $Al(OH)_3$, AlO_2^- , l'aluminium est au degré d'oxydation (III). Au sein de $Al_{(s)}$, le degré d'oxydation est égal à zéro. On en déduit :



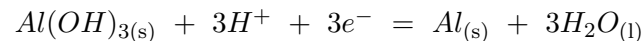
- (b) La frontière horizontale correspond au potentiel d'équilibre entre Al^{3+} et $Al_{(s)}$:

$$Al_{(aq)}^{3+} + 3e^- = Al_{(s)} \quad E_{eq} = E^\circ + \frac{0,06}{3} \log [Al^{3+}] = E^\circ + \frac{0,06}{3} \log c_0$$

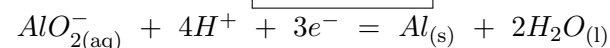
C'est à dire $E_{eq} = -1,72 \text{ V}$.

Les frontières verticales sont bien évidemment les frontières précédemment déterminées $pH = 3,9$ et $pH = 8,6$.

- (c) Pour déterminer les pentes des segments, il suffit d'écrire l'équation d'oxydoréduction associée.



pende : $-0,06 \times 3/3$ donc $-0,06 \text{ V/pH}$.



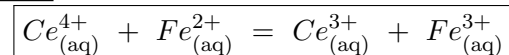
pende : $-0,06 \times 4/3$ donc $-0,08 \text{ V/pH}$.

- (d) On superpose le digramme de l'aluminium à celui de l'eau.

On constate que seul l'aluminium solide n'est pas stable dans l'eau et va être attaqué par une solution aqueuse. Cependant, **pour les pH intermédiaires**, l'aluminium se corrode avec formation d'un précipité qui va le protéger, il y a **passivation**.

Ch08. Dosage potentiométrique

1. Équation de la réaction :



Lors de cette réaction, un électron est échangé entre un ion fer(II) et un ion cérium(IV) ; pour un avancement de 1,0 mole, il y a donc 1,0 mole d'électrons échangés, soit une charge électrique Q :

$$Q = \mathcal{N}_A \times e \times 1,0 \text{ mole} = 9,6 \times 10^4 \text{ C}$$

2. Dressons un tableau d'avancement :

	$Ce_{(aq)}^{4+}$	+	$Fe_{(aq)}^{2+}$	=	$Ce_{(aq)}^{3+}$	+	$Fe_{(aq)}^{3+}$
$x = 0$	n_0		n_0		0		0
x_{eq}	$n_0 - x_{eq}$		$n_0 - x_{eq}$		x_{eq}		x_{eq}

On constate que $[Ce^{4+}]_{eq} = [Fe^{2+}]_{eq}$ et $[Ce^{3+}]_{eq} = [Fe^{3+}]_{eq}$ soit :

$$\frac{[Ce^{4+}]_{eq}}{[Ce^{3+}]_{eq}} = \frac{[Fe^{2+}]_{eq}}{[Fe^{3+}]_{eq}}$$

Le potentiel de la solution est donné à l'équilibre par l'un quelconque des couples soit :

$$E_{eq} = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Ce^{4+}]_{eq}}{[Ce^{3+}]_{eq}} = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}}$$

Ce qui peut se réécrire en sommant les deux égalités :

$$2E = E_1^0 + E_2^0 + 0,06 \log \underbrace{\frac{[Ce^{4+}]_{eq}}{[Ce^{3+}]_{eq}} + \frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}}}_{=0}$$

Les logarithmes se simplifient du fait de l'égalité précédente sur les concen-

trations.

On en déduit finalement :
$$E_{eq} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$

3. À l'équilibre les potentiels d'électrode des deux couples sont égaux ce qui permet d'écrire :

$$K = 10 \frac{n_1 n_2 (E_1^0 - E_2^0)}{0,06} = 10^{15,8} = 6,3 \times 10^{15} \gg 1$$

La réaction peut donc être considérée comme totale et peut servir de support à un dosage.

4. Dosage :

Commençons par reprendre le tableau d'avancement dans le cas du dosage :

	$Ce_{(aq)}^{4+}$	+	$Fe_{(aq)}^{2+}$	=	$Ce_{(aq)}^{3+}$	+	$Fe_{(aq)}^{3+}$
$y < 1$	$\simeq 0$		$a(1-y)$		ya		ya
$y > 1$	$a(y-1)$		$\simeq 0$		a		a

Avant l'équivalence le réactif titrant est limitant, après l'équivalence le réactif titré est limitant.

- (a) Avant l'équivalence $0 < y < 1$: il faut utiliser la formule de Nernst du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} car on connaît les concentrations des deux espèces grâce au tableau d'avancement :

$$E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{y}{1-y} \quad \text{et} \quad E(y = \frac{1}{2}) = E_2^0 = 0,77 \text{ V}$$

- (b) Avant l'équivalence $y > 1$: il faut utiliser la formule de Nernst du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} car on connaît les concentrations des deux espèces grâce au tableau d'avancement :

$$E = E_1^0 + 0,06 \log (y-1) \quad \text{et} \quad E(y = 2) = E_1^0 = 1,72 \text{ V}$$

- (c) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, nous sommes donc bien dans le cas de figure de la question

2 pour lequel
$$E(y = 1) = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 1,25 \text{ V}.$$

5. Notons tout d'abord que l'oxydant du couple est complexé, il est donc stabilisé, son pouvoir d'oxydant est donc moins important et il semble logique que le potentiel de la solution soit plus faible.

On peut écrire les deux équations suivantes :

$$E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}} \quad \text{et} \quad Kd = \frac{[Fe^{3+}]_{eq}[SO_4^{2-}]_{eq}}{[Fe(SO_4)^+]_{eq}}$$

Que l'on combine pour obtenir :

$$E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}} = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{[Fe(SO_4)^+]_{eq} Kd}{[Fe^{2+}]_{eq}[SO_4^{2-}]_{eq}} \right)$$

$$E = E_2^0 + 0,06 \log \left(\frac{Kd}{[SO_4^{2-}]_{eq}} \right) + 0,06 \log \left(\frac{[Fe(SO_4)^+]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}} \right)$$

$$E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{y}{1-y}$$

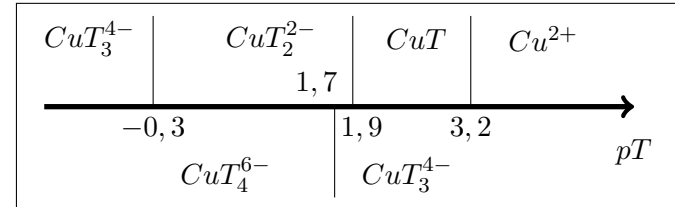
Dans la dernière expression, le rapport des concentrations est inchangé par rapport au cas précédent, en effet l'ion sulfate étant en excès, tous les ions fer(III) sont transformés en ions complexes.

$$E(y = \frac{1}{2}) = E_2^0 + 0,06 \log \frac{10^{-3,85}}{10^{-2}} = 0,66 \text{ V}$$

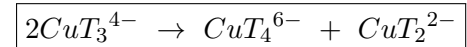
Valeur compatible avec la valeur mesurée.

Ch09. Complexation et domaines de prédominance

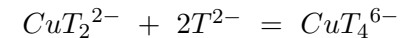
- $pKd_1 = \log Kf_1 = \log \beta_1 = [3, 2]$, $pKd_2 = \log Kf_2 = \log \beta_2 - \log \beta_1 = [1, 9]$, $pKd_3 = \log Kf_3 = \log \beta_3 - \log \beta_2 = [-0, 3]$, $pKd_4 = \log Kf_4 = \log \beta_4 - \log \beta_3 = [1, 7]$.
- Très généralement : $pT = pKd_n + \log \frac{[MT_{n-1}]}{[MT_n]}$, donc quand $[MT_{n-1}] = [MT_n]$ alors $pT = pKd_n$, on trace ainsi le diagramme de prédominance :



- Pour que CuT_3^{4-} prédomine, il faudrait que $pT > 1,7$ et $pT < -0,3$ ce qui est impossible ; cela signifie simplement que CuT_3^{4-} n'est jamais prédominant, c'est à la fois un bon accepteur de ligand et un bon donneur de ligand, il réagit sur lui-même selon la réaction :



- CuT_2^{2-} peut capter deux ligands pour se transformer en CuT_4^{6-} selon l'équation bilan :



avec pour constante d'équilibre $K = \frac{[CuT_4^{6-}]}{[CuT_2^{2-}][T^{2-}]^2} = \frac{\beta_4}{\beta_2} = 10^{1,4}$

La frontière de prédominance se situe à $[CuT_2^{2-}] = [CuT_4^{6-}]$ soit :

$$K = \frac{1}{[T^{2-}]^2} \Leftrightarrow pT = \frac{\log K}{2} = 0,7$$

Ce qui donne pour le diagramme de prédominance :

