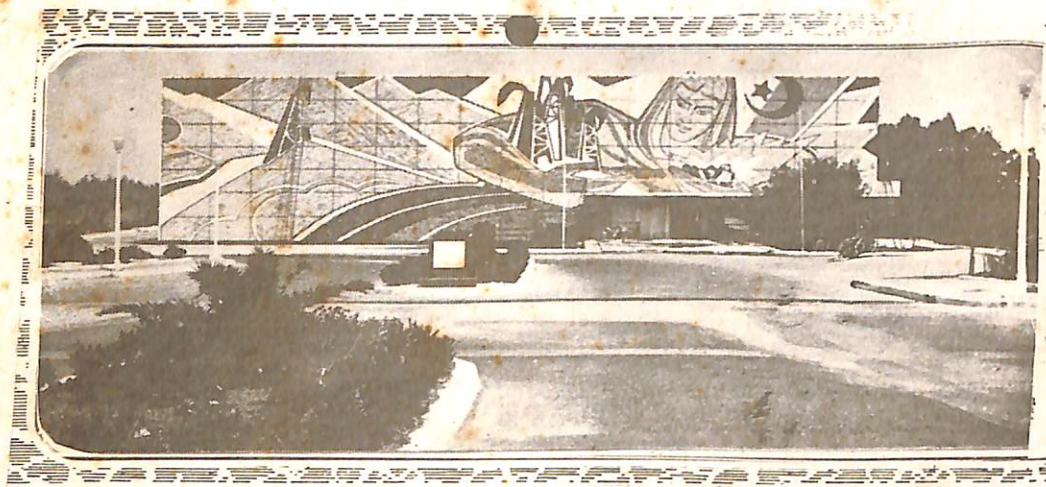


3 6 2 6

المعهد

INSTITUT NATIONAL DES HYDROCARBURES
ET DE LA CHIMIE



Recueil

de travaux dirigés

de chimie générale

ALGERIE 1981 BOUMERDES

INSTITUT NATIONAL DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

CHAIRE DE CHIMIE GENERALE

RECUEIL DE TRAVAUX DIRIGES
DE CHIMIE GENERALE

Destinée aux professeurs de la chaire
de chimie générale enseignant la chimie
(tronc-commun , ingénieurs, I année).

Par : AVDIENKO A.P.

BOUMERDES - ALGER - 1981.

ATELIERS DE INH

Tirage 30 copies

* Ce livre est destiné exclusivement aux professeurs de l'Institut National des Hydrocarbures et de la Chimie de Boumerdès, et ne peut être ni vendu ni échangé.

TABLE DE MATIERES

	<u>Page</u>
Préface	1
Plan du TD N 1. Classification des corps minéraux	2
Plan du TD N 2. Calculs sur la théorie atomo-moléculaire	3
Plan du TD N 3. Calculs sur la formule chimique	7
Plan du TD N 4. Calculs sur les lois des gaz (conditions normales).....	11
Plan du TD N 5. Calculs sur la formule $PV = nRT$	13
Plan du TD N 6. Calculs sur la loi des équivalents	15
Plan du TD N 7. Calculs sur l'équation de la réaction chimique	18
Plan du TD N 8. Structure de l'atome. Loi périodique des éléments chimiques de D. Mendéléév. Tableau périodique des éléments chimiques	23
Plan du TD N 9. Liaisons chimiques	26
Plan du TD N 10. Réactions d'oxydo-réductions	33
Plan du TD N 11. Calculs thermochimiques	39
Plan du TD N 12. Pouvoir directionnel des processus chimiques. Affinité chimique. (Calculs thermodynamiques)	44
Plan du TD N 13. Cinétique chimique. Equilibre chimique	50
Plan du TD N 14. Calculs sur les solutions	58
Plan du TD N 15. Calculs sur les équations des réactions chimiques dans les solutions	66
Plan du TD N 16. Dissociation électrolytique	70
Plan du TD N 17. Hydrolyse des sels. Calculs sur le pH	76
Plan du TD N 18. Produit de solubilité(K_S ou pS)	82
Plan du TD N 19. Potentiels d'électrode. Sources chimiques du courant électrique	87
Plan du TD N 20. Réactions d'oxydo-réductions. Méthode ion-électronique...	92
Plan du TD N 21. Electrolyse des corps ioniques	99
Plan du TD N 22. Corrosion des métaux. Protection des métaux contre la corrosion	106
Plan du TD N 23. Propriétés générales des métaux	112
Plan du TD N 24. Propriétés générales des non-métaux	120
Plan du TD N 25. Composés binaires	127
Plan du TD N 26. Composés complexes	132
Plan du TD N 27. Nomenclature des corps organiques	140
Plan du TD N 28. Structure des corps organiques. Isomérisie. Stéréochimie. Réactivité des corps organiques	150
Plan du TD N 29. Hydrocarbures acycliques	159
Plan du TD N 30. Hydrocarbures aromatiques	169
Plan du TD N 31. Révision	177
Lecture recommandée	179.

P R E F A C E

Ces élaborations méthodiques ayant été rédigées selon le programme du tronc commun, sont destinées exclusivement aux professeurs enseignant la chimie.

Ces élaborations présentent les plans de tous les travaux dirigés concernant la chimie générale.

Chaque plan possède une série d'exercices et de problèmes typiques disposés dans l'ordre logique avec une certaine croissance de difficultés, possédant les marches de résolution.

Les méthodes de résolution des exercices et des problèmes sont celles pratiqués par l'auteur depuis sept ans, mais elles ne sont pas seules, car d'autres méthodes peuvent être appliquées.

Ces élaborations méthodiques peuvent servir aux professeurs débutants afin qu'ils puissent s'orienter dans le future lors de leurs propres préparations des travaux dirigés.

En espérant avoir atteint le but de notre objectif, nous remercions tous ceux qui de près ou de loin, ont participé à l'élaboration de cette brochure, en particulier Mme. BELAMBRI N. et Mr. CLEBOUT S.

Nos remerciements vont à Monsieur YOUBI Mohamed qui à Dactylographie cette présente brochure avec extrême soin.

AUTEURS.

Plan du TD N°1.

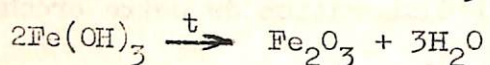
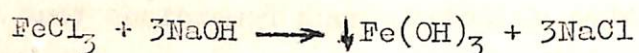
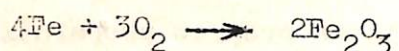
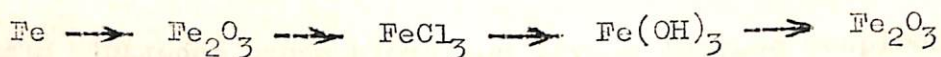
Classification des corps minéraux.

On revise de la nomenclature, de la classification, des propriétés chimiques et des méthodes de préparation des corps minéraux différents. Pour chaque propriété chimique ou méthode de préparation, les étudiants donnent 2-3 exemples d'équations de réactions chimiques .

Questions à reviser:

1. Classification des corps minéraux.
2. Oxydes. Nomenclature. Classification. Propriétés chimiques et préparation.
3. Bases. Nomenclature. Classification. Propriétés chimiques et préparation.
4. Acides. Nomenclature. Classification. Propriétés chimiques et préparation.
5. Sels. Nomenclature. Classification. Propriétés chimiques et préparation.
6. Rapports mutuels entre les groupes des corps minéraux.

On effectue une chaîne de transformations chimiques :



Devoirs à domicile.

- 1) Questions théoriques

[2] , pages 28-44.

- 2) Problèmes et exercices à effectuer.

[7] , page 29, ex. 55 (1-3,6,8-10).

Plan du TD N°2.

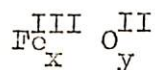
Calculs sur la théorie atomo-moléculaire.

On explique les problèmes et exercices typiques. Après chaque problème ou exercice typique on donne aux étudiants 1-2 exemples à résoudre des problèmes ou des exercices semblables à ceux résolus par le professeur.

1) Détermination des formules des corps composés, d'après les valences des éléments en utilisant la règle de saturation mutuelle des valences.

Exemple : Il faut trouver la formule de l'oxyde ferrique sachant que l'oxygène est bivalent et le fer trivalent.

On écrit les symboles des éléments et on désigne les valences des éléments par les chiffres romains :



D'après la règle de saturation mutuelle des valences :

$$V_{\text{Fe}} \cdot i_{\text{Fe}} = V_{\text{O}} \cdot i_{\text{O}}$$

où : V - valence,

i - indice.

On trouve le rapport le plus simple entre l'indice de fer et l'indice de l'oxygène.

$$i_{\text{Fe}} \cdot 3 = i_{\text{O}} \cdot 2$$

$$\frac{i_{\text{Fe}}}{i_{\text{O}}} = \frac{2}{3}$$

On écrit la formule brute de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 .

2) Détermination de la valence des éléments chimiques dans leurs composés.

Exemple : Il faut trouver la valence de l'azote dans l'oxyde N_2O_5 .

On sait que la valence de l'oxygène est constante et est égale à 2.

On applique la règle de saturation mutuelle des valences

$$V_{\text{N}} \cdot i_{\text{N}} = V_{\text{O}} \cdot i_{\text{O}}$$

On trouve la valence de l'azote

$$V_{\text{N}} = \frac{V_{\text{O}} \cdot i_{\text{O}}}{i_{\text{N}}} = \frac{2 \cdot 5}{2} = 5$$

3) Détermination de la masse moléculaire d'un corps composé.

$B_i C_j D_k$ - corps composé quelconque
où B, C, D - éléments chimiques
i, j, k - leurs indices

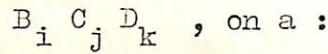
Alors $M_{B_i C_j D_k} = A_B \cdot i + A_C \cdot j + A_D \cdot k \text{ uma}$

Exemple. Déterminer la masse moléculaire de Na_2SO_4 .

$$M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = A_{\text{Na}} \cdot 2 + A_{\text{S}} \cdot 1 + A_{\text{O}} \cdot 4 = 23 \cdot 2 + 32 \cdot 1 + 16 \cdot 4 = 142 \text{ uma}$$

4) Détermination de la molécule-gramme d'un corps composé.

Pour un corps composé dont la formule est :



$$MG_{B_i C_j D_k} = AG_B \cdot i + AG_C \cdot j + AG_D \cdot k \text{ g}$$

Exemple . Déterminer la molécule-gramme de $Ca(NO_3)_2$

$$MG_{Ca(NO_3)_2} = AG_{Ca} \cdot 1 + AG_N \cdot 2 + AG_O \cdot 6 = 40 \cdot 1 + 14 \cdot 2 + 16 \cdot 6 = 164g.$$

5) Détermination du nombre d'atome-grammes et de molécule-grammes contenus dans une masse déterminée d'un corps .

a) Pour le corps simple.

$$n_{AG} = \frac{m}{AG}$$

où : n_{AG} - nombre d'atome-grammes du corps simple,
 m - masse de ce corps,
 AG - atome-gramme de ce corps.

Exemple. Calculer le nombre d'atome-grammes dans 60g de carbone

$$AG_C = 12g$$
$$n_{AG_C} = \frac{m}{AG_C} = \frac{60g}{12g} = 5 \text{ atome-grammes}$$

b) Pour le corps composé.

$$n_{MG} = \frac{m}{MG}$$

où : n_{MG} - nombre de molécule-grammes du corps composé,
 m - masse de ce corps,
 MG - molécule-gramme de ce corps.

Exemple. Calculer le nombre de molécule-grammes dans 300g de calcaire ($CaCO_3$).

$$MG_{CaCO_3} = 100g$$
$$n_{MG} = \frac{300g}{100g} = 3 \text{ molécule-grammes (moles)}$$

La détermination de la masse d'un nombre déterminé d'atome-grammes (de molécule-grammes) constitue le problème inverse.

$$m = AG \cdot n_{AG} ;$$
$$m = MG \cdot n_{MG} .$$

6) Détermination du nombre d'atomes et de molécules contenus dans une masse déterminée d'un corps.

$$n_{\text{atomes}} = n_{AG} \cdot N = \frac{m}{AG} \cdot N$$

où : n_{atomes} - nombre d'atomes
 N - nombre d'Avogadro, $N = 6,02 \cdot 10^{23}$

$$n_{\text{molécules}} = n_{\text{AG}} \cdot N = \frac{m}{\text{AG}} \cdot N$$

où : $n_{\text{molécules}}$ - nombre de molécules.

Exemple. Calculer le nombre d'atomes de soufre contenus dans 3,2g de soufre.

$$n_{\text{atomes}} = \frac{m}{\text{AG}_S} \cdot N = \frac{3,2\text{g}}{32\text{g}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6,02 \cdot 10^{22} \text{ atomes}$$

Exemple. Calculer le nombre de molécules de CaCO_3 contenues dans 20g de CaCO_3 .

$$n_{\text{molécules}} = \frac{m}{\text{MG}_{\text{CaCO}_3}} \cdot N = \frac{20\text{g}}{100\text{g}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,2 \cdot 10^{23} \text{ molécules.}$$

En appliquant les mêmes formules, on peut résoudre les problèmes inverses.

$$n_{\text{AG}} = \frac{n_{\text{atomes}}}{N} ; \quad N = \frac{n_{\text{atomes}}}{n_{\text{AG}}}$$

$$m = \frac{n_{\text{atomes}} \cdot \text{AG}}{N} ; \quad \text{AG} = \frac{m \cdot N}{n_{\text{atomes}}}$$

$$n_{\text{MG}} = \frac{n_{\text{molécules}}}{N} ; \quad N = \frac{n_{\text{molécules}}}{n_{\text{MG}}}$$

$$m = \frac{n_{\text{molécules}} \cdot \text{MG}}{N} ; \quad \text{MG} = \frac{m \cdot N}{n_{\text{molécules}}}$$

7) Détermination de la masse d'un atome ou d'une molécule.

$$m_{\text{atome}} = \frac{\text{AG}}{N}$$

où : m_{atome} - masse d'un atome, en g.

$$m_{\text{molécule}} = \frac{\text{MG}}{N}$$

où : $m_{\text{molécule}}$ - masse d'une molécule, en g.

Exemple. Calculer la masse de la molécule NO

$$\text{MG}_{\text{NO}} = 30\text{g}$$

$$m_{\text{molécule}} = \frac{\text{MG}_{\text{NO}}}{N} = \frac{30\text{g}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 5 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

En utilisant les mêmes formules, on peut résoudre les problèmes inverses :

$$\text{AG} = m_{\text{atome}} \cdot N$$

$$\text{MG} = m_{\text{molécule}} \cdot N$$

Devoirs à domicile

1) Questions théoriques

2) Problèmes à réviser

[7] , pages 7-8, exemples I, II, III, IV, V, VI
page 27, exemples XXIII, XXIV.

3) Problèmes et exercices à effectuer.

[7] , pages 8 - 9, exercices 1 (b) , 2 (a 1 , b 2) , 3 (c), 4 (b 2)
5 (2) , 6 (b), 8.
pages 28 - 29, exercices 52 (b), 54.

Plan du TD N°3

Calculs sur la formule chimique

On pose des questions suivantes :

- 1) Définition de la formule brute, la formule empirique, la formule vérifiable et la formule développée ?
- 2) Qu'est ce que toutes ces formules montrent ?
- 1) Calcul de la masse d'un élément chimique contenue dans une masse déterminée d'un corps composé.

Soit $B_i C_j D_k$ - la formule générale d'un corps composé.

$MG_{B_i C_j D_k}$ renferme $i \cdot AG_B$

$m_{B_i C_j D_k} \longrightarrow Xg \text{ de } B$

$$X = m_B = \frac{m_{B_i C_j D_k} \cdot i \cdot AG_B}{MG_{B_i C_j D_k}} \text{ g}$$

où : $m_{B_i C_j D_k}$ - masse du corps composé,
 m_B - masse de l'élément chimique B.

Exemple. Calculer la masse d'oxygène contenue dans 148g d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$

$$MG_{Ca(OH)_2} = 74g ;$$

$$AG_O = 16g ;$$

$$i = 2$$

$$m_O = \frac{m_{Ca(OH)_2} \cdot 2 \cdot AG_O}{MG_{Ca(OH)_2}} = \frac{148g \cdot 2 \cdot 16g}{74g} = 64g$$

Exemple. Calculer la masse de soufre contenue dans 100g de sulfate d'aluminium. / 28,1g /

- 2) Calcul de la masse d'un corps composé contenant une masse déterminée d'un élément chimique.

$MG_{B_i C_j D_k}$ renferme $i \cdot AG_B$

$Xg \text{ de } B_i C_j D_k \longleftarrow m_B$

$$X = m_{B_i C_j D_k} = \frac{m_B \cdot MG_{B_i C_j D_k}}{i \cdot AG_B} \text{ g}$$

Exemple. Calculer la masse d'oxyde de magnésium MgO qui contient 6g de magnésium.

$$MG_{MgO} = 40g ; AG_{Mg} = 24g ; i = 1.$$

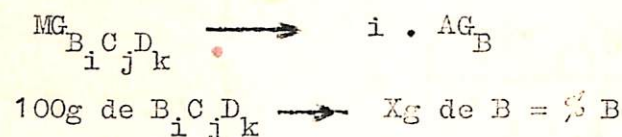
$$m_{MgO} = \frac{m_{Mg} \cdot MG_{MgO}}{1 \cdot AG_{Mg}} = \frac{6g \cdot 40g}{1 \cdot 24g} = 10g$$

Exemple. Calculer quelle masse de sel Berthollet contient 144g d'oxygène.

/ 367,5g /

3) Calcul du pourcentage d'un élément chimique dans une combinaison chimique.

Le pourcentage d'un élément dans une combinaison chimique est la quantité pondérale de cet élément contenue dans 100 parties pondérales de cette combinaison chimique.



$$Xg \text{ de } B = \% B = \frac{i \cdot 100 \cdot AG_B}{MG_{B_i C_j D_k}} \%$$

Exemple. Calculer le pourcentage de fer dans l'oxyde magnétique Fe_3O_4 .

$$MG_{Fe_3O_4} = 232g ; AG_{Fe} = 56g ; i = 3.$$

$$\% Fe = \frac{3 \cdot 100 \cdot AG_{Fe}}{MG_{Fe_3O_4}} = \frac{3 \cdot 100 \cdot 56g}{232g} = 72,4 \%$$

De la même manière, on calcule la composition centésimale d'une combinaison chimique, qui est le pourcentage de chaque élément contenu dans un composé chimique.

Exemple. Calculer la composition centésimale du nitrate de calcium.

/ %Ca = 24,4% ; %N = 17,1% ; %O = 58,5% /

4) Déduction des formules véritables.

Soit, $(B_i C_j D_k)_l$ - formule véritable,
 $B_i C_j D_k$ - formule empirique

Par exemple : C_2H_6 - formule véritable,
 CH_3 - formule empirique.

Le rapport entre i, j et k est le suivant :

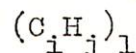
$$i : j : k = \frac{m_B}{AG_B} : \frac{m_C}{AG_C} : \frac{m_D}{AG_D} = \frac{\%B}{A_B} : \frac{\%C}{A_C} : \frac{\%D}{A_D}$$

$$1 = \frac{MG_{(B_i C_j D_k)_1}}{MG_{B_i C_j D_k}}$$

Exemple. Les résultats de l'analyse ont permis de calculer la composition centésimale de la substance.

$$\% H = 11,1\% ; \quad \% C = 88,9\%$$

Sa masse moléculaire est égale à 54. Quelle est la formule véritable de ce corps ?



$$i:j = \frac{\%C}{A_C} : \frac{\%H}{A_H} = \frac{88,9}{12} : \frac{11,1}{1} = 7,4 : 11,1 = 1:1,5 = 2:3$$

La formule empirique est C_2H_3

$$1 = \frac{MG_{(C_2H_3)_1}}{MG_{C_2H_3}} = \frac{54g}{27g} = 2.$$

Alors, la formule moléculaire est C_4H_6

5) Calcul de la masse d'un corps impur contenant une masse déterminée d'un élément chimique.

Exemple. Un minéral contient 75% de PbS. Quelle masse de ce minéral contient 200g de plomb ?

a) On calcule d'abord la masse du corps composé PbS contenant la masse déterminée de plomb.

$$m_{PbS} = \frac{m_{Pb} \cdot MG_{PbS}}{i \cdot AG_{Pb}} = \frac{200g \cdot 239g}{1 \cdot 207g} = 231g \text{ de PbS}$$

b) On calcule la masse de ce corps impur

$$m_{impur} = \frac{m_{pur} \cdot 100\%}{\%} g$$

100g de corps impur renferment 75g de PbS

$$x \quad \quad \quad m_{PbS}$$

$$m_{impur} = \frac{231 \cdot 100}{75} = 308g$$

6) Calcul de la masse d'un élément chimique contenue dans une masse déterminée d'un corps composé impur.

Exemple. Un minéral de germanium contient 80% de bioxyde de germanium GeO_2 .
Calculer la masse du germanium contenue dans 250g de ce minéral.

a) On calcule la masse de corps pur.

$$m_{\text{pur}} = \frac{m_{\text{impur}} \cdot \%}{100\%} \text{ g}$$

$$m_{\text{GeO}_2} = \frac{250\text{g} \cdot 80\%}{100\%} = 200\text{g}$$

b) On calcule la masse de germanium contenu dans 250g de ce minéral.

$$m_{\text{Ge}} = \frac{m_{\text{GeO}_2} \cdot i \cdot \text{AG}_{\text{Ge}}}{\text{MG}_{\text{GeO}_2}} = \frac{200\text{g} \cdot 1 \cdot 72,5\text{g}}{104,5\text{g}} = 135\text{g}$$

Devoirs à domicile.

1) Questions théoriques

[2], pages 6-11.

2) Problèmes à réviser.

[7], page 20, exemple XVI

pages 22-23, XIX, XX, XXI, XXII.

3) Problèmes et exercices à effectuer.

[7], page 21, exercice N° 41

page 24, exercices N° 46, 49, 50.

Plan du TD N°4

Calculs sur les lois des gaz (conditions normales)

On pose d'abord des questions suivantes.

1. Loi d'Avogadro. Définition.
2. Conclusions de la loi d'Avogadro.
3. Volume molaire.
4. Nombre d'Avogadro.
5. Densité gazeuse (masse volumique).
6. Densité relative d'un gaz.

Pour exécuter n'importe quel calcul sur les lois des gaz dans les conditions normales, on utilise les formules suivantes.

$$\boxed{M \cdot \rho = 22,4 = D_{\text{air}} \cdot 29 = D_{\text{H}_2} \cdot 2} \quad \text{et}$$

$$\boxed{n_{\text{MG}} = \frac{m}{M} = \frac{V}{22,4} = \frac{n_{\text{molécules}}}{N}}$$

- où :
- M - molécule-gramme, g,
 - ρ - masse volumique, g/l,
 - $D_{\text{air}}, D_{\text{H}_2}$ - densités relatives par rapport à l'air et à l' H_2 ,
 - n_{MG} - nombre de molécule-grammes,
 - m - masse du gaz, g,
 - V - volume du gaz, l,
 - $n_{\text{molécules}}$ - nombre des molécules du gaz,
 - N - nombre d'Avogadro.

Par exemple, on peut calculer :

- a) le nombre de molécules contenues dans un volume gazeux déterminé.
- b) le nombre de moles contenues dans un volume gazeux déterminé.
- c) le volume occupé par une masse gazeuse déterminée.
- d) la masse d'un certain volume de gaz.
- e) la densité d'un gaz quelconque.
- f) la densité d'un gaz quelconque par rapport à l'air et l'hydrogène.
- g) la masse moléculaire d'un gaz connaissant sa densité ou sa densité par rapport à l'air ou à l'hydrogène, etc....

Exemple 1. Calculer le nombre de molécules de CO_2 contenues dans 11,2 l de gaz carbonique.

$$\frac{V}{22,4} = \frac{n_{\text{molécules}}}{N},$$

$$n_{\text{molécules}} = \frac{V \cdot N}{22,4} = \frac{11,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 3,01 \cdot 10^{23} \text{ molécules}$$

Exemple 2. Calculer le nombre de moles de SO_2 contenues dans 3 l du gaz sulfureux.

$$n_{\text{MG}} = \frac{V}{22,4} = \frac{3 \text{ l}}{22,4 \text{ l}} = 0,134 \text{ moles}$$

Exemple 3. Calculer le volume occupé par 32g du méthane CH_4 .

$$\frac{m}{\text{MG}} = \frac{V}{22,4} ;$$

$$V = \frac{m \cdot 22,4}{\text{MG}} = \frac{32\text{g} \cdot 22,4 \text{ l}}{16\text{g}} = 44,8 \text{ l}$$

Exemple 4. Calculer la masse d'un litre d'oxygène

$$\frac{m}{\text{MG}} = \frac{V}{22,4} ;$$

$$m = \frac{\text{MG} \cdot V}{22,4} = \frac{32\text{g} \cdot 1 \text{ l}}{22,4 \text{ l}} = 1,43\text{g}$$

Exemple 5. Calculer la densité du chlore par rapport à l'air.

$$D_{\text{air}}^{\text{MG}_{\text{Cl}_2}} = \frac{\text{MG}_{\text{Cl}_2}}{29} = \frac{71\text{g}}{29\text{g}} = 2,45$$

Exemple 6. Calculer la masse moléculaire d'un gaz dont la densité par rapport à l'air est égale à 1,52.

$$\text{MG}_{\text{gaz}} = D_{\text{air}} \cdot 29 = 29 \cdot 1,52 = 44.$$

Exemple 7. Déterminer le volume occupé dans les conditions normales ($t = 0^\circ\text{C}$, $P = 760 \text{ mm de Hg}$) par 2 moles de dioxyde de carbone.

$$n_{\text{MG}} = \frac{V}{22,4} ; V = 22,4 \cdot n_{\text{MG}} = 22,4 \cdot 2 = 44,8 \text{ l}$$

Exemple 8. Quel volume est occupé par $54 \cdot 10^{21}$ molécules de O_2 ?

$$\frac{V}{22,4} = \frac{n_{\text{molécules}}}{N},$$

$$V = \frac{22,4 \cdot n_{\text{molécules}}}{N} = \frac{22,4 \cdot 54 \cdot 10^{21}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2 \text{ l}$$

Devoirs à domicile

1) Questions théoriques

[2], pages 17-19.

2) Problèmes à effectuer.

[7], pages 16 - 17, exercices N° 26 (a,b,c), 32, 34.

Plan du TD N°5

Calculs sur la formule $PV = nRT$

La formule de Ménédeléev-Clapcyron est la suivante

$$PV = nRT \text{ ou } PV = \frac{m}{MG} RT$$

$$\text{où } R = 0,082 \frac{\text{l.atm}}{\text{degré.mole}}$$

$$R = 62360 \frac{\text{ml.mm de Hg}}{\text{degré.mole}}$$

Exemple 1. La masse de 227 ml d'un gaz mesurée à la température de 37°C et sous une pression de 730 mm de Hg est égale à 0,313g. Déterminer la molécule-gramme de ce gaz.

$$PV = \frac{m}{MG} RT, \text{ d'où : } MG = \frac{m.R.T}{PV}$$

$$T = 273 + 37 = 310 \text{ K}$$

$$MG = \frac{0,313 \cdot 62360 \cdot 310}{730 \cdot 227} = 36,5 \text{ g}$$

Exemple 2. Déterminer le volume occupé par 140g d'azote à la température de 32°C sous une pression de 2,8 atm.

$$V = \frac{m.R.T}{P.MG} = \frac{140 \cdot 0,082 \cdot 305}{2,8 \cdot 28} = 44,7 \text{ l.}$$

Exemple 3. Sous une pression de 745 mm de Hg et à 25°C une certaine quantité d'un gaz occupe 152ml.

Calculer le volume de la même masse du gaz dans les conditions normales ($P = 760 \text{ mm de Hg}, T = 273 \text{ K}$)

$$PV = n.R.T ;$$

$$\frac{PV}{RT} = n ; \quad \frac{P_1 V_1}{RT_1} = n, \text{ d'où}$$

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_1 V_1}{T_1} ; \quad V = \frac{P_1 V_1 \cdot T}{T_1 \cdot P} = \frac{745 \cdot 152 \cdot 273}{298 \cdot 760} = 136,5 \text{ ml}$$

Exemple 4. Une bouteille métallique bouchée renferme un gaz à la température de 20°C. Jusqu'à quelle température doit on chauffer ce gaz pour augmenter sa pression de 3 fois ?

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1}$$

$$P_1 = 3P ; \quad T = 273^\circ + 20^\circ = 293 \text{ K}$$

$$V_1 = V$$

$$\frac{PV}{T} = \frac{3PV}{T_1} ; \frac{1}{T} = \frac{3}{T_1} ;$$

$$T_1 = 3T = 3.293 = 879 \text{ K}$$

$$t_1 = 606 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Devoirs à domicile

1) Questions théoriques

[2], pages, 19 - 20

2) Problèmes à reviser

[7], page 13, exemples IX, X, XI, XII et XIII

3) Problèmes à effectuer

[7], page 14, problèmes N° 16, 19, 22, 25,

page 16, problème N° 30.

Plan du TD N°6.

Calculs sur la loi des équivalents

On applique les formules suivantes :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2} = \frac{EG_1}{EG_2}$$

$$\frac{m_1}{EG_1} = n_{EG} = \frac{m_2}{EG_2}$$

où : n_{EG} - nombre d'équivalent-grammes,
 E - équivalent-chimique,
 EG - équivalent-gramme.

On calcule l'équivalent-gramme d'un corps d'après les formules suivantes :

a) pour un élément chimique :

$$EG_{\text{élément}} = \frac{AG}{V}, \text{ où : } V - \text{valence de l'élément}$$

$$\text{Par exemple : } EG_{Al} = \frac{AG_{Al}}{3} = \frac{27g}{3} = 9g$$

b) pour un oxyde :

$$EG_{\text{oxyde}} = \frac{MG}{V_{Me} \cdot i}, \text{ où : } V_{Me} - \text{valence du métal}$$

i - indice du métal

Par exemple : Fe_2O_3

$$EG_{Fe_2O_3} = \frac{MG_{Fe_2O_3}}{V_{Fe} \cdot i_{Fe}} = \frac{160g}{3 \cdot 2} = 26,7g$$

c) pour une base :

$$EG_{\text{base}} = \frac{MG}{n}, \text{ où : } n - \text{nombre de groupes OH, qui participent dans la réaction.}$$

Par exemple :



$$EG_{Al(OH)_3} = \frac{MG_{Al(OH)_3}}{1}$$



$$EG_{Al(OH)_3} = \frac{MG_{Al(OH)_3}}{3}$$

d) pour un acide :

$$EG_{\text{acide}} = \frac{MG}{n}, \text{ où : } n - \text{nombre de H, qui participent dans la réaction.}$$

Par exemple :



$$\text{EG}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\text{MG}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1}$$



$$\text{EG}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\text{MG}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2}$$

e) pour un sel :

$$\text{EG}_{\text{sel}} = \frac{\text{MG}}{V_{\text{Me}} \cdot i}, \quad \text{où : } V_{\text{Me}} - \text{valence du métal}$$

$$i - \text{indice du métal.}$$

Par exemple :

$$\text{EG}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{\text{MG}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{2 \cdot 1}$$

Exercice 1. Déterminer les équivalent-grammes des métaux dans les composés suivants :

Na_2SO_4 ; Na_2S ; Na_2SO_3 ; K_2MnO_4 ; MnO_2 ; Mn_2O_7 ; PbO ; PbO_2 ;

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; AlCl_3 .

Exercice 2. Déterminer les équivalents-grammes des corps composés suivants:

PbO_2 ; Mn_2O_7 ; $\text{Ni}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$; HNO_2 ; H_2SO_4 ; H_3PO_4 ;

CaCl_2 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Problème 1. 5g d'Al donnent avec l'oxygène 9,44g d'oxyde. Calculer l'équivalent-gramme d'Al. Quelle est sa valence?

$$\frac{m_{\text{Al}}}{m_{\text{O}}} = \frac{\text{EG}_{\text{Al}}}{\text{EG}_{\text{O}}}; \quad \text{EG}_{\text{O}} = 8\text{g}$$

$$m_{\text{O}} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} - m_{\text{Al}} = 9,44 - 5 = 4,44\text{g}$$

$$\text{EG}_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al}} \cdot \text{EG}_{\text{O}}}{m_{\text{O}}} = \frac{5 \cdot 8}{4,44} = 9\text{g}$$

$$V_{\text{Al}} = \frac{\text{AG}_{\text{Al}}}{\text{EG}_{\text{Al}}} = \frac{27\text{g}}{9\text{g}} = 3$$

Problème 2. Une certaine masse d'un métal quelconque s'unit soit à 1,78 g de S, soit à 8,89 g de Br. Déterminer l'équivalent-gramme du Br, si l'équivalent-gramme du soufre est égal à 16 g.

$$n_{\text{EG}} = \frac{m_{\text{Me}}}{\text{EG}_{\text{Me}}} = \frac{m_{\text{Br}}}{\text{EG}_{\text{Br}}} = \frac{m_{\text{S}}}{\text{EG}_{\text{S}}},$$

où : n_{EG} - nombre d'équivalent-gramme, soit du métal, soit du soufre, soit du brome.

$$EG_{Br} = \frac{EG_S \cdot m_{Br}}{m_S} = \frac{16g \cdot 8,89g}{1,78g} = 79,9g$$

Problème 3. Pour dissoudre 8,37g d'un métal quelconque il est nécessaire de prendre 14,7g d'acide sulfurique. Calculer l'équivalent-gramme du métal.

$$EG_{H_2SO_4} = \frac{MG_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98g}{2} = 49g$$

$$\frac{m_{H_2SO_4}}{m_{Me}} = \frac{EG_{H_2SO_4}}{EG_{Me}}$$

$$EG_{Me} = \frac{m_{Me} \cdot EG_{H_2SO_4}}{m_{H_2SO_4}} = \frac{8,37g \cdot 49g}{14,7g} = 27,9g$$

Devoirs à domicile

Questions théoriques

[2], pages 15 - 16.

Problèmes à reviser

[7], page 10, exemples VII et VIII

Problèmes à effectuer

[7], page 11, problèmes N° 11, 13, 15.

Plan du TD N°7

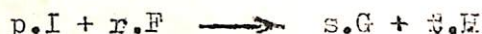
Calculs sur l'équation de la réaction chimique

On pose d'abord les questions suivantes :

- Qu'est ce qu'une réaction chimique ? équation de la
- Des quelles parties est constituée une réaction chimique ?
- Que montrent les coefficients ?
- Equation de la réaction chimique et loi de la conservation de la masse.

Calculs sur l'équation de la réaction chimique

Le schéma général d'une réaction chimique est :



- où :
- I et F - réactifs
 - G et H - produits
 - p, r, s et t - coefficients.

On peut écrire :

$\frac{n_I}{p}$	$=$	$\frac{n_F}{r}$	$=$	$\frac{n_G}{s}$	$=$	$\frac{n_H}{t}$
-----------------	-----	-----------------	-----	-----------------	-----	-----------------

où : n - nombre des moles de chaque corps participant dans la réaction

Supposons que :

- a) pour le corps I sa quantité est exprimée en nombre des moles ;
- b) pour le corps F sa quantité est exprimée en volume ;
- c) pour le corps G sa quantité est exprimée en grammes ;
- d) pour le corps H sa quantité est exprimée en nombre des molécules.

$$n_{MG} = \frac{V}{22,4} = \frac{m}{MG} = \frac{n_{\text{molécule}}}{N}$$

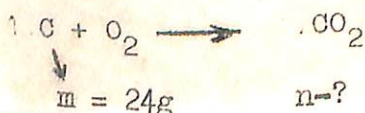
Alors, on a :

$\frac{n_I}{p}$	$=$	$\frac{V_F}{r \cdot 22,4}$	$=$	$\frac{m_G}{s \cdot MG_G}$	$=$	$\frac{n_{\text{molécules H}}}{t \cdot N}$
-----------------	-----	----------------------------	-----	----------------------------	-----	--

An appliquant cette formule, on peut executer n'importe quel calcul sur l'équation de la réaction chimique.

Exemple 1. Calculer le nombre de moles du gaz carbonique CO₂ obtenu par la combustion de 24g de carbone

L'équation de cette réaction est la suivante :



$$\frac{m_C}{1 \cdot AG_C} = \frac{n_{CO_2}}{1} ;$$

$$n_{CO_2} = \frac{m_C}{AG_C} = \frac{24g}{12g} = 2 \text{ moles}$$

Exemple 2. Calculer le volume d'oxygène nécessaire à la combustion de 17g d'ammoniac NH_3



$m=17g$ $V=?$

$$\frac{m_{NH_3}}{4 \cdot MG_{NH_3}} = \frac{V_{O_2}}{3 \cdot 22,4 \text{ l}}$$

$$V_{O_2} = \frac{m_{NH_3} \cdot 3 \cdot 22,4 \text{ l}}{4 \cdot MG_{NH_3}} = \frac{17 \cdot 3 \cdot 22,4}{4 \cdot 17} = 16,8 \text{ l}$$

Exemple 3. Calculer le nombre de molécules d'eau formé au cours de la combustion de 10 l de méthane.



$V=10 \text{ l}$

$n_{\text{molécules}}=?$

$$\frac{V_{CH_4}}{1 \cdot 22,4} = \frac{n_{\text{molécules}}}{2 \cdot N}$$

$$n_{\text{molécule}} = \frac{V_{CH_4} \cdot 2 \cdot N}{1 \cdot 22,4} = \frac{10 \text{ l} \cdot 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4 \text{ l}} = 5,4 \cdot 10^{23} \text{ molécules}$$

Exemple 4. Un alliage de 1,2g de Mg et de 0,9g d'Al est dissout dans de l'acide chlorhydrique. Quel est la volume d'hydrogène dégagé ?

/ 2,24 l /

Calculs sur l'équation de la réaction chimique avec un réactif impur.

On calcule d'abord la quantité de réactif pur nécessaire à la réaction. Puis, on fait le calcul comme d'habitude d'après l'équation de réaction chimique.

Exemple 1. Quelle masse d'oxyde de calcium et quel volume de gaz carbonique peut-on obtenir par la décomposition thermique de 20g de calcaire contenant 80% de carbonate de calcium.

$$a) \quad m_{\text{pur}} = \frac{m_{\text{impur}} \cdot 80\%}{100\%} = \frac{20g \cdot 80}{100} = 16g \text{ de } CaCO_3$$



$m=16g$ $m=?$ $V=?$

$$\frac{m_{\text{CaCO}_3}}{1 \cdot \text{MG}_{\text{CaCO}_3}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{1 \cdot \text{MG}_{\text{CaO}}} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{1 \cdot 22,4 \text{ l}}$$

$$m_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{MG}_{\text{CaO}}}{\text{MG}_{\text{CaCO}_3}} = \frac{16\text{g} \cdot 56\text{g}}{100\text{g}} = 8,96\text{g}$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \cdot 22,4 \text{ l}}{\text{MG}_{\text{CaCO}_3}} = \frac{16\text{g} \cdot 22,4 \text{ l}}{100\text{g}} = 3,58 \text{ l}$$

Exemple 2. Un minéral de soufre contient 60% de soufre. Quel est le volume d'oxygène nécessaire pour brûler 20 kg de ce minéral ?

$$/ 8,4 \text{ m}^3 /$$

Calcul sur l'équation de la réaction chimique avec l'excès d'un réactif.

Supposons que l'un des réactifs est en excès .

Prenons dans ce cas celui dont la quantité est exprimée en volume.

Alors, on a :

$$\frac{n}{p} < \frac{V}{r \cdot 22,4} > \frac{m}{s \cdot \text{MG}} = \frac{n_{\text{molécule}}}{t \cdot N}$$

On exclut le membre du corps en excès.

On fait le calcul d'après le corps qui est en défaut, puis, on calcule l'excès de ce corps (soit m, soit V, soit n_{MG} , soit $n_{\text{molécules}}$)

$$m_{\text{excès}} = m_{\text{donnée}} - m_{\text{réagissante}}$$

$$V_{\text{excès}} = V_{\text{donné}} - V_{\text{réagissant}} \text{ etc..}$$

Exemple 1. Calculer la masse de nitrate de sodium que l'on obtient par action de 130g d'acide nitrique HNO_3 sur 2 moles de soude. Quel corps est en excès et quelle est la masse de l'excès de ce corps.



$$n=2\text{moles} \quad m=130\text{g} \quad m=?$$

$$\frac{n_{\text{NaOH}}}{1} = 2 \text{ moles}$$

$$\frac{m_{\text{HNO}_3}}{1 \cdot \text{MG}_{\text{HNO}_3}} = \frac{130\text{g}}{63\text{g}} = 2,06 \text{ moles}$$

Alors $\frac{n_{\text{NaOH}}}{1} < \frac{m_{\text{HNO}_3}}{1 \cdot \text{MG}_{\text{HNO}_3}}$

On fait le calcul d'après le corps qui est en défaut (NaOH)

$$\frac{n_{\text{NaOH}}}{1} = \frac{m_{\text{NaNO}_3}}{1 \cdot \text{MG}_{\text{NaNO}_3}}$$

$$m_{\text{NaNO}_3} = n_{\text{NaOH}} \cdot \text{MG}_{\text{NaNO}_3} = 2,85 \text{g} = 170 \text{g}$$

On établit la masse de HNO₃ nécessaire pour la réaction avec 2 moles de soude.

$$\frac{n_{\text{NaOH}}}{1} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{1 \cdot \text{MG}_{\text{HNO}_3}}$$

$$m_{\text{HNO}_3} = n_{\text{NaOH}} \cdot \text{MG}_{\text{HNO}_3} = 2,63 \text{g} = 126 \text{g}$$

$$m_{\text{excès}} = m_{\text{donnée}} - m_{\text{réagissante}} = 130 \text{g} - 126 \text{g} = 4 \text{g}$$

Exemple 2. On traite 10g d'oxyde de magnésium par 28g d'acide sulfurique.
 Quelle est la masse de sel formé ? Quel corps a été pris en excès
 et quelle est sa masse ?

/ 34g de MgSO₄ /
 / 3,5g de H₂SO₄ /
 est en excès /

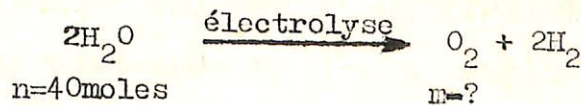
Calcul sur le rendement pratique

Le rendement pratique est le rapport entre la quantité d'un corps obtenu en réalité et la quantité de ce corps calculée théoriquement d'après l'équation chimique.

$$R_{\text{pr}} = \frac{m_{\text{réelle}}}{m_{\text{théorique}}} \cdot 100 \%$$

Exemple 1. On a obtenu 620g d'oxygène par l'électrolyse de 40 moles de H₂O. Calculer le rendement pratique de cette réaction.

a) On calcule d'abord la masse théorique d'oxygène



$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{1 \cdot \text{MG}_{\text{O}_2}}$$

$$m_{\text{O}_2}, \text{théorique} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{MG}_{\text{O}_2}}{2} = \frac{40 \cdot 32}{2} = 640 \text{g}$$

b) On calcule le rendement pratique de cette réaction.

$$R_{\text{pr}} = \frac{620 \text{g}}{640 \text{g}} \cdot 100\% = 96,88\%$$

Exemple 2 (problème inverse). Le rendement pratique de la réaction de synthèse de l'ammoniac est de 30%. Quelle est la masse d'ammoniac obtenu, si le volume d'hydrogène pris pour cette réaction est 90 l (conditions normales) ?

/ 13,66g /

Devoirs à domicile

1) Questions théoriques

[2], page 24

2) Problèmes à reviser

[7], pages 30 - 33, exemples XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX et XXX

3) Problèmes à effectuer

[7], pages 33 - 34, N° 56, 58, 60, 65.

Plan du TD N°8.

Structure de l'atome. Loi périodique des éléments chimiques de D. Mendelév.

Tableau périodique des éléments chimiques.

1. Questions théoriques

1. Structure de l'atome. Particules élémentaires constituant l'atome.
2. Structure du noyau de l'atome.
3. Isotopie des éléments chimiques.
4. Modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène. Postulats de Bohr.
5. Caractéristiques de la conduite des électrons dans l'atome.
6. Nombres quantiques :
 - a) nombre quantique principal ;
 - b) nombre quantique secondaire ou azimuthal ;
 - c) nombre quantique magnétique ;
 - d) nombre quantique de spin.

7. Structure électronique des atomes à plusieurs électrons.

Le principe d'exclusion de Pauli et autres principes de la répartition des électrons.

8. Formules électroniques.
9. Loi périodique des éléments chimiques.
10. Structure du tableau périodique.
11. Cause de la répétition périodique des propriétés des éléments chimiques.
12. Modifications des propriétés des éléments chimiques dans les périodes et dans les groupes :
 - a) rayons atomiques ;
 - b) énergie d'ionisation ;
 - c) affinité électronique ;
 - d) propriétés oxydo-réductrices ;
 - e) électronégativité.

2. Résolution des problèmes et des exercices.

Exercice 1. Représenter la structure de l'atome de Cr.

Le numéro d'ordre du chrome dans le tableau périodique est égal à 24. Donc, le nombre de protons contenus dans le noyau de l'atome est égal à $Z = 24$, et le nombre d'électrons dans l'enveloppe électronique est aussi égal à 24 sa masse atomique arrondie est $A_{Cr} = 52$, alors, le nombre atomique est $A = 52$. Par conséquent, le nombre de neutrons dans le noyau est égal à : $N = A - Z = 52 - 24 = 28$

52

Cr

24

Problème 1. Calculer la masse atomique moyenne de l'atome de cuivre renfermant 69 % de l'isotope $^{63}_{29}\text{Cu}$ et 31 % de l'isotope $^{65}_{29}\text{Cu}$.

La masse atomique moyenne d'un élément chimique est déterminée par la quantité pondérale de chaque isotope constituant le mélange isotopique

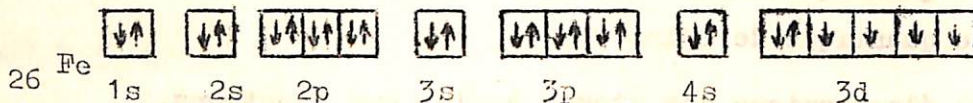
$$A_{\text{Cu}} = \frac{31\% \cdot A_{\text{Cu}}^{65} + 69\% \cdot A_{\text{Cu}}^{63}}{100\%} = \frac{31 \cdot 65 + 69 \cdot 63}{100} = 63,6 \text{ UMA}$$

Exercice 2. Représenter la répartition électronique de l'atome :

a) du calcium, sous forme de formule électronique.

Réponse : $20 \text{ Ca } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

b) du fer, sous forme de cases quantiques.



c) du cation Na^+

Réponse : $\text{Na}^+ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$

d) de l'anion Cl^-

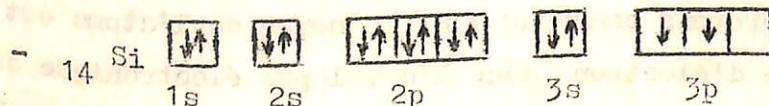
Réponse : $\text{Cl}^- 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Exercice 3. Donner la caractéristique complète de l'élément chimique Si.

1. Numéro d'ordre - 14
2. Charge du noyau - + 14
3. Nombre de protons - 14
4. Masse atomique - 28
5. Nombre de neutrons - 14
6. Nombre d'électrons - 14
7. Nombre de couches électroniques - 3
8. Répartition électronique de l'enveloppe électronique :

a) sous forme de formule électronique - $^{14}\text{Si } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

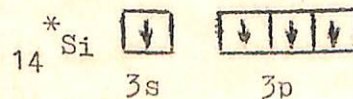
b) sous forme de cases quantiques -



9. Nombre d'électrons de valence - 2 (ce sont les électrons célibataires)
10. Valence de l'atome libre :

a) à l'état normal - 2

b) à l'état excité - 4, parce que en état excité la configuration électronique de la dernière couche est la suivante :



11. Sa disposition dans le tableau périodique des éléments chimiques :
Si se trouve dans la troisième période, dans le sous-groupe principal du quatrième groupe.
12. Formules des composés :
a) hydrogéné (hydrure) - SiH_4
b) oxygéné (oxyde supérieur) - SiO_2
13. Métal ou non-métal , ou élément intermédiaire d'après sa valeur d'électronégativité -
- la valeur de son électronégativité qui est 1,8 , alors c'est un élément intermédiaire.
14. Plus ou moins métallique que :
a) ses voisins dans le même groupe -
Le silicium est plus métallique que le carbone mais moins métallique que le germanium.
b) ses voisins dans la même période -
Le silicium est plus métallique que le phosphore mais moins métallique que l'aluminium.
15. Plus ou moins non-métallique que :
a) ses voisins dans le même groupe -
Le silicium est plus non-métallique que le germanium mais moins non-métallique que le carbone.
b) ses voisins dans la même période -
Le silicium est plus non-métallique que l'aluminium mais moins non-métallique que le phosphore.
16. Plus ou moins électronégatif que :
a) ses voisins dans le même groupe -
Le silicium est plus électronégatif que le germanium mais moins électronégatif que le carbone.
b) ses voisins dans la même période -
Le silicium est plus électronégatif que l'aluminium mais moins électronégatif que le phosphore.

Devoirs à domicile

1) Questions théoriques

[1] , pages 1, II-25, 56-122 ;

[2] , pages 45-86 .

2) Problèmes à réviser

[7] , page 37, exemples I et II ,
page 45, exemples III et IV

3) Problèmes à effectuer

[7] , page 38, exercice N° 69 ,
page 44, exercices N° 92, 93 ,
page 46, exercices N° 99, 100.

Plan du TD N°9

Liaison chimique

1. Questions théoriques.

1. Valence des éléments chimiques.
2. Nature et cause de la formation de la liaison chimique.
3. Idées modernes sur la liaison chimique :
 - a) Méthode des liaisons valentes (MLV)
 - b) Méthode des orbitales moléculaire (MOM)
4. Caractéristiques principales de la liaison chimique.
5. Types de liaisons chimiques.
6. Liaison covalente :
 - a) Caractéristiques de la liaison covalente.
 - b) Liaison covalente polaire et non-polaire.
 - c) Hybridation.
 - d) Forme des molécules.
7. Liaison ionique. Caractéristiques de la liaison ionique.
8. Liaison de coordination (donneur-accepteur).
9. Liaison hydrogène.
10. Liaison métallique.
11. Interactions intermoléculaires.

2. Résolution des problèmes et des exercices.

Exercice 1. Indiquer les valences possibles pour les éléments chimiques suivants :

Br, S, Cl, Se, I, P, C, N, Si .

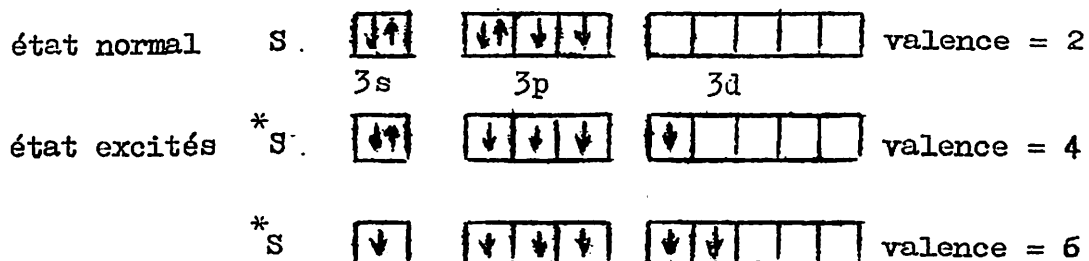
Expliquer pourquoi pour les éléments chimiques des groupes impairs, ce sont les valences impaires qui sont les plus prononcées, tandis que pour les éléments chimiques des groupes pairs, ce sont les valences paires qui sont les plus prononcées.

Exemple de solution : Cl et S

La structure électronique des dernières couches de ces atomes est la suivante :

	3s	3p	3d	
état normal Cl	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\downarrow}$	$\boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{}$	valence = 1
états excités * Cl	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow}$	$\boxed{\downarrow} \boxed{} \boxed{} \boxed{}$	valence = 3
* Cl	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow}$	$\boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow} \boxed{} \boxed{}$	valence = 5
* Cl	$\boxed{\downarrow}$	$\boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow}$	$\boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow} \boxed{\downarrow} \boxed{}$	valence = 7

Pour le chlore, la valence à l'état normal est égale à 1, c'est-à-dire que l'atome de chlore renferme 1 électron célibataire, l'excitation successive donne toujours un nombre impair d'électrons célibataires, ainsi donc les valences seront impaires.



Pour le soufre, la valence à l'état normal est égale à 2, c'est-à-dire que l'atome de soufre renferme 2 électrons célibataires, l'excitation successive donne toujours un nombre pair d'électrons célibataires, ainsi donc, les valences sont paires.

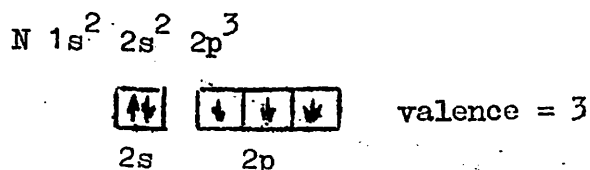
Exercice 2. Expliquer pourquoi la molécule PCl_5 existe, tandis que la molécule NCl_5 n'existe pas, de même que :

- a) la molécule SF_6 existe mais la molécule OF_6 n'existe pas ;
- b) la molécule Cl_2O_5 existe mais la molécule F_2O_5 n'existe pas.

Exemple de solution :

La molécule NCl_5 ne peut pas exister, parce que l'azote ne peut avoir que 3 électrons célibataires donnant au maximum 3 liaisons chimiques.

La structure électronique de l'azote est :

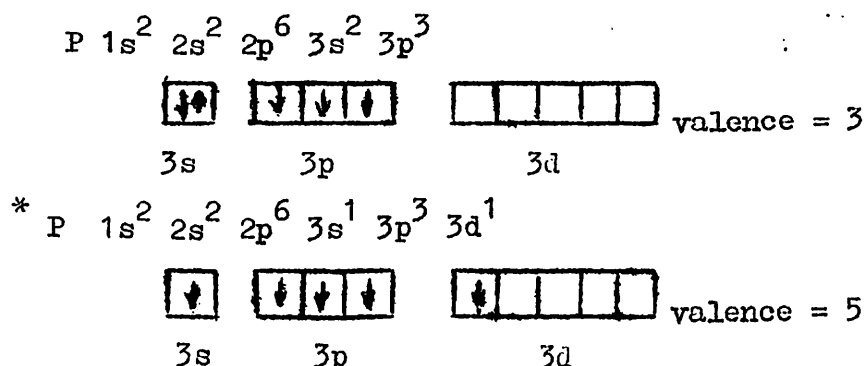


La dernière couche électronique de l'azote ($n=2$) ne peut renfermer que 2 sous-couches, alors il n'y a pas de possibilité d'excitation.

Pour le phosphore, sa dernière couche électronique ($n=3$) peut renfermer 3 sous-couches.

A l'état normal le phosphore manifeste la valence 3, mais à cause de la possibilité d'excitation il peut également manifester la valence 5, qui se réalise dans le composé PCl_5 .

Alors ce dernier peut exister.



Exercice 3. Représenter le schéma de formation de la liaison dans la molécule de :

- a) Li_2
- b) Na_2
- c) Cl_2
- d) Br_2

d'après les méthodes suivantes :

- a) méthode des liaisons valentes ;
- b) méthode des orbitales moléculaires.

Exemple de solution : - Li_2

D'après la MLV, le schéma valent de la molécule Li_2 est le suivant :



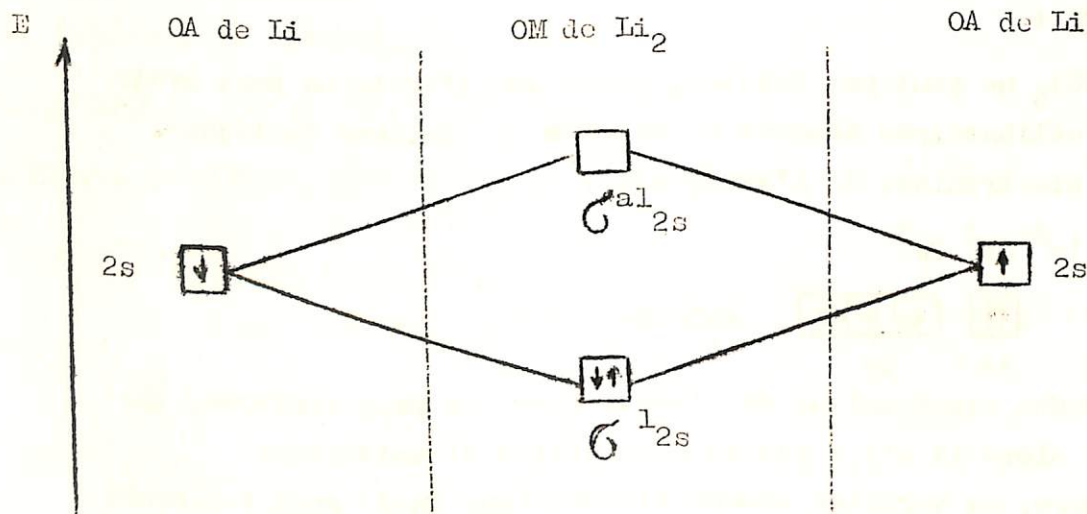
Le schéma de formation de cette molécule



D'après MOM, le schéma de formation de Li_2



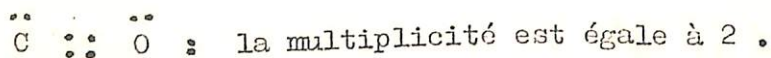
et le schéma énergétique de la molécule Li_2 est :



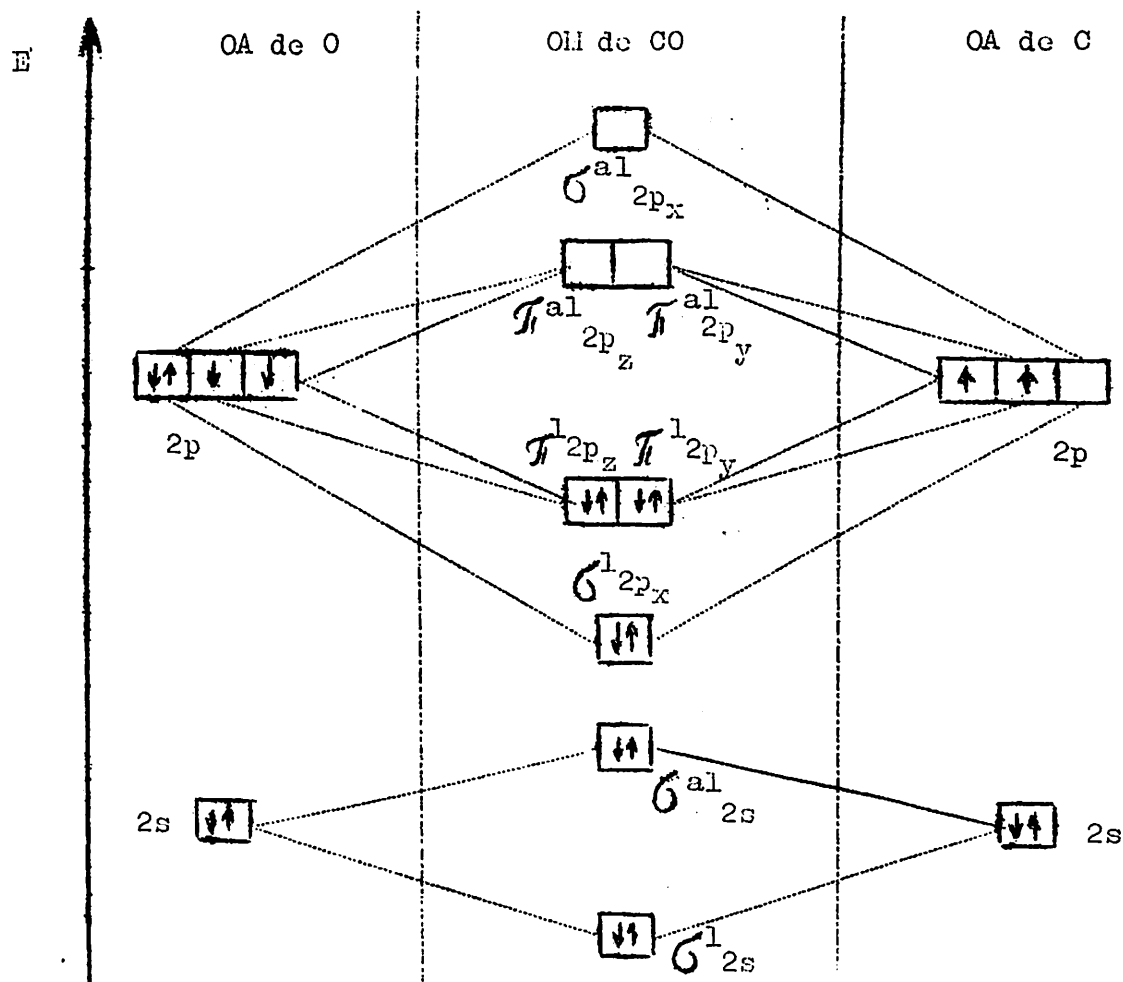
Exercice 4. Déterminer la multiplicité de liaison dans la molécule CO

d'après la MLV et la MOM .

D'après la MLV



D'après la MOM



La multiplicité $n = \frac{\sum \text{électrons liants} - \sum \text{électrons antiliants}}{2} = \frac{8 - 2}{2} = 3$

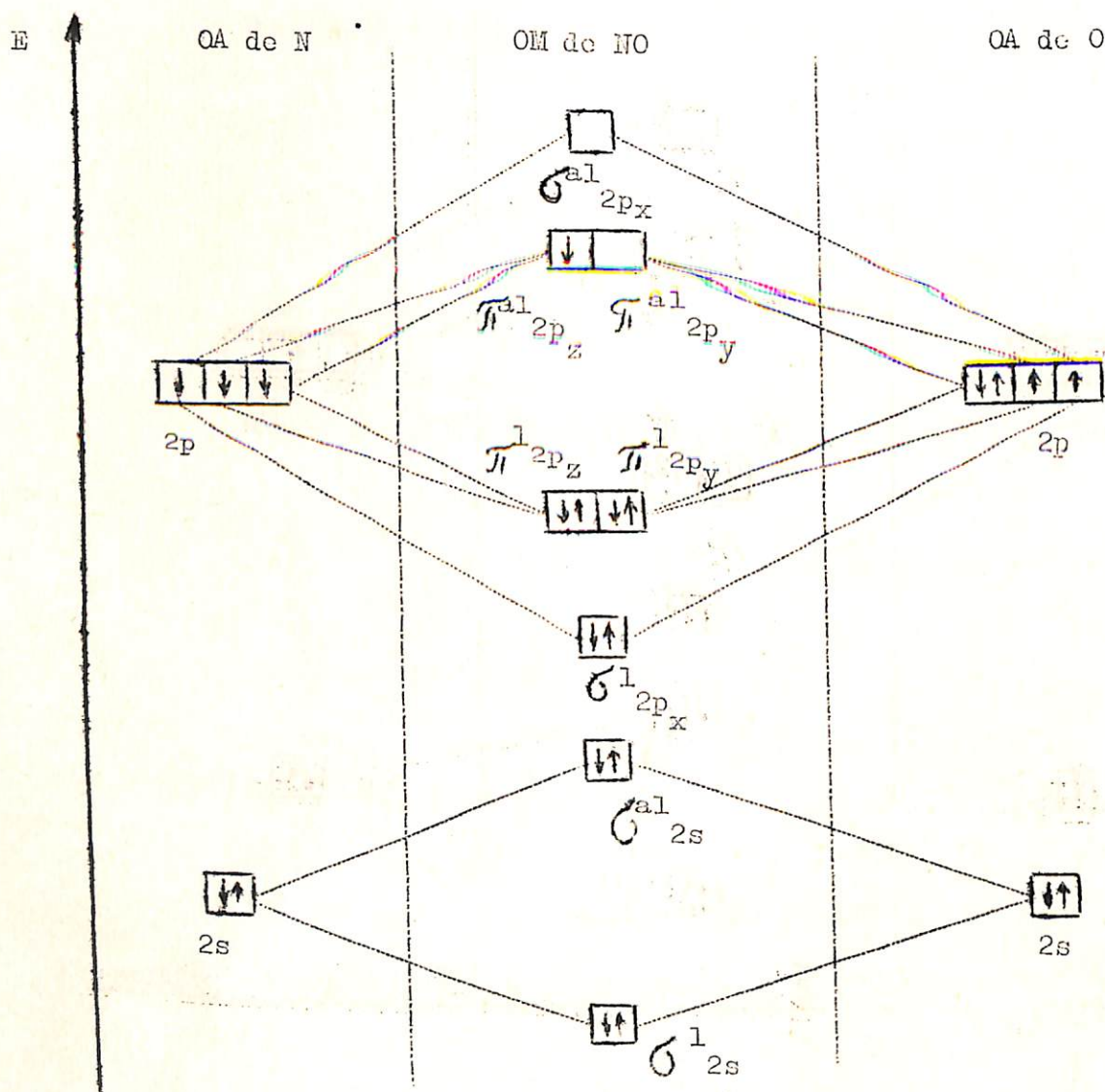
Exercice 5. En appliquant la MOM expliquer :

- pourquoi la molécule de NO ne se dimérise pas ?
- pourquoi la molécule d'oxygène est paramagnétique ?
- pourquoi les éléments chimiques du deuxième groupe ne forment pas de molécules diatomiques ?
- l'existence des cations F_2^+ et O_2^+ .

Habituellement, la dimérisation des molécules se manifeste entre les molécules possédant l'atome avec l'électron célibataire, d'après la MLV molécule NO en possède 1,



mais la dimérisation n'a pas lieu. Cela s'explique par la méthode des orbitales moléculaires.



Un électron célibataire se trouvant sur l'orbitale moléculaire anti-liante de NO n'est pas capable de se dimériser.

Exercice 6. De quel type sont les liaisons dans les composés suivants :

NH_3 ; Cl_2 ; H_2S ; HCl ; CaF_2 ; N_2 ; H_2O ; NH_4Cl ; LiBr .

Exercice 7. Indiquer le sens des moments dipolaires des liaisons dans les molécules suivantes :

H_2O ; CO ; HCl ; F_2O ; BCl_3 ; PCl ; BrCl ; LiH ; CH_4 ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Problème 1. La longueur du dipôle de la molécule HBr est de $0,165 \text{ \AA}$.

Calculer le moment dipolaire de cette molécule :

$$\mu = 1 \cdot e \quad ; \quad e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ unités CGS}$$

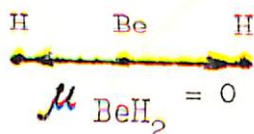
$$l = 0,165 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{d'où : } \mu_{\text{HCl}} = 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 0,165 \cdot 10^{-8} = 0,79 \cdot 10^{-18} \text{ unités CGS} = 0,79 \text{ D}$$

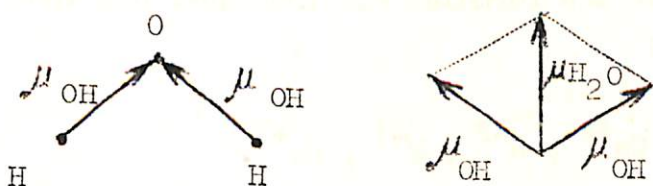
Exercice 8. Expliquer pourquoi la molécule BeH_2 est non-polaire, tandis que la molécule H_2O est polaire, bien que les liaisons Be-H et O-H soient polaires.

Le moment dipolaire global d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes les liaisons individuelles.

La molécule de BeH_2 , possédant des liaisons Be-H hétéropolaires a un moment dipolaire nul, car la molécule BeH_2 est symétrique

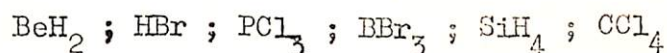


Mais pour la molécule d'eau qui n'est pas symétrique le moment dipolaire global n'est pas nul, donc, la molécule H_2O est polaire



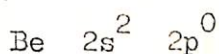
Exercice 9. Indiquer les molécules avec hybridation.

De quel type est cette hybridation ?

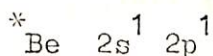


Exemple de solution : BeH_2

A l'état normal la configuration électronique de la dernière couche de Be est



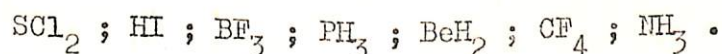
à l'état excité -



La formation de deux liaisons identiques avec 2 atomes d'hydrogène exige l'hybridation de type : $sp \rightarrow d^2$



Exercice 10. De quelle forme sont des molécules suivantes ?

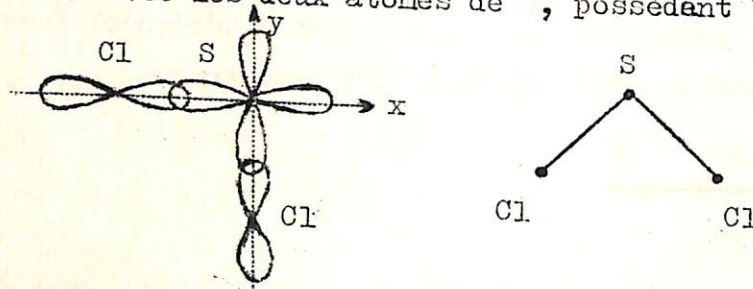


Exemple de solution : SCl_2

La configuration électronique de la dernière couche de S et de Cl est la suivante :

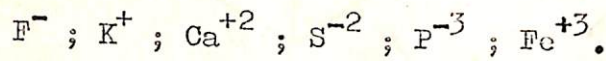


Les deux électrons -P célibataires de S participent à la formation des liaisons avec les deux atomes de Cl, possédant 1 électron -P



La forme de la molécule SCl₂ est angulaire.

Exercice N° 11. Représenter les formules électroniques des ions suivants :



Devoirs à domicile

Questions théoriques

[1], pages 123 - 210,

[2], pages 91 - 134 et [5]

Exercices à reviser

[7], page 48, exemples VII et VIII

Exercices à effectuer

[7], pages 49 - 50, N° 109, 111, 112, 116.

Plan du TD N° 10

Réactions d'oxydo-réductions

1. Questions théoriques

1. Notions et définition du nombre d'oxydation.
2. Charge effective des atomes dans les molécules.
3. Oxydation et réduction. Oxydant et réducteur.
4. Propriétés oxydantes et réductrices des corps simples et composés :
 - a) corps simples : métaux et non-métaux
 - b) ions simples (élémentaires) :

anions (Cl^- ; Br^- ; I^- ; F^- ; S^{-2}) ;

cations (Fe^{+3} ; Fe^{+2} ; Pb^{+4} ; Pb^{+2} ; Sn^{+4} ; Sn^{+2}) ;
 - c) anions composés (NO_3^- ; NO_2^- ; SO_4^{-2} ; SO_3^{-2} ; MnO_4^- ; MnO_4^{-2} ; MnO_3^{-2} ; CrO_4^{-2} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$; CrO_2^- ; VO_3^- ; SnO_3^{-2} ; SnO_2^{-2}).
5. Ordre de l'équilibre des équations des réactions d'oxydo-réduction. Méthode du bilan électronique.
6. Particularités des réactions d'oxydo-réductions en solutions aqueuses. Rôle du milieu.
7. Ordre de l'équilibre des équations des réactions d'oxydo-réduction. Méthode ion-électronique. Avantages de cette méthode.
8. Equivalent-gramme des corps participants dans les réactions d'oxydo-réduction.

2. Résolution des problèmes et des exercices

Exercice 1. Quel est le nombre d'oxydation attribué à l'azote et au chlore dans les molécules et les ions suivants ?

N_2 -0 ; NH_3 -3 ; NO -+2 ; NO_2 -+4 ; HNO_3 -+5 ; NO_2^- -+3 ; NO_3^- -+5 ; NH_4^+ -+3 ;

Cl_2 -0 ; HCl --1 ; Cl^- --1 ; ClO^- -+1 ; ClO_2^- -+3 ; HClO_3 -+5 ; ClO_4^- -+7.

Exercice 2. Quels sont les nombres d'oxydation des atomes dans les composés suivants ?

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; NaHCO_3 ; MnSO_4 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; HgCl_2 ;

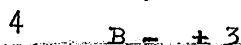
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; BaCrO_4 ; Na_2MnO_4 ; HMnO_4 ; $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$.

Exemple de solution :



$$1 \times 2 + X \times 4 - 2 \times 7 = 0$$

$$X = \frac{12}{4} = +3$$

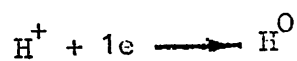


Exercice 3. Parmi les corps suivants trouver les corps qui :

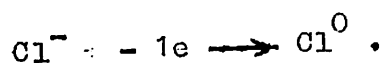
- a) peuvent jouer seulement le rôle d'oxydant ;
- b) peuvent jouer seulement le rôle de réducteur ;
- c) peuvent jouer soit le rôle d'oxydant soit le rôle de réducteur :

O_2 ; H_2 ; HCl ; H_2SO_4 ; HNO_3 ; HNO_2 ; KNO_2 ; C ; Na_2S ; $Fe_2(SO_4)_3$;
 $FeCl_2$; PbO_2 ; Zn ; Cl_2 ; $KMnO_4$; Na_2CrO_4 ; $KCrO_2$; $CrCl_2$.

Exemple de solution : HCl peut jouer le rôle soit de l'oxydant ,



soit celui de réducteur



Exercice 4. Equilibrer les réactions en utilisant le bilan électronique.

Indiquer l'oxydant et le réducteur.

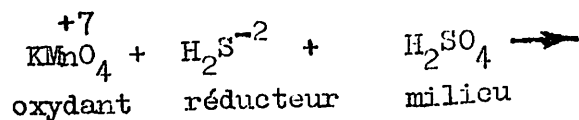
Remarque : on présente ici les équations des réactions d'oxydo-réductions déjà équilibrées.

- 1) $2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5S + K_2SO_4 + 8H_2O$
- 2) $3P + 5HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$
- 3) $HClO_3 + 3H_2SO_3 \longrightarrow 3H_2SO_4 + HCl$
- 4) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 3I_2 + 7H_2O$
- 5) $2KMnO_4 + 5KNO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5KNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$
- 6) $2HIO_3 + 5H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 5O_2 + 6H_2O$
- 7) $Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O_2 + 10KOH \longrightarrow 2K_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + 8H_2O$
- 8) $K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 2KCl + 7H_2O$
- 9) $CuS + 10HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$
- 10) $4Mg + 10HNO_3 \longrightarrow 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

Exemple de solution : $KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow$

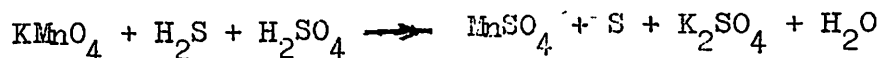
- 1) On trouve d'abord l'oxydant et le réducteur parmi les corps réagissants
 Dans $KMnO_4$, Mn manifeste le nombre d'oxydation maximal (+7), alors il peut jouer seulement le rôle d'oxydant.

Parmi les autres corps, c'est H_2S qui peut jouer le rôle de réducteur, car S possède le nombre d'oxydation minimal (-2)

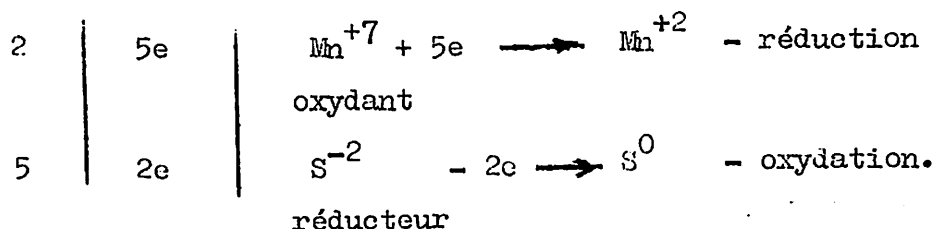


- 2) Ensuite on trouve les produits de cette réaction en se basant sur la connaissance des nombres d'oxydation des éléments chimiques et sur la connaissance des propriétés des corps participants.

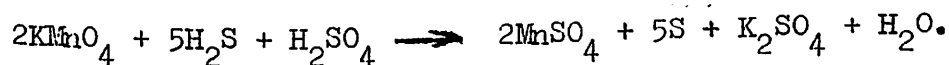
Un oxydant lors de la réaction est réduit. KMnO_4 au milieu acide est réduit jusqu'à Mn^{+2} et donne MnSO_4 . Un réducteur lors de la réaction s'oxyde. H_2S s'oxyde jusqu'à S^0 . Il se forme également H_2O et K_2SO_4 .



- 3) On compose le bilan électronique de cette réaction, en respectant la loi de conservation de charge (le nombre d'électrons gagnés doit être égal au nombre d'électrons perdus)



- 4) On met les coefficients correspondants devant le réducteur et l'oxydant avant et après la réaction.



- 5) On équilibre le nombre d'atomes des métaux qui ne participent pas à l'oxydo-réduction, c'est-à-dire qui ne changent pas leur nombre d'oxydation. Dans cette réaction c'est le K, qui en fait est équilibré.

- 6) On équilibre les radicaux acides qui ne participent pas à l'oxydo-réduction. Dans cette réaction c'est SO_4^{-2}

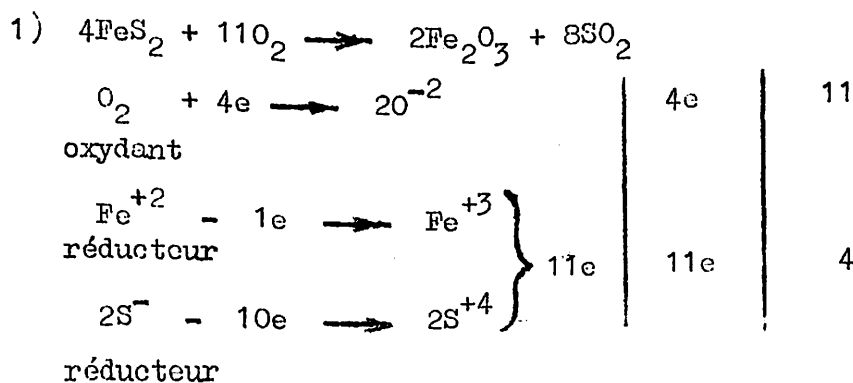


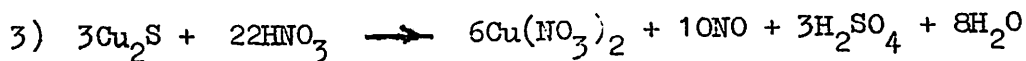
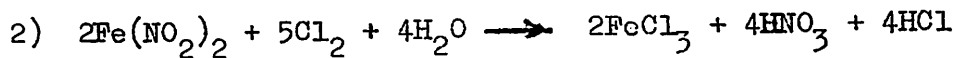
- 7) On équilibre le nombre d'ions H^+ .



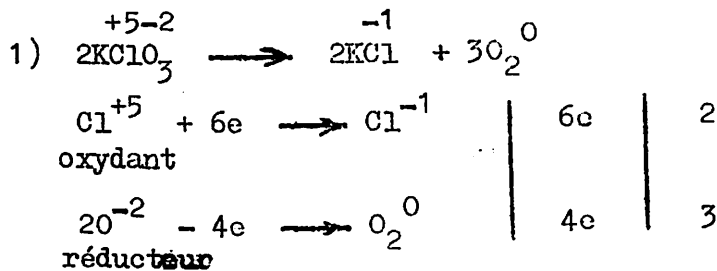
- 8) On vérifie le nombre d'ions O^{-2} . Si ce nombre n'est pas le même dans les réactifs et les produits, on reprend dès le début car il y a erreur.

Exercice 5. Equilibrer les réactions qui contiennent deux réducteurs ou deux oxydants :

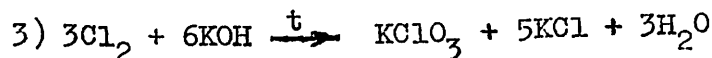
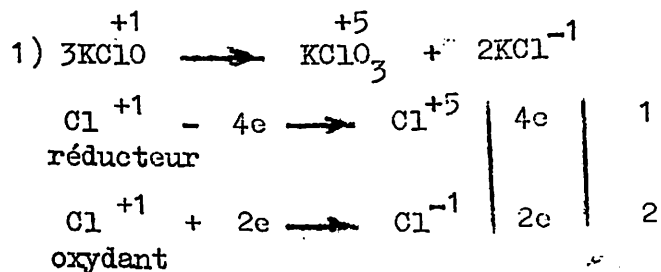




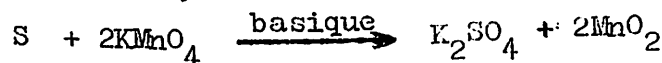
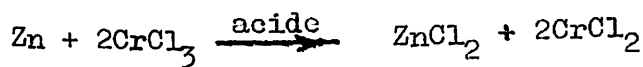
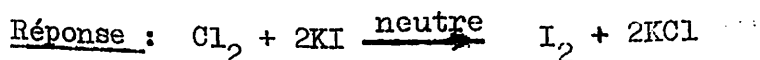
Exercice 6. Equilibrer les équations des réactions d'oxydo-réduction intramoléculaires



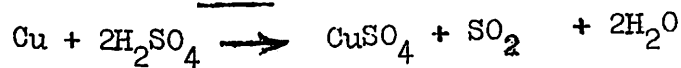
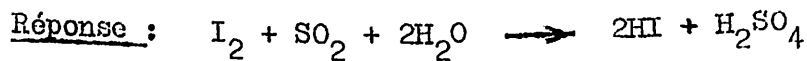
Exercice 7. Equilibrer les équations des réactions d'oxydo-réduction de dismutation.



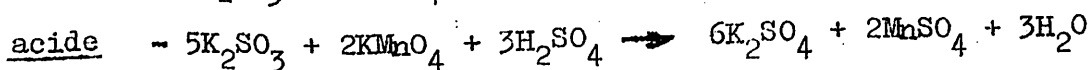
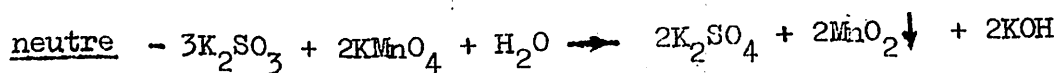
Exercice 8. Donner des exemples des réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu dans un milieu quelconque bien précis (neutre, acide, basique) mais sans participation du milieu dans l'équation de la réaction.



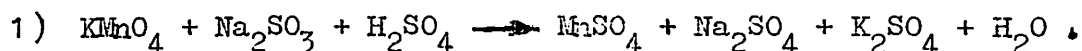
Exercice 9. Donner des exemples de réactions d'oxydo-réduction avec participation du milieu dans l'équation de la réaction.



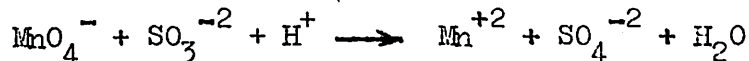
Exercice 10. Ecrire les équations des réactions entre le permanganate de K et le sulfite de K aux différents milieux.



Exercice 11. Equilibrer les équations des réactions d'oxydo-réduction en utilisant la méthode ion-électronique :

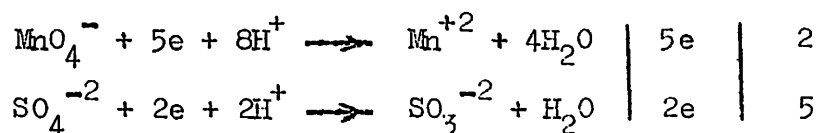
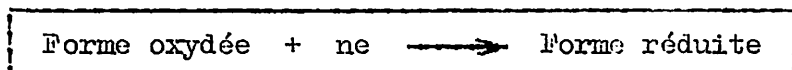


Cette réaction se produit en solution aqueuse sous forme d'ions :

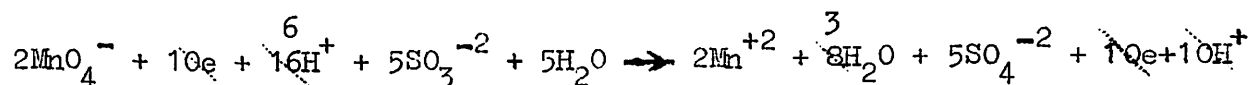


les autres ions ne participent pas dans l'oxydo-réduction.

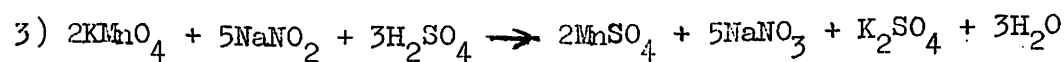
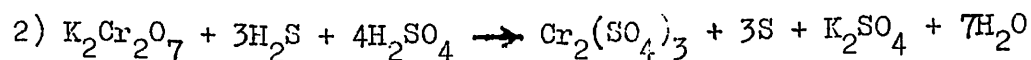
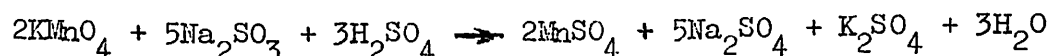
On la présente sous forme de deux demi-réactions d'après le schéma suivant :



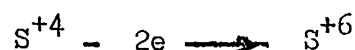
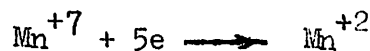
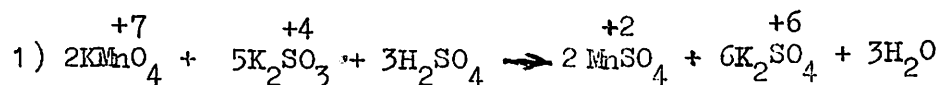
On fait la somme de deux demi-réactions en tenant compte des coefficients. Les parties de deux demi-réactions renfermant l'oxydant et le réducteur doivent composer le membre de gauche de l'équation de réaction en question :



ou bien



Problème 1. Calculer les équivalent-grammes des oxydants et des réducteurs dans les réactions suivantes :

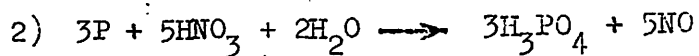


$$\text{EG}_{\text{KMnO}_4} = \frac{\text{MG}_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158\text{g}}{5} = 31,6\text{g}$$

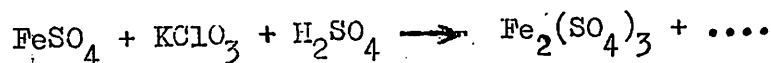
Parce qu'on trouve l'équivalent-gramme d'un corps participant dans le processus d'oxydo-réduction d'après la formule suivante :

$EG = \frac{MG}{n}$, où : n - nombre d'électrons perdus ou captés.

$$EG_{K_2SO_3} = \frac{MG_{K_2SO_3}}{2} = \frac{158g}{2} = 79g$$



Problème 2. Combien de grammes de $FeSO_4$ peut-on oxyder par 0,05 EG de $KClO_3$ dans la réaction :



Solution :

D'après la loi des équivalents on trouve que l'on peut oxyder le même nombre d'équivalent-grammes de $FeSO_4$ que celui de $KClO_3$ c'est-à-dire

$$n_{EG \text{ de } FeSO_4} = 0,05$$

Alors , $EG_{FeSO_4} = \frac{MG_{FeSO_4}}{1} = 152g$, parce que



$$m_{FeSO_4} = EG_{FeSO_4} \cdot n_{EG} = 152g \cdot 0,05 = 7,6 g$$

3. Devoirs à domicile

Questions théoriques

[1] , pages 375 - 392 ;

[2] , pages 135 - 140.

Problèmes à reviser

[7] , page 152, exemple I.

Problèmes et exercices à effectuer

[7] , pages 153 - 155, N° 353, 354, 357.

Plan du TD N° 11

Calculs thermochimiques

1. Questions théoriques

1. Sens physique des effets calorifiques des processus chimiques.
2. Energie interne. Enthalpie des processus chimiques.
3. Réactions endothermiques et exothermiques.
4. Enthalpie de formation des corps chimiques. Etat standard. Enthalpie standard de formation.
5. Loi de Hess. Calculs thermochimiques.
6. Enthalpie de réaction.

2. Calcul sur l'enthalpie d'une réaction.

La formule principale de ce calcul (d'après la loi de Hess) est la suivante:

$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = \sum \Delta H^{\circ}_{298,\text{produits}} - \sum \Delta H^{\circ}_{298,\text{réactifs}}$$

où : $\Delta H^{\circ}_{298,r}$ - enthalpie d'une réaction

$\sum \Delta H^{\circ}_{298,\text{produits}}$ - somme des enthalpies de formation des produits

$\sum \Delta H^{\circ}_{298,\text{réactifs}}$ - somme des enthalpies de formation des réactifs.

Pour la réaction :

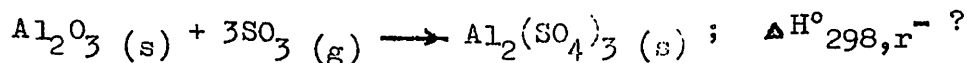


où : A,B,C et D — corps participants

a,b,c et d — coefficients

$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = (c \cdot \Delta H^{\circ}_{298,C} + d \cdot \Delta H^{\circ}_{298,D}) - (a \cdot \Delta H^{\circ}_{298,A} + b \cdot \Delta H^{\circ}_{298,B})$$

Problème 1. Calculer l'effet calorifique de la réaction :



On trouve dans le tableau des valeurs thermodynamiques (Guide de chimie, 1979, INH, pages 46-48) les valeurs des enthalpies de formation des corps participants à la réaction en question :

$$\Delta H^{\circ}_{298,Al_2(SO_4)_3} = - 3434 \text{ Kj/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,Al_2O_3} = - 1675 \text{ Kj/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,SO_3} = - 395,2 \text{ Kj/mole}$$

L'effet calorifique de cette réaction est :

$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = \Delta H^{\circ}_{298,Al_2(SO_4)_3} - (\Delta H^{\circ}_{298,Al_2O_3} + 3\Delta H^{\circ}_{298,SO_3})$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = - 3434 \text{ Kj} + (1675 \text{ Kj} + 3.395,2 \text{ Kj}) = - 753,4 \text{ Kj}.$$

Au cours de cette réaction l'enthalpie du système diminue, alors, l'énergie se dégage. La réaction est exothermique.

Problème 2. Calculer l'enthalpie de la réaction :

$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$, dans les conditions standards, connaissant les enthalpies de combustion des corps réagissants.

$$\Delta H^{\circ}_{298,c}(C_2H_4) = - 337,2 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,c}(H_2) = - 68,3 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,c}(C_2H_6) = - 372,8 \text{ Kcal/mole}.$$

D'après la loi de Hess :

$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = \sum \Delta H^{\circ}_{298,c}(\text{réactifs}) - \sum \Delta H^{\circ}_{298,c}(\text{produits})$$

où : $\sum \Delta H^{\circ}_{298,c}(\text{réactifs})$ - somme des enthalpies de combustion des réactifs,

$\sum \Delta H^{\circ}_{298,c}(\text{produits})$ - somme des enthalpies de combustion des produits

Pour la réaction en question, on a :

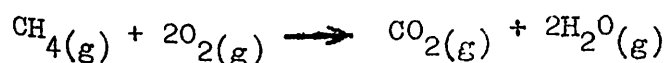
$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = \Delta H^{\circ}_{298,c}(C_2H_4) + \Delta H^{\circ}_{298,c}(H_2) - \Delta H^{\circ}_{298,c}(C_2H_6)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = - 337,2 - 68,3 - (- 372,8) = - 32,7 \text{ Kcal}.$$

Problème 3. Calculer l'enthalpie de formation du méthane sachant que l'effet calorifique de la réaction de combustion du méthane est :

$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = - 804,75 \text{ Kj}$$

La réaction de combustion du méthane est :



Dans le guide de chimie on trouve :

$$\Delta H^{\circ}_{298,CO_2} = - 396 \text{ Kj/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,H_2O(g)} = - 241,8 \text{ Kj/mole}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,O_2} = 0.$$

L'effet calorifique de cette réaction est :

$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = (\Delta H^{\circ}_{298,CO_2} + 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{298,H_2O}) - \Delta H^{\circ}_{298,CH_4}$$

D'où : $\Delta H^{\circ}_{298,CH_4} = \Delta H^{\circ}_{298,CO_2} + 2 \Delta H^{\circ}_{298,H_2O} - \Delta H^{\circ}_{298,r}$

$$\Delta H^{\circ}_{298,CH_4} = -396 \text{ Kj} - 2 \cdot 241,8 \text{ Kj} + 804,75 \text{ Kj} = -74,85 \text{ Kj/mole}$$

Problème 4. Quelle quantité de chaleur se dégage au cours de la combustion de 10g du soufre ?

L'équation de la réaction chimique de combustion du soufre est :



L'effet calorifique (enthalpie) de cette réaction est égal à :

$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = \Delta H^{\circ}_{298,SO_2}, \text{ car } \Delta H^{\circ}_{298,O_2} \text{ et } \Delta H^{\circ}_{298,S}$$

sont égaux à 0. Alors, on trouve que :

$\Delta H^{\circ}_{298,r} = -296,9 \text{ Kj}$, la réaction est exothermique, lors de cette réaction on a dégagement de chaleur.

D'après l'équation de la réaction (règle de trois) on trouve :

$$32g \text{ de } S \longrightarrow 296,6 \text{ Kj}$$

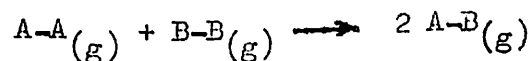
$$10g \text{ de } S \longrightarrow q$$

$$q = \frac{10g \cdot 296,6 \text{ Kj}}{32g} = 93 \text{ Kj}$$

3. Calcul de l'énergie de liaison.

L'enthalpie d'une réaction est égale à la différence des énergies des liaisons détruites et des énergies des liaisons formées, si les corps participant sont à l'état gazeux.

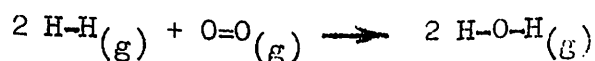
Soit une réaction :



Alors, $\Delta H^{\circ}_{298,r} = E_{A-A} + E_{B-B} - 2 E_{A-B}$

Problème 5. Calculer l'énergie de liaison (O-H) à partir de l'énergie de liaison de l'eau, sachant que l'enthalpie standard de formation de la vapeur d'eau est égale à -57,8 Kcal/mole et que les énergies des liaisons (O=O) et (H-H) sont respectivement égales à 118 et 104 Kcal/mole.

L'équation de la réaction de formation de l'eau est la suivante :



$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = 2 \Delta H^{\circ}_{298,H_2O} = -57,8 \text{ Kcal/mol} \cdot 2 = -115,6 \text{ Kcal/mole}$$

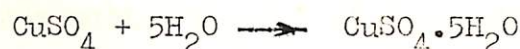
$$\Delta H^{\circ}_{298,r} = 2 E_{\text{H-H}} + E_{\text{O=O}} - 4 E_{\text{H-O}} \quad , \quad \text{d'où}$$

$$E_{\text{H-O}} = \frac{2 E_{\text{H-H}} + E_{\text{O=O}} - \Delta H^{\circ}_{298,r}}{4} = \frac{2,104 + 118 - (-115,6)}{4} = 110,4 \text{ Kcal/mole.}$$

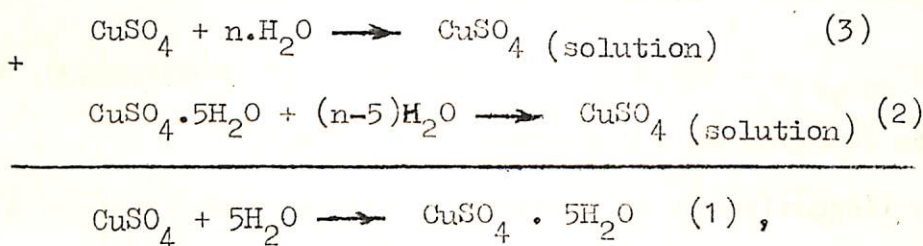
L'énergie de la liaison O-H est donc de 110,4 Kcal/mole.

4. Calcul des enthalpies de dissolution.

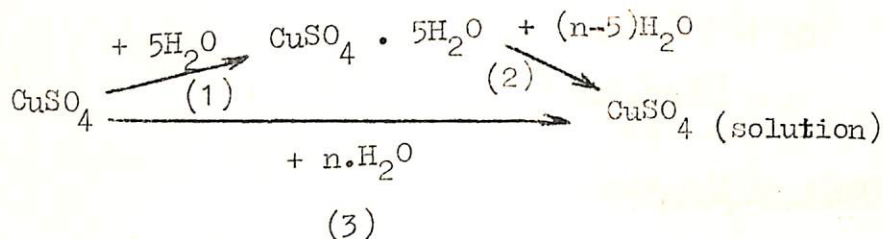
Problème 6. L'enthalpie de dissolution du sel hydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est égale à 2,8 Kcal/mole, celle de CuSO_4 est de -15,9 Kcal/mole. Calculer l'enthalpie de la réaction d'hydratation du sel anhydre :



La réaction de formation du sel hydraté peut être représentée soit par la somme algébrique des deux réactions :



soit par le schéma suivant :



D'après la loi de Hess, on a :

$$\Delta H(1) + \Delta H(2) = \Delta H(3) \quad \text{ou bien :}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,\text{hydratation}} + \Delta H^{\circ}_{298,\text{dissol. CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \Delta H^{\circ}_{298,\text{dissol. CuSO}_4}$$

d'où :

$$\Delta H^{\circ}_{298,\text{hydratation}} = \Delta H^{\circ}_{298,\text{dissol. CuSO}_4} - \Delta H^{\circ}_{298,\text{dissol. CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298,\text{hydratation}} = -15,9 \text{ Kcal} - 2,8 \text{ Kcal} = -18,7 \text{ Kcal/mole.}$$

Devoirs à domicile

Questions théoriques

[1], pages 312 - 332

[2], pages 146 - 154

Problèmes à réviser

[7], pages 55 - 56 , exemples I, II, III

page 59 , exemples IV, V

Problèmes à résoudre

[7], pages 56 - 57 , N° 122, 125, 127 (a) , 133 ,

page 60 , N° 136 , 138 .

Plan du TD N° 12.

Pouvoir directionnel des processus chimiques. Affinité chimique.

(Calculs thermodynamiques).

1. Questions théoriques

1. Notions sur l'entropie. Entropie standard des corps.
2. Changement de l'entropie du système dans les processus chimiques.
3. Potentiel isobare-isothermique (énergie de Gibbs).
Potentiel isobare-isothermique standard des corps.
4. Changement du potentiel isobare-isothermique du système dans les processus chimiques.
5. Potentiel isobare-isothermique et directivité des processus chimiques.
Influence de la température sur la directivité des processus chimiques.
Affinité chimique.

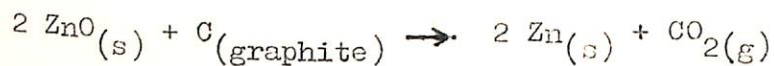
2. Calcul de l'entropie d'une réaction.

Pour le calcul du changement de l'entropie du système lors du processus chimique, on se sert de la formule suivante :

$$\Delta S^{\circ}_{298,r} = \sum S^{\circ}_{298,\text{produits}} - \sum S^{\circ}_{298,\text{réactifs}}$$

Pour calculer le changement de l'entropie d'une réaction dans les conditions standards ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$) on se sert de l'entropie standard des corps participants.

Problème 1. Déterminer le changement de l'entropie du système au cours de la réaction chimique suivante :



Solution :

On trouve dans le tableau des valeurs thermodynamiques (Guide de chimie) les valeurs d'entropie des corps participants.

$$S^{\circ}_{298,\text{ZnO}} = 43,5 \quad \text{J/mole.K}$$

$$S^{\circ}_{298,\text{C}} = 5,74 \quad \text{J/mole.K}$$

$$S^{\circ}_{298,\text{Zn}} = 41,59 \quad \text{J/mole.K}$$

$$S^{\circ}_{298,\text{CO}_2} = 213,6 \quad \text{J/mole.K}$$

On calcule $S^{\circ}_{298,r}$ du processus :

$$\Delta S^{\circ}_{298,r} = S^{\circ}_{298,\text{CO}_2} + 2 S^{\circ}_{298,\text{Zn}} - (2 \cdot S^{\circ}_{298,\text{ZnO}} + S^{\circ}_{298,\text{C}})$$

$$\Delta S^{\circ}_{298,r} = 213,6 + 2 \cdot 41,59 - 2 \cdot 43,5 - 5,74 = 204,04 \text{ J/K.}$$

3. Calcul du potentiel isobare-isothermique d'une réaction ($\Delta G^\circ_{298,r}$)

(énergie de Gibbs)

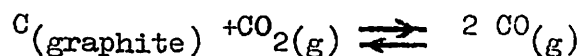
Pour le calcul du changement du potentiel isobare-isothermique du système au cours d'une réaction on peut se servir des deux formules suivantes :

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T \Delta S^\circ_r$$

Pour les conditions standards ($T = 298 \text{ K}$; $P = 1 \text{ atm}$) on utilise les valeurs de l'entropie et de l'enthalpie standards ($\Delta H^\circ_{298,r}$ et $\Delta S^\circ_{298,r}$)

$$\Delta G^\circ_r = \sum \Delta G^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{réactifs}}$$

Problème 2. Déterminer le changement du potentiel isobare-isothermique du système ($T = 298 \text{ K}$) au cours de la réaction chimique suivante (énergie de Gibbs) :



Cette réaction est-elle possible dans les conditions standards? Quel est son caractère? Le changement de l'enthalpie du système au cours de cette réaction est de $\Delta H^\circ_{298,r} = 175 \text{ KJ}$ et le changement de l'entropie du système est de $\Delta S^\circ_{298,r} = 188,5 \text{ J/K}$.

Solution :

$$\Delta G^\circ_{298,r} = \Delta H^\circ_{298,r} - T \Delta S^\circ_{298,r}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\text{Alors, } \Delta G^\circ_{298,r} = 175 \text{ KJ} - 298 \cdot 0,1885 = 119,7 \text{ KJ}$$

$$\Delta G^\circ_{298,r} = 119,7 \text{ KJ}$$

Dans les conditions standards cette réaction est thermodynamiquement impossible.

Pour connaître le caractère d'une réaction il faut connaître les signes des ΔH et ΔS de cette réaction (voir tableau).

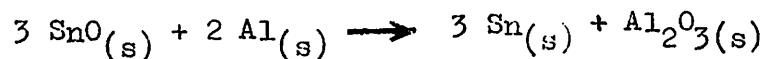
Tableau
Influence des signes de ΔH et ΔS sur le caractère d'une réaction.

Tableau

Signe de ΔH_r	Signe de ΔS_r	Caractère de la réaction
-	+	Réaction irréversible se produisant jusqu'à la fin dans le sens directe.
+	-	Réaction irréversible se produisant jusqu'à la fin dans le sens indirect.
-	-	Réaction réversible favorisée dans le sens direct par les basses températures et dans le sens indirect par les hautes températures.
+	+	Réaction réversible favorisée dans le sens direct par les hautes températures et dans le sens indirect par les basses températures.

Pour la réaction en question les signes de ΔH et de ΔS sont positifs, alors la réaction est réversible. Les hautes températures favorisent cette réaction dans le sens directe. La réaction n'étant pas possible dans les conditions standards sera possible aux hautes températures.

Problème 3. Calculer le changement du potentiel isobare-isothermique du système ($T = 298 \text{ K}$) au cours de la réaction chimique suivante :



Solution :

On trouve dans le tableau des potentiels isobare-isothermiques standards de formation des corps (Guide de chimie générale) :

$$\Delta G^\circ_{298, \text{Al}_2\text{O}_3} = - 1580 \text{ Kj/mole ,}$$

$$\Delta G^\circ_{298, \text{SnO}} = - 256,7 \text{ Kj/mole ,}$$

$$\text{mais } \Delta G^\circ_{298, \text{Sn}} = 0 \text{ et } \Delta G^\circ_{298, \text{Al}} = 0 .$$

$$\text{Alors : } \Delta G^\circ_{298} = \sum \Delta G^\circ_{298, \text{produits}} - \sum \Delta G^\circ_{298, \text{réactifs}}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{298} &= \Delta G^\circ_{298, \text{Al}_2\text{O}_3} - 3 \Delta G^\circ_{298, \text{SnO}} = - 1580 - 3(-256,7) = \\ &= 809,9 \text{ Kj.} \end{aligned}$$

Dans les conditions standards cette réaction est thermodynamiquement possible.

Problème 4. Déterminer à quelle température la réaction : $C(\text{graphite}) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ se trouve à l'état d'équilibre chimique. (On suppose que la variation des valeurs ΔS°_r et ΔH°_r de la température est petite, c'est pourquoi on peut la négliger).

Solution : Pour qu'une réaction soit à l'état d'équilibre chimique son énergie de Gibbs doit être nulle $\Delta G^\circ_{T,r} = 0$.

On trouve dans le guide de chimie les valeurs des enthalpies de formation standards des corps :

$$\Delta H^\circ_{298,CO} = -110,5 \text{ Kj/mole},$$

$$\Delta H^\circ_{298,H_2O(g)} = -241,8 \text{ Kj/mole}.$$

On calcule l'enthalpie de la réaction :

$$\Delta H^\circ_{298,r} = \Delta H^\circ_{298,CO} - \Delta H^\circ_{298,H_2O} = -110,5 - (-241,8) = 131,3 \text{ Kj}.$$

On trouve dans le guide de chimie les valeurs des entropies standards des corps :

$$S^\circ_{298,C} = 5,7 \text{ J/mole.K}$$

$$S^\circ_{298,H_2O(g)} = 188,7 \text{ J/mole.K}$$

$$S^\circ_{298,CO} = 197,4 \text{ J/mole.K}$$

$$S^\circ_{298,H_2} = 130,6 \text{ J/mole.K}.$$

On calcule l'entropie de la réaction :

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{298,r} &= S^\circ_{298,CO} + S^\circ_{298,H_2} - (S^\circ_{298,H_2O} + S^\circ_{298,C}) = \\ &= (130,6 + 197,4) - (188,7 + 5,7) = 133,6 \text{ J/K} = 0,134 \text{ Kj/K}. \end{aligned}$$

Pour que $\Delta G^\circ_{T,r}$ soit égal à 0, il faut que :

$$\Delta H^\circ_{T,r} - T \Delta S^\circ_{T,r} = 0$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ_{T,r}}{\Delta S^\circ_{T,r}}$$

où : $\Delta H^\circ_{T,r}$ et $\Delta S^\circ_{T,r}$ ce sont l'enthalpie et l'entropie de la réaction à la température T. ΔH°_r et ΔS°_r dépendent de la température. Le calcul de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction à la température qui diffère de T = 298 K, sort du cadre de la chimie générale. En tenant compte de la supposition que la variation des valeurs ΔS°_r et ΔH°_r de la température est assez petite, on peut la négliger dans ce calcul approximatif.

$$T = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} = \frac{131,3 \text{ KJ}}{0,134 \text{ KJ/K}} \approx 980 \text{ K}$$

La réaction en question est thermodynamiquement possible aux températures supérieures à 980 K.

4. Application des calculs thermodynamiques

Problème 5. Peut-on utiliser le magnésium pour la préparation de titane d'après la réaction suivante : $\text{TiCl}_4(l) + 2\text{Mg}(s) \rightarrow \text{Ti}(s) + 2\text{MgCl}_2(s)$?

Solution : L'énergie de Gibbs d'un corps caractérise son affinité chimique. Pour comparer l'affinité chimique des corps différents on la rapporte à une unité de liaison.

Plus est négative l'énergie de Gibbs d'un corps rapportée à une unité de liaison d'un élément chimique avec d'autres éléments chimiques plus est grande son affinité chimique vis à vis de ces éléments. On trouve dans le tableau les potentiels isobare-isothermiques de formation des corps :

$$\Delta G^\circ_{298, \text{MgCl}_2} = -141,4 \text{ KJal/mole}$$

$$\Delta G^\circ_{298, \text{TiCl}_4} = -175,8 \text{ KJal/mole.}$$

On calcule l'énergie de Gibbs rapportée à une unité de liaison:

$$\Delta G^\circ_{298, \text{Mg-Cl}} = \frac{-141,4}{2} = -70,7 \text{ KJal/mole}$$

$$G^\circ_{298, \text{Ti-Cl}} = \frac{-175,8}{4} = -43,95 \text{ KJal/mole.}$$

On peut conclure que l'affinité chimique du chlore envers le magnésium est plus grande que celle du chlore envers le titane, alors, la réaction : $\text{TiCl}_4 + \text{Mg} \rightarrow$ Est thermodynamiquement possible dans les conditions standards.

On peut également calculer $G^\circ_{298, r}$ pour faire la même conclusion:

$$\Delta G^\circ_{298, r} = 2 \cdot \Delta G^\circ_{298, \text{MgCl}_2} - \Delta G^\circ_{298, \text{TiCl}_4} =$$

$$= 2 \cdot (-141,4) + 175,8 = -107,4 \text{ Kcal, alors, la réaction}$$

est thermodynamiquement possible ($T = 298 \text{ K}$).

Problème 6. Quel oxyde parmi les oxydes suivants : ZnO ; CdO et HgO est le plus stable ?

Solution :

On trouve dans le tableau $\Delta G^\circ_{298, \text{form.}}$ des corps :

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{ZnO}} = - 75,5 \text{ Kcal/mole},$$

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{CdO}} = - 54,1 \text{ Kcal/mole},$$

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{HgO}} = - 14,0 \text{ Kcal/mole}.$$

Les métaux Zn, Cd, Hg dans leurs oxydes forment le même nombre de liaisons avec l'oxygène, alors on peut comparer les valeurs des potentiels isobare-isothermiques de formation des ces corps pour connaître leur affinité chimique envers l'oxygène. L'affinité chimique de Zn envers l'oxygène est la plus grande, alors le zinc forme avec l'oxygène l'oxyde le plus stable. L'oxyde le moins stable est HgO.

Devoirs à domicile

Questions théoriques

[1], pages 333-352,

[2], pages 154-162.

Problèmes à reviser

[7], page 70, exemple III,

page 74, exemple I.

Problèmes à résoudre

[7], page 71, N°153,

page 77, N°157, 158, 159.

Plan du TD N° 13.

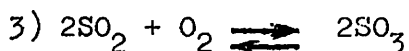
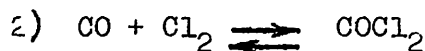
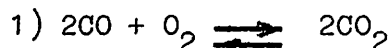
Cinétique chimique. Equilibre chimique

1. Questions théoriques

1. Réactions homogènes et hétérogènes.
2. Energie d'activation. Particules actives. Mécanisme de l'interaction moléculaire.
3. Vitesse de la réaction homogène. Facteurs influants sur la vitesse de la réaction chimique.
4. Vitesse de réaction fonction de la concentration des corps réagissants. Loi d'action des masses. Constante de vitesse de réaction.
5. Vitesse de réaction fonction de la température. Règle de Van't-Hoff.
6. Réactions réversibles. Equilibre chimique dans les systèmes homogènes. Constante d'équilibre.
7. Rapport entre la constante d'équilibre et le changement du potentiel isobare-isothermique du système lors de la réaction chimique.
8. Catalyse homogène. Mécanisme de la catalyse homogène .
9. Réactions en chaine.
10. Vitesse de réaction hétérogène.
11. Equilibre chimique dans les systèmes hétérogènes.
12. Catalyse hétérogène.

2. Problèmes et exercices sur la vitesse d'une réaction .

Exercice 1. Ecrire l'expression mathématique de la vitesse des réactions directes et inverses suivantes :



Exemple de solution : Pour la réaction : $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$.

D'après la loi d'action des masses , on a :

$$v_{\text{directe}} = k_1 \cdot [\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2],$$

où : k_1 - constante de vitesse de la réaction directe.

$[\text{CO}]$ et $[\text{O}_2]$ - concentrations des corps réagissants.

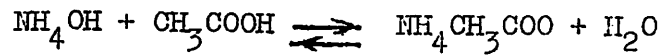
$$v_{\text{inverse}} = k_2 \cdot [\text{CO}_2]^2,$$

où : k_2 - constante de vitesse de la réaction inverse

$[\text{CO}_2]$ - concentration du produit de la réaction.

Problème 1. On mélange 2 l d'une solution de CH_3COOH à la concentration de 0,6 mole/l avec 3 l d'une solution de NH_4OH à la concentration de 1 mole/l. Déterminer la vitesse initiale de cette réaction .

Solution : L'équation de la réaction est la suivante :



D'après la loi d'action des masses, on a :

$$V_{\text{directe}} = k \cdot [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Pour trouver les concentrations des corps réagissants dans le mélange initial, on trouve le volume du mélange :

$$V = V_{\text{NH}_4\text{OH}} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2 \text{ l} + 3 \text{ l} = 5 \text{ l}.$$

On calcule la concentration de CH_3COOH . Dans 2 l de solution de CH_3COOH on a $2 \text{ l} \times 0,6 \text{ mole/l} = 1,2 \text{ moles}$ du corps, alors sa concentration dans le mélange sera égale à :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1,2 \text{ moles}}{5 \text{ l}} = 0,24 \text{ mole/l}.$$

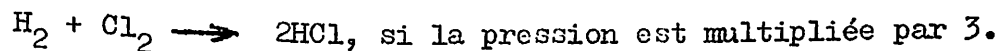
De même la concentration de NH_4OH dans le mélange :

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{3 \text{ l} \times 1 \text{ mole/l}}{5 \text{ l}} = 0,6 \text{ mole/l}.$$

La vitesse initiale de cette réaction est la suivante :

$$V = k \cdot [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] = k \cdot 0,6 \cdot 0,24 = 0,144 \cdot k.$$

Problème 2. Comment sera modifiée la vitesse de la réaction suivante :



Solution : Supposons que les concentrations des réactifs au moment initial sont :

$$\begin{aligned} [\text{H}_2] &= a \\ [\text{Cl}_2] &= b \end{aligned}$$

La vitesse de la réaction directe sera égale à :

$$V = k [\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2] = k \cdot a \cdot b.$$

Quand la pression est multipliée par 3, les concentrations des corps à l'état gazeux subissent la même augmentation d'après la formule de Mendéléev-Clapeyron :

$$PV = nRT$$

Alors, après l'augmentation de la pression les concentrations des corps sont :

$$\begin{aligned} [\text{H}_2]' &= 3a \\ [\text{Cl}_2]' &= 3b \end{aligned}$$

La vitesse de la réaction sera la suivante :

$$v' = k \cdot [H_2]' \cdot [Cl_2]' = k \cdot 3a \cdot 3b = 9 \cdot k \cdot a \cdot b$$

La modification de la vitesse est donc :

$$\frac{v'}{v} = \frac{9 \cdot k \cdot a \cdot b}{k \cdot a \cdot b} = 9 \text{ fois}$$

Il en résulte que la vitesse est multipliée par 9.

Problème 3. De combien de fois augmente la vitesse d'une réaction si la température augmente de 50°C à 90°C et si le coefficient de température (γ) est égal à 2,5.

Solution : D'après la règle de Van't-Hoff, on a :

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = 2,5^{\frac{90-50}{10}} = 2,5^4 = 39,06$$

Pour l'augmentation de la température allant de 50°C à 90°C la vitesse de la réaction en question augmente 39,06 fois.

Problème 4. La constante de vitesse de la réaction de décomposition de HI est égale à $7,96 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ à 280°C et $3,26 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ à 300°C. Déterminer l'énergie d'activation, la constante de vitesse à 310°C et le coefficient de température de la vitesse de la réaction.

Solution : On se sert de l'équation suivante qui provient de l'équation d'Arrhenius.

$$E_{\text{act}} = 2,3 R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \left[\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right]$$

$$\text{où : } k_{T_1} = 7,96 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-1}$$

$$T_1 = 553 \text{ K}$$

$$k_{T_2} = 3,26 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$$

$$T_2 = 573 \text{ K}$$

$$R = 2 \text{ cal/mole.K}$$

$$E_{\text{act}} = 2,3 \cdot 2 \cdot \frac{553 \cdot 573}{20} \cdot \log \frac{3,26 \cdot 10^{-6}}{7,96 \cdot 10^{-7}} = 44190 \text{ cal/mole} = 44,19 \text{ Kcal/mole.}$$

Maintenant, connaissant l'énergie d'activation, on peut calculer la constante de vitesse à 310°C.

$$T_2 = 573 \text{ K}, \quad k_{T_2} = 3,26 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$$

$$T_3 = 583 \text{ K}, \quad k_{T_3} = ?$$

$$E_{\text{act}} = 44190 \text{ cal/mole}$$

$$E_{\text{act}} = 2,3 R \frac{T_2 \cdot T_3}{T_3 - T_2} (\log k_{T_3} - \log k_{T_2})$$

$$\text{d'où : } \frac{E_{\text{act}}(T_3 - T_2)}{2,3 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_3} = \log k_{T_3} - \log k_{T_2}$$

$$\log k_{T_3} = \frac{E_{\text{act}}(T_3 - T_2)}{2,3 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_3} + \log k_{T_2}$$

$$\log k_{T_3} = \frac{44190 \cdot 10}{2,3 \cdot 2 \cdot 573 \cdot 283} + \log 3,26 \cdot 10^{-6} = 0,2876 - 5,4873 = -5,2$$

$$k_{T_3} = 6,31 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$$

On détermine γ d'après la formule suivante :

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma \frac{t_2 - t_1}{10}, \quad \text{ou bien : } \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma \frac{T_2 - T_1}{10}$$

$$\text{d'où : } \log k_{T_2} = \log k_{T_1} + \frac{T_2 - T_1}{10} \log \gamma,$$

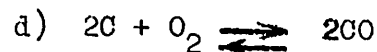
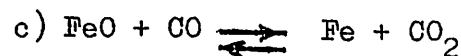
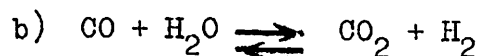
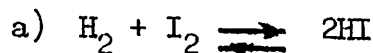
$$\log \gamma = \frac{10(\log k_{T_2} - \log k_{T_1})}{T_2 - T_1} =$$

$$= \frac{10(\log 3,26 \cdot 10^{-6} - \log 7,96 \cdot 10^{-7})}{573 - 553} = \frac{-5,4873 + 6,099}{2} = 0,3058$$

$$\gamma = 2,02$$

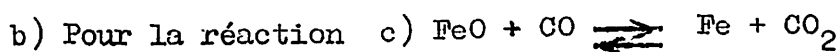
3. Problèmes et exercices sur l'équilibre chimique.

Exercice 2. Ecrire l'expression mathématique de la constante d'équilibre des réactions suivantes (selon la loi de Guldberge et Waage - loi d'action des masses).



Exemple de solution : a) Pour la réaction a) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

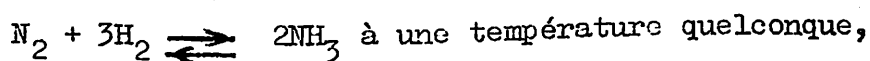
$$K_e = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$



$$K_e = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]},$$

les concentrations des corps solides n'entrent pas dans l'expression mathématique de la constante d'équilibre.

Problème 5. A. l'état d'équilibre du système :



la concentration des corps est :

$$[\text{N}_2] = 0,03 \text{ mole/l,}$$

$$[\text{H}_2] = 0,5 \text{ mole/l,}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,04 \text{ mole/l.}$$

Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

Solution :

$$K_e = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{0,04^2}{0,03 \cdot 0,5^3} = \frac{0,0016}{0,03 \cdot 0,125} = 0,427$$

Problème 6. A l'état d'équilibre du système : $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$,

on a les concentrations suivantes :

$$[\text{H}_2] = 0,25 \text{ mole/l ; } [\text{I}_2] = 0,05 \text{ mole/l ; } [\text{HI}] = 0,9 \text{ mole/l.}$$

Calculer les concentrations initiales des réactifs.

Solution : Pour obtenir la concentration de 0,9 mole/l du produit, il faut dépenser 0,45 mole/l de chaque corps réagissants, parce que :

1 mole de H_2 donne 2 moles de HI

et 1 mole de I_2 donne 2 moles de HI ,

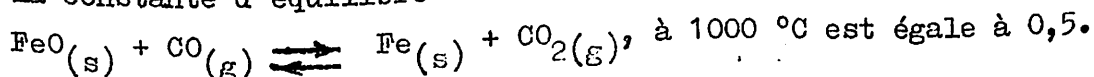
à l'état d'équilibre la concentration de $[\text{H}_2]$ est égale à 0,25 mole/l, alors, sa concentration initiale est :

$$[\text{H}_2]_{\text{initiale}} = 0,25 \text{ mole/l} + 0,45 \text{ mole/l} = 0,7 \text{ mole/l,}$$

de même, la concentration initiale de I_2 est :

$$[\text{I}_2]_{\text{initiale}} = 0,05 \text{ mole/l} + 0,45 \text{ mole/l} = 0,5 \text{ mole/l.}$$

Problème 7. La constante d'équilibre de la réaction :



Les concentrations initiales de CO et CO_2 sont égales à 0,05 mole/l et 0,01 mole/l respectivement. Calculer leurs concentrations à l'état d'équilibre.

Solution : Supposons que lors de la réaction jusqu'à l'établissement de l'équilibre, la concentration de CO diminue à x mole/l.

D'après l'équation de la réaction chimique 1 mole de CO forme 1 mole de CO₂, alors la concentration de CO₂ augmente à x mole/l.

A l'état d'équilibre leurs concentrations sont :

$$[CO] = 0,05 - x$$

$$[CO_2] = 0,01 + x$$

L'expression mathématique de la constante d'équilibre est :

$$K_e = \frac{[CO_2]}{[CO]}, \text{ donc}$$

$$0,5 = \frac{0,01 + x}{0,05 - x}, \text{ d'où}$$

$$x = 0,01$$

Alors, à l'état d'équilibre les concentrations sont :

$$[CO] = 0,05 - x = 0,04 \text{ mole/l}$$

$$[CO_2] = 0,01 + x = 0,02 \text{ mole/l.}$$

Problème 8. Pour la réaction $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ dans les conditions standards, calculer la constante d'équilibre.

Solution : Il existe une relation entre K_e et ΔG°_r

$$\Delta G^\circ_r = - RT \ln K_e = - 2,303 RT \log K_e$$

On calcule d'abord $\Delta G^\circ_{298,r}$

$$\Delta G^\circ_{298,r} = 2 \Delta G^\circ_{298,HI} = 2 \cdot 1,3 \text{ Kj/mole} = 2,6 \text{ Kj.}$$

On calcule K_e

$$\Delta G^\circ_{298,r} = - 2,303 RT \log K_e$$

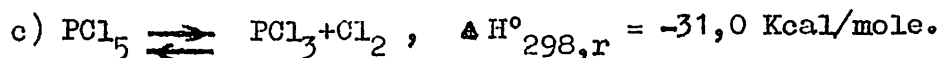
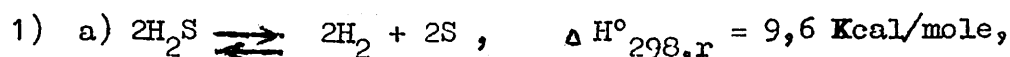
$$\text{où : } R = 8,31 \text{ J/mole.K}$$

$$\log K_e = - \frac{2,6 \cdot 1000}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298} = - 0,456 = \bar{1},53$$

$$\text{d'où : } K_e = 0,35$$

4. Exercices sur le déplacement de l'équilibre (sur principe de Le Chatelier).

Exercice 3. Dans quel sens l'équilibre va-t-il se déplacer pour les réactions réversibles

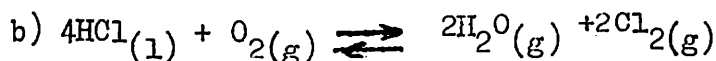
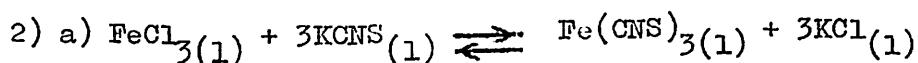
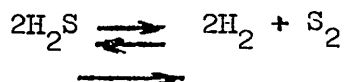


si on augmente la température.

Exemple de solution :

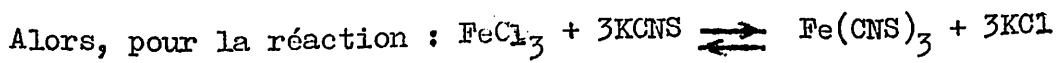
L'augmentation de la température déplace l'équilibre chimique dans le sens de la réaction endothermique.

Alors, pour la réaction : $2\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{S}_2$, qui est endothermique ($\Delta H^\circ_{298,r} > 0$), l'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens directe :

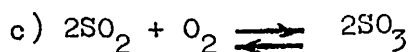
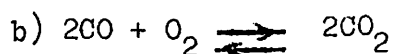
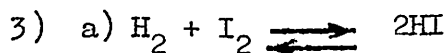


si on augmente la concentration de FeCl_3 pour la réaction a) et la concentration de H_2O pour la réaction b).

Exemple de solution : L'augmentation de la concentration d'un corps participant dans l'équilibre chimique déplace cet équilibre dans le sens de la réaction qui diminue la concentration de ce corps.



l'augmentation de la concentration de FeCl_3 qui est le réactif, déplace l'équilibre chimique dans le sens direct, parce que dans ce cas la concentration de FeCl_3 diminue.



si on augmente la pression.

Exemple de solution : L'augmentation de la pression déplace l'équilibre chimique dans le sens de la diminution du volume du système, c'est-à-dire dans le sens du nombre inférieur des molécules gazeuses (on ne tient compte que des corps gazeux).

Alors, pour la réaction $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$, l'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens inverse ← parce que deux molécules du corps gazeux SO_3 forment 3 molécules des corps gazeux (2 molécules de SO_2 et 1 molécule de O_2).

Devoirs à domicile

Questions théoriques

[1] , pages, 353-374, 449-485

[2] , pages, 163-178.

Problèmes et exercices à reviser

[U] , pages 79-80, exemples I, II ,
pages 87-88, exemples V, VI, VII ,
page 94 , exemples I, II ,
pages 101-102, exemples VIII, IX, X .

Problèmes et exercices à effectuer.

[V] , pages 80-82, N°166 (d,e,f), 168,178,
pages 89-90, N°189, 197, 198 ,
page 103, N°217, 219, 221.

Plan du TD N° 14.

Calculs sur les solutions.

1. Questions théoriques.

1. Notions sur les solutions et sur d'autres systèmes dispersés.
2. Classification des systèmes dispersés.
3. Concentration de la solution (concentration en %, concentration molaire ou molarité, concentration normale ou normalité, concentration molale, fraction molaire, titre).
4. Solubilité. Solubilité des gaz dans les liquides. Loi de Henry. Solubilité des liquides dans les liquides. Solubilité des solides dans les liquides.
5. Lois de Raoult. Pression de vapeur d'une solution. Températures d'ébullition et de cristallisation des solutions diluées.
6. Pression osmotique. Loi de Vant-Hoff.
7. Changement de l'enthalpie et de l'entropie du système au cours de la dissolution. Mécanisme de la dissolution. Nature double des solutions liquides.

2. Calculs sur les concentrations des solutions.

2.1. Concentration en %.

La formule qui exprime la concentration de la solution en % est la suivante:

$$C \% = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \cdot 100 \%$$

où : C % - concentration en %

$m_{\text{soluté}}$ - masse du soluté

m_{solution} - masse de la solution

$m_{\text{solution}} = m_{\text{soluté}} + m_{\text{solvant}}$.

Problème 1. Calculer la concentration en % de la solution obtenue par la dissolution de 80g de sucre dans 160g d'eau.

Solution : $m_{\text{solution}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{soluté}} = 80\text{g} + 160\text{g} = 240\text{g}$

$$C \% = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \cdot 100 \% = \frac{80\text{g}}{240\text{g}} \cdot 100 \% = 33,3 \%$$

Problème 2. Calculer les masses de sucre et d'eau nécessaires pour préparer 250g de solution à 2,5 %.

Solution : $m_{\text{soluté}} = \frac{m_{\text{solution}} \cdot C \%}{100\%} = \frac{250\text{g} \cdot 2,5\%}{100\%} = 6,25\text{g}$ de sucre.

$$m_{\text{solution}} = m_{\text{soluté}} + m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ d'où :}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{solution}} - m_{\text{soluté}} = 250\text{g} - 6,25\text{g} = 243,75\text{g d'eau}$$

Problème 3. On a mélange 300g de solution d'acide chlorhydrique à 10% et 400g de solution du même corps à 20%. Calculer la concentration de la solution obtenue.

Solution : On calcule la masse de soluté dans la première solution

$$m_{\text{soluté}} = \frac{m_{\text{solution}} \cdot C\%}{100\%} = \frac{300\text{g} \cdot 10\%}{100\%} = 30\text{g}$$

On calcule la masse de soluté dans la seconde solution

$$m'_{\text{soluté}} = \frac{m'_{\text{solution}} \cdot C'\%}{100\%} = \frac{400\text{g} \cdot 20\%}{100\%} = 80\text{g}$$

$$m_{\text{soluté}} \text{ totale} = 80\text{g} + 30\text{g} = 110\text{g}$$

$$m_{\text{solution}} \text{ totale} = 300\text{g} + 400\text{g} = 700\text{g}$$

On calcule la concentration de la solution obtenue.

$$C\% = \frac{m_{\text{soluté}} \text{ totale}}{m_{\text{solution}} \text{ totale}} \cdot 100\% = \frac{110\text{g} \cdot 100\%}{700\text{g}} = 15,7\%$$

On peut résoudre le problème semblable à celui résolu :

On mélange une masse déterminée d'une solution à % quelconque avec une masse déterminée d'eau.

2.2. Concentration molaire (molarité)

La formule qui exprime la concentration molaire est la suivante :

$$M = \frac{m_{\text{soluté}} \cdot 1000}{\text{MG}_{\text{soluté}} \cdot V}$$

où : M - molarité

$m_{\text{soluté}}$ - masse du soluté

$\text{MG}_{\text{soluté}}$ - molécule-gramme du soluté

V - volume de la solution en ml.

Problème 4. Quelle masse de H_2SO_4 faut-il pour la préparation de 2 l de solution à 2 M ?

Solution : $MG_{H_2SO_4} = 98g$

$$m_{\text{soluté}} = \frac{M \cdot MG_{\text{soluté}} \cdot V}{1000} = \frac{2 \cdot 98g \cdot 2000ml}{1000ml} = 392g \text{ de } H_2SO_4$$

Problème 5. 250 ml d'une solution contiennent 7g de potasse.

Quelle est la molarité de cette solution ?

Solution : $MG_{KOH} = 56g$

$$M = \frac{m_{\text{soluté}} \cdot 1000}{MG_{\text{soluté}} \cdot V} = \frac{7g \cdot 1000 \text{ ml}}{56g \cdot 250 \text{ ml}} = 0,5 \text{ M}$$

La solution est à 0,5 M.

2.3. Concentration normale (normalité) .

La formule qui exprime la concentration normale est la suivante :

$$N = \frac{m_{\text{soluté}} \cdot 1000 \text{ ml}}{EG_{\text{soluté}} \cdot V}$$

où : N - normalité

$m_{\text{soluté}}$ - masse de soluté

$EG_{\text{soluté}}$ - équivalent-gramme de soluté.

V - volume de solution en ml

Problème 6. Quelle masse de H_3PO_4 faut il pour la préparation de 2 litres de solution à 0,1 N ?

Solution : $EG_{H_3PO_4} = \frac{MG_{H_3PO_4}}{3} = \frac{98g}{3} = 32,7g$

$$m_{\text{soluté}} = \frac{N \cdot EG_{\text{soluté}} \cdot V}{1000} = \frac{0,1 \cdot 32,7g \cdot 2000ml}{1000ml} = 6,54g \text{ de } H_3PO_4$$

2.4. Transformation d'une concentration à une autre.

Pour la concentration en %, on a :

$$m_{\text{soluté}} = \frac{C\% \cdot m_{\text{solution}}}{100 \%} = \frac{C\% \cdot V_{\text{solution}} \cdot \rho}{100 \%}$$

où : ρ - masse volumique de la solution .

Pour la concentration molaire , on a :

$$m_{\text{soluté}} = \frac{M \cdot MG_{\text{soluté}} \cdot V'_{\text{solution}}}{1000 \text{ ml}}$$

Pour la concentration normale, on a :

$$m_{\text{soluté}} = \frac{N.EG_{\text{soluté}} \cdot V''_{\text{solution}}}{1000 \text{ ml}}$$

Si la masse de soluté d'une solution reste constante, alors, on a la formule suivante qui peut être appliquée pour les calculs quand il s'agit de préparer des solutions diluées à partir des solutions concentrées

$$\frac{C\% \cdot V_{\text{solution}} \cdot \rho}{100 \%} = \frac{M.MG_{\text{soluté}} \cdot V'_{\text{solution}}}{1000 \text{ ml}} = \frac{N.EG_{\text{soluté}} \cdot V''_{\text{solution}}}{1000 \text{ ml}}$$

Si le volume est constant, c'est le cas d'une même solution, alors la formule sert à la transformation d'une concentration en une autre.

$$V = V' = V''$$

$$\frac{C\% \cdot \rho}{100 \%} = \frac{M.MG_{\text{soluté}}}{1000} = \frac{N.EG_{\text{soluté}}}{1000}$$

Problème 7. Calculer la normalité et la molarité d'une solution d'acide chlorhydrique à 36,5 % ($\rho = 1,18 \text{ g/ml}$).

Solution : On se sert des formules suivantes :

$$\frac{M.MG_{\text{soluté}}}{1000} = \frac{C \% \cdot \rho}{100 \%}$$

$$M = \frac{C \% \cdot \rho \cdot 10}{MG_{\text{soluté}}}$$

$$MG_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g}$$

$$M = \frac{10 \cdot 36,5 \text{ g} \cdot 1,18 \text{ g/cm}^3}{36,5 \text{ g}} = 11,8 \text{ M}$$

$$\frac{N.EG_{\text{soluté}}}{1000} = \frac{C \% \cdot \rho}{100 \%}$$

$$N = \frac{C \% \cdot \rho \cdot 10}{EG_{\text{soluté}}}$$

$$EG_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g}$$

$$N = \frac{36,5 \cdot 1,18 \cdot 10}{36,5} = 11,8 \text{ N}$$

Problème 8. Combien de ml d'une solution d'acide sulfurique à 98%
($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$) faut-il pour préparer 300ml d'une solution à 3 N
de cet acide ?

Solution : On se sert de la formule suivante :

$$\frac{C\% \cdot V_{\text{solution}} \cdot \rho}{100 \%} = \frac{N \cdot \text{EG}_{\text{soluté}} \cdot V'_{\text{solution}}}{1000}$$

$$\text{EG}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 49 \text{ g}$$

$$V_{\text{solution}} = \frac{N \cdot \text{EG}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V'_{\text{solution}}}{10 \cdot C\% \cdot \rho} =$$

$$= \frac{3 \cdot 49 \text{ g} \cdot 300 \text{ ml}}{10 \cdot 98 \cdot 1,84 \text{ g/ml}} = 24,46 \text{ ml de l'acide sulfurique concentré.}$$

3. Calculs sur la solubilité.

La formule qui exprime la solubilité est la suivante :

$$s = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} \cdot 100 \text{ g/100g du solvant}$$

Problème 9. Pour préparer une solution saturée de KCl à 40°C on a pris 20g de KCl et 50g d'eau. Calculer la solubilité de KCl à cette température.

Solution : On applique la formule suivante :

$$s = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} \cdot 100 = \frac{20}{50} \cdot 100 = 40 \text{ g/100g}$$

du solvant à la température de 40°C

Problème 10. On a dissout par chauffage 219g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans 300g d'eau.
Calculer la masse des cristaux de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ obtenus par le refroidissement de cette solution jusqu'à 20°C.

Solution : D'après le guide, la solubilité de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à 20°C est égale à
13,1 g/100g d'eau.

Ainsi, 300g d'eau peuvent renfermer:

$$13,1 \text{ g} \times 3 = 39,3 \text{ g de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ à } 20^\circ\text{C.}$$

Il en résulte que la masse des cristaux obtenus par le refroidissement est égale à

$$219 \text{ g} - 39,3 \text{ g} = 179,7 \text{ g de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7.$$

4. Calculs sur les lois de Raoult.

4.1. Pression de vapeur d'une solution diluée

La formule principale pour les calculs de la pression de vapeur d'une solution diluée est la suivante : (I loi de Raoult)

$$P = P_1^{\circ} \cdot X_2$$

où : P_1° - pression de vapeur du solvant pur

X_2 - fraction molaire du corps dissout

ΔP - diminution de la pression de vapeur du solvant

$\Delta P = P_1^{\circ} - P_1$, si le corps dissout est non volatil

où : P_1 - la pression du solvant au dessus de la solution

Ainsi donc,

$$P_1^{\circ} - P_1 = P_1^{\circ} \cdot X_2$$

$$P_1 = P_1^{\circ} (1 - X_2)$$

Problème 11. Calculer la pression de vapeur d'une solution contenant 45g de glucose ($C_6H_{12}O_6$) dans 720g d'eau à 25°C.

Solution : On trouve dans le guide de chimie la pression de vapeur saturée d'eau à 25°C

$$P_1^{\circ} = 23,71 \text{ mm de Hg.}$$

On calcule la fraction molaire du corps dissous

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

où : n_1 - nombre de moles du solvant

n_2 - nombre de moles du soluté

$$n_1 = \frac{m}{MG_{H_2O}} = \frac{720g}{18g} = 40 \text{ moles}$$

$$n_2 = \frac{m}{MG_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{45g}{180g} = 0,25 \text{ moles}$$

$$X_2 = \frac{0,25}{0,25+40} = 0,0062$$

On calcule la pression de vapeur de cette solution diluée

$$P_1 = P_1^{\circ} (1 - X_2) = 23,71 (1 - 0,0062) = 23,56 \text{ mm de Hg}$$

4.2. Abaissement du point de congélation d'une solution.

La formule qui exprime l'abaissement du point de congélation d'une solution est la suivante :

$$\Delta T = K_c \cdot L = K_c \frac{1000 \cdot m_{\text{soluté}}}{\text{MG}_{\text{soluté}} \cdot m_{\text{solvant}}}$$

où : ΔT - abaissement du point de congélation par rapport au solvant pur.

K_c - constante cryoscopique - caractéristique du solvant (voir tableau 44, Guide de chimie, INH)

L - molalité de la solution.

La formule citée ci-dessus permet de calculer le point de congélation d'une solution d'après sa concentration ou la masse moléculaire du soluté à partir du point de congélation d'une solution et de sa concentration.

Problème 12. Calculer la température de congélation d'une solution aqueuse de diéthylèneglycole ($\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) à 3 % si la constante cryoscopique de l'eau est $K_c, \text{H}_2\text{O} = 1,853$

Solution : On calcule d'abord la concentration molale de la solution à partir de la concentration en % (voir Guide de Chimie, INH, 1979, page 54)

$$L = \frac{1000 \cdot C \%}{(100 - C\%) \text{MG}_{\text{soluté}}} = \frac{1000 \cdot 3}{(100 - 3) \cdot 62} = 0,5$$

On calcule l'abaissement du point de congélation de la solution en question.

$$\Delta T = K_c, \text{H}_2\text{O} \cdot L = 1,853 \cdot 0,5 = 0,92 \text{ } ^\circ\text{C}$$

On calcule la température de congélation de cette solution

$$T_f = T_{f, \text{H}_2\text{O}} - \Delta T = 0^\circ\text{C} - 0,92 \text{ } ^\circ\text{C} = - 0,92^\circ\text{C}$$

4.3. élévation du point d'ébullition d'une solution.

La formule qui exprime l'élévation du point d'ébullition d'une solution est la suivante:

$$\Delta T = K_{\text{éb}} \cdot L = K_{\text{éb}} \frac{1000 \cdot m_{\text{soluté}}}{\text{MG}_{\text{soluté}} \cdot m_{\text{solvant}}}$$

où : ΔT - élévation du point d'ébullition par rapport au solvant pur.

$K_{\text{éb}}$ - constante ébullioscopique - caractéristique du solvant (voir tableau 44, Guide de chimie, INH)

L - molalité de la solution.

La formule citée ci-dessus permet de calculer le point d'ébullition d'une solution diluée d'après sa concentration ou la masse moléculaire du soluté à partir du point d'ébullition de la solution de sa concentration.

Problème 13. Calculer la température d'ébullition d'une solution aqueuse de glucose ($C_6H_{12}O_6$) à 0,1 M.

Solution : On trouve dans le Guide de chimie la constante ébullioscopique de l'eau (tableau 44)

$$K_{\text{éb},H_2O} = 0,516$$

On calcule d'abord la concentration molale de cette solution connaissant sa concentration molaire (voire Guide de chimie, INH, 1979, page 53)

$$L = \frac{1000 M}{1000 \rho - M \cdot MG_{\text{soluté}}} = \frac{1000 \cdot 0,1}{1000 - 0,1 \cdot 180} = 0,102$$

On adopte $\rho \approx 1 \text{ g/ml}$

On calcule l'élévation du point d'ébullition de la solution de la question.

$$\Delta T = K_{\text{éb},H_2O} \cdot L = 0,516 \cdot 0,102 = 0,053 \text{ } ^\circ\text{C}$$

On calcule la température d'ébullition de cette solution.

$$T_{\text{é}} = T_{\text{é},H_2O} + \Delta T = 100 \text{ } ^\circ\text{C} + 0,053 \text{ } ^\circ\text{C} = 100,053 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Devoirs à domicile

Questions théoriques

[1], pages 251 - 270.

[2], pages 179 - 193.

Problèmes à reviser

[7], pages 113 - 114, exemples I, II, III, IV, V, VI, VII,

page 117, exemples IX, X,

page 120, exemples XIV, XV,

pages 122-124, exemples XVI, XVII, XVIII, XIX.

Problèmes à effectuer

[7], pages 115-116, N 242, 246, 258,

page 119, N 269,

page 121, N 278,

page 123, N 284,

page 125, N 289.

Plan du TD N° 15.

Calculs sur les équations des réactions chimiques dans les solutions.

Nous savons déjà que pour la réaction :



l'équation suivante est valable :

$$n_{EG,I} = n_{EG,F} = n_{EG,G} ,$$

où : n_{EG} - nombre d'équivalent-grammes de tous les corps participants à la réactions (I,F,G).

Si les corps participants sont sous forme de solutions et si leurs concentrations sont exprimées :

a) pour le corps I - en % ;

b) pour le corps F - en molarité ;

c) et pour le corps G - en normalité, alors les masses et les nombres d'équivalent-grammes qui se trouvent dans les volumes déterminés des ces solutions sont les suivants :

$$m_I = \frac{\% \cdot V' \text{ solution} \cdot \rho}{100\%} ; n_{EG,I} = \frac{\% \cdot V' \text{ solution} \cdot \rho}{100\% \cdot EG_I}$$

où : $n_{EG,I}$ - nombre d'équivalent-grammes du corps I dans un volume déterminé (V') de solution dont la concentration est exprimée en %.

$$m_F = \frac{M.MG_F \cdot V'' \text{ solution}}{1000} ; n_{EG,F} = \frac{M.MG_F \cdot V'' \text{ solution}}{1000 \cdot EG_F}$$

où : $n_{EG,F}$ - nombre d'équivalent-grammes du corps F dans un volume déterminé (V'') de solution dont la concentration est exprimée en molarité.

$$m_G = \frac{N.EG_G \cdot V''' \text{ solution}}{1000} ; n_{EG,G} = \frac{N \cdot V''' \text{ solution}}{1000}$$

où : $n_{EG,G}$ - nombre d'équivalent-grammes du corps G dans un volume déterminé (V''') de solution dont la concentration est exprimée en normalité.

Car les nombres d'équivalent-grammes des corps participants dans la réaction sont les mêmes, on peut écrire :

$$n_{EG} = \frac{\% \cdot V' \text{ solution} \cdot \rho}{100\% \cdot EG_I} = \frac{M.MG_F \cdot V'' \text{ solution}}{1000 \cdot EG_F} = \frac{N \cdot V''' \text{ solution}}{1000}$$

Si les concentrations des corps participants dans la réaction sont exprimées en normalité, alors, on a le rapport suivant :

$$N \cdot V \text{ solution} = N' \cdot V' \text{ solution}$$

Problème 1. Quel volume en ml d'une solution de soude à 0,2 N sera-t-il nécessaire pour la réaction avec 2,708g de chlorure ferrique ?

Solution : L'équation chimique de cette réaction :

$3\text{NaOH} + \text{FeCl}_3 = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$ n'est pas nécessaire pour la résolution de ce problème d'après la méthode proposée.

On trouve d'abord le nombre d'équivalent-grammes du FeCl_3 :

$$n_{\text{EG}, \text{FeCl}_3} = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{\text{EG}_{\text{FeCl}_3}}$$

$$\text{EG}_{\text{FeCl}_3} = \frac{\text{MG}_{\text{FeCl}_3}}{3} = \frac{162,5\text{g}}{3} = 54,1\text{g}.$$

Donc, $n_{\text{EG}, \text{FeCl}_3} = \frac{2,708\text{g}}{54,1\text{g}} = 0,05 \text{ EG}$

$n_{\text{EG}, \text{FeCl}_3} = n_{\text{EG}, \text{NaOH}}$, mais NaOH est dans la solution, donc :

$$n_{\text{EG}, \text{FeCl}_3} = \frac{N \cdot V_{\text{NaOH}}}{1000} \text{ , d'où :}$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot n_{\text{EG}, \text{FeCl}_3}}{N} = \frac{1000 \cdot 0,05}{0,2} = 250 \text{ ml}$$

Problème 2. Pour neutraliser 20 ml d'une solution d'acide sulfurique à 2 M on a besoin de 8 ml d'une solution de soude. Quelle est la normalité de la solution de soude ?

Solution : Pour résoudre ce problème on utilise la formule suivante :

$$\frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{MG}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{EG}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1000}$$

$$\text{d'où : } N_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{MG}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{EG}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{NaOH}}}$$

$$\text{MG}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98\text{g} \text{ ; } \text{EG}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 49\text{g}$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{2 \cdot 98 \cdot 20}{49 \cdot 8} = 10 \text{ N}$$

Problème 3. Quel volume d'acide sulfurique à 80% ($\rho = 1,72 \text{ g/ml}$) faut-il prendre pour précipiter BaSO_4 dans de 200 ml de la solution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ à 1,5 M.

Solution : On utilise la formule suivante :

$$\frac{C\% \cdot V_{H_2SO_4} \cdot \rho}{100 \cdot EG_{H_2SO_4}} = \frac{M_{Ba(OH)_2} \cdot MG_{Ba(OH)_2} \cdot V_{Ba(OH)_2}}{1000 \cdot EG_{Ba(OH)_2}}, \text{ d'où :}$$

$$V_{H_2SO_4} = \frac{M_{Ba(OH)_2} \cdot MG_{Ba(OH)_2} \cdot V_{Ba(OH)_2} \cdot EG_{H_2SO_4}}{10 \cdot EG_{Ba(OH)_2} \cdot C\%_{H_2SO_4} \cdot \rho_{H_2SO_4}}$$

$$EG_{H_2SO_4} = 49g$$

$$MG_{Ba(OH)_2} = 171g ; \quad EG_{Ba(OH)_2} = 85,5g$$

$$\frac{MG_{Ba(OH)_2}}{EG_{Ba(OH)_2}} = 2, \text{ donc :}$$

$$V_{H_2SO_4} = \frac{1,5 \cdot 2 \cdot 200 \cdot 49}{10 \cdot 80 \cdot 1,72} = 21,37 \text{ ml}$$

Problème 4., Quel volume d'un alcali à 0,2 N sera nécessaire pour précipiter sous forme d'Al(OH)₃ tout l'aluminium contenu dans 200 ml de une solution d'AlCl₃ à 0,6 N ?

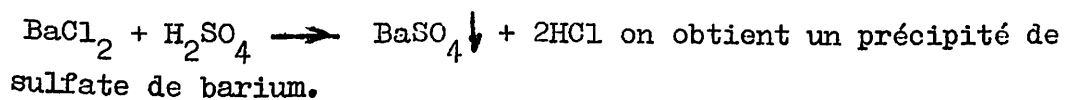
Solution : La formule pour le calcul est la suivante :

$$N_{\text{alcali}} \cdot V_{\text{alcali}} = V_{AlCl_3} \cdot N_{AlCl_3} \text{ d'où :}$$

$$V_{\text{alcali}} = \frac{V_{AlCl_3} \cdot N_{AlCl_3}}{N_{\text{alcali}}} = \frac{200 \cdot 0,6}{0,2} = 600 \text{ ml}$$

Problème 5. On fait réagir 300 ml d'une solution à 0,5 M de chlorure de barium sur 100 ml de l'acide sulfurique à 6% (ρ = 1,04 g/ml). quelle est la masse du précipité obtenu ?

Solution : D'après l'équation de cette réaction :



On détermine d'abord le corps qui est en excès :

$$n_{EG, BaCl_2} = \frac{M_{BaCl_2} \cdot MG_{BaCl_2} \cdot V_{BaCl_2}}{1000 \cdot EG_{BaCl_2}} = \frac{0,5 \cdot 2 \cdot 300}{1000} = 0,3 \text{ EG}$$

$$n_{EG, H_2SO_4} = \frac{C\% \cdot V_{H_2SO_4} \cdot \rho}{100 \cdot EG_{H_2SO_4}} = \frac{6 \cdot 100 \cdot 1,04}{100 \cdot 49} = 0,128 \text{ EG}$$

Donc : $n_{EG, BaCl_2} > n_{EG, H_2SO_4}$, le chlorure de barium est en excès.
 On fait le calcul d'après le corps qui est en défaut ; c'est-à-dire, d'après l'acide sulfurique :

$$n_{EG, H_2SO_4} = \frac{C\% \cdot V_{H_2SO_4} \cdot \rho}{100 \cdot EG_{H_2SO_4}} = n_{EG, BaSO_4}$$

$$n_{EG, BaSO_4} = \frac{m}{EG_{BaSO_4}}, \text{ donc :}$$

$$\frac{C\% \cdot V_{H_2SO_4} \cdot \rho}{100 \cdot EG_{H_2SO_4}} = \frac{m_{BaSO_4}}{EG_{BaSO_4}}, \text{ d'où :}$$

$$m_{BaSO_4} = \frac{C\% \cdot V_{H_2SO_4} \cdot \rho \cdot EG_{BaSO_4}}{100 \cdot EG_{H_2SO_4}} = \frac{6.100.1,04.116,5}{100 \cdot 49} = 14,9g$$

La solution peut-être simplifiée. Quand on a trouvé le nombre d'équivalent-grammes du corps qui est en défaut (H_2SO_4) $n_{EG, H_2SO_4} = 0,128EG$

On fait le calcul suivant :

$$n_{EG, H_2SO_4} = n_{EG, BaSO_4} = \frac{m_{BaSO_4}}{EG_{BaSO_4}},$$

$$\text{donc ; } m_{BaSO_4} = n_{EG, H_2SO_4} \cdot EG_{BaSO_4} = 0,128.116,5 = 14,9g$$

Devoirs à domicile

Questions théoriques sont les mêmes que dans le TD précédent.

Problème à reviser

[7], page 115, exemple VIII.

Problèmes à effectuer

[7], page 116, N 260, 262, 263, 265.

Plan du TD N° 16.

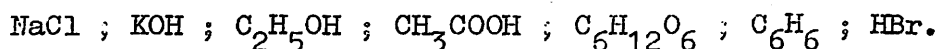
Dissociation électrolytique

1. Questions théoriques

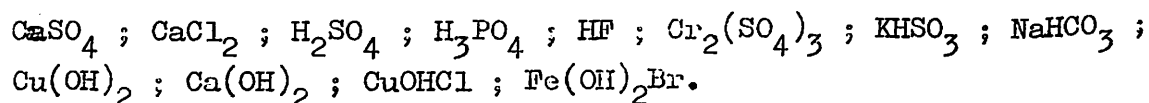
1. Notions sur la dissociation en général et sur la dissociation électrolytique en particulier.
2. Mécanisme de la dissociation électrolytique. Rôle du solvant dans la dissociation électrolytique.
3. Degré de dissociation. Electrolytes forts, faibles et moyens.
4. Constante de dissociation. Solutions des électrolytes faibles.
5. Dissociation par étapes des électrolytes faibles.
6. Solutions des électrolytes forts. Concentration active. Activité.
7. Théories des acides et des bases. Ampholytes.
8. Réactions d'échange ionique. Déplacement d'équilibre des réactions d'échange ionique.

2. Problèmes et exercices sur la dissociation électrolytique

Exercice 1. Indiquer les électrolytes parmi les corps suivants :

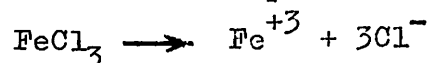


Exercice 2. Ecrire les équations de la dissociation électrolytique des corps suivants :

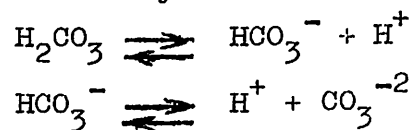


Pour écrire les équations de la dissociation électrolytique on applique les règles suivantes :

- a) pour les électrolytes forts on met une seule flèche → qui indique une dissociation fortement déplacée vers les ions :

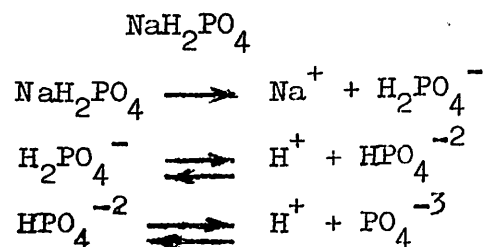


- b) pour les électrolytes faibles on met deux flèches dans les sens opposés ⇌ qui indiquent un équilibre chimique. On écrit la dissociation des électrolytes faibles par étapes :



Les électrolytes moyens se comportent comme des électrolytes faibles.

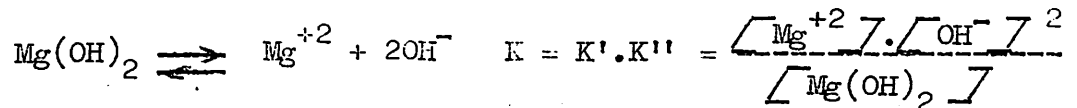
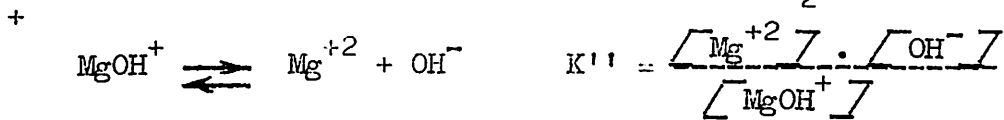
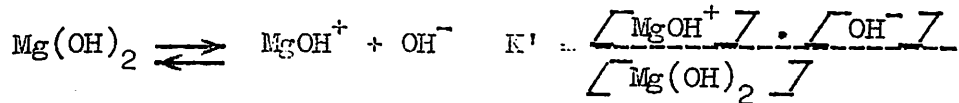
Exemple :



Remarque importante : Il faut attirer attention des étudiants sur la dissociation des sels basiques et acides, car cette dissociation se rencontre souvent dans l'hydrolyse.

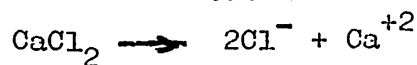
Exercice 3. Ecrire l'expression mathématique des constantes de dissociation des corps suivants : H_3PO_4 ; $Mg(OH)_2$; $Fe(OH)_3$; HCN ; H_2S ; NH_4OH .

Exemple de solution : $Mg(OH)_2$



Problème 1. Quelle est la concentration des ions Cl^- et Ca^{+2} dans une solution de $CaCl_2$ à 0,1 M, si le degré de dissociation apparent de $CaCl_2$ est de 65 %.

Solution : $\alpha = \frac{C_{\text{des molécules dissociées}}}{C_{\text{totale}}}$



$$C_{\text{des molécules dissociées}} = C_{\text{totale}} \cdot \alpha = 0,1 \cdot 0,65 = 0,065 \text{ mole/l}$$

1 molécule de $CaCl_2$ donne naissance à 1 ion de Ca^{+2} et à 2 ions de Cl^- , donc :

$$[Ca^{+2}] = 0,065 \frac{\text{ion-g}}{l}$$

$$[Cl^-] = 0,065 \cdot 2 = 0,13 \frac{\text{ion-g}}{l}$$

Problème 2. Calculer la concentration d'une solution de $Ca(NO_3)_2$ sachant que le degré de dissociation du sel est égal à 60 % et que la concentration des ions NO_3^- est de 0,16 $\frac{\text{ion-g}}{l}$

Solution : $[NO_3^-] = 0,16 \frac{\text{ion-g}}{l}$ donc, la concentration des molécules de $Ca(NO_3)_2$ dissociées est :

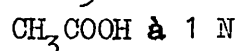
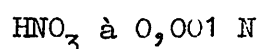
$$[Ca(NO_3)_2]_{\text{dissociées}} = 0,16 : 2 = 0,08 \frac{\text{mole}}{l}, \text{ car 1 molécule de } Ca(NO_3)_2 \text{ donne naissance à 2 ions de } NO_3^-$$

$$\alpha = \frac{[Ca(NO_3)_2]_{\text{dissociées}}}{[Ca(NO_3)_2]_{\text{totale}}}, \text{ d'où :}$$

$$[Ca(NO_3)_2]_{\text{totale}} = \frac{[Ca(NO_3)_2]_{\text{dissociées}}}{\alpha} = \frac{0,08}{0,60} = 0,133 \frac{\text{mole}}{l}$$

Donc, la solution de $Ca(NO_3)_2$ est à 0,133 M.

Problème 3. Dans quelle solution la concentration des ions d'hydrogène est la plus forte :



Solution : Pour un électrolyte fort, on calcule la concentration des ions d'après le degré de dissociation. On trouve dans le guide α pour HNO_3 à 0,001 N ; $\alpha = 0,95$.

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot [\text{HNO}_3] = 0,95 \cdot 0,001 = 0,00095 \text{ ion-g/l}$$

Pour un électrolyte faible, on calcule la concentration des ions d'après la constante de dissociation. On trouve dans le guide la constante de dissociation $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} ; \quad [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

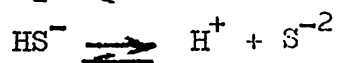
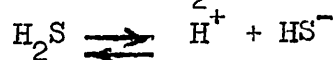
$$\text{donc: } K = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} ; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4,18 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g/l.}$$

Donc, dans la solution donnée de CH_3COOH la concentration de H^+ est plus forte que celle dans la solution donnée de HNO_3 .

Problème 4. Calculer la concentration d' H^+ dans une solution d'acide sulfhydrique à 0,4 M.

Solution : La dissociation de H_2S se produit par étapes



La concentration de H^+ obtenue à partir de la première étape est beaucoup plus forte que celle obtenue d'après la seconde, c'est pourquoi on calcule la concentration des ions H^+ d'après K'

$$K' = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

On trouve dans le guide $K'_{\text{H}_2\text{S}} = 8,7 \cdot 10^{-8}$

$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-], \text{ donc :}$$

$$K' = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} = 8,7 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{8,7 \cdot 10^{-8} \cdot 0,4} = 1,87 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l.}$$

Problème 5. Calculer la constante de dissociation de l'acide HCN, sachant que son degré de dissociation est égal à 0,00007 dans une solution à 0,1 M.

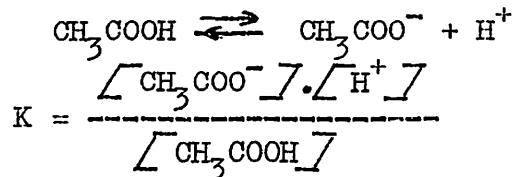
Solution : D'après la formule :

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}, \text{ on a :}$$

$$K = \frac{0,00007^2 \cdot 0,1}{1 - 0,00007} = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

Problème 6. De combien de fois la concentration des ions d'hydrogène diminuera si on ajoute 41g de CH_3COONa dans 1 litre de solution d'acide acétique à 0,1 M.

Solution : La dissociation électrolytique de CH_3COOH est la suivante :



On trouve dans le guide $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$

On trouve d'abord la concentration des ions H^+ dans l'acide initial.

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$$

donc ,
$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]} = \sqrt{0,1 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g/l.}$$

La concentration des ions H^+ dans la solution contenant l'acétate de sodium sera la suivante :

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Quand on dissout l'acétate de sodium la concentration de CH_3COO^- augmente



La concentration de CH_3COONa est :

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{m}{\text{MG} \cdot V(1)} = \frac{41\text{g}}{82\text{g} \cdot 1} = 0,5 \text{ mole/l}$$

Le degré de dissociation de CH_3COONa est :

$$\alpha = 0,8 ,$$

donc :
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COONa}] \cdot \alpha = 0,8 \cdot 0,5 = 0,4 \text{ ion-g/l}$$

La concentration des ions CH_3COO^- dans l'acide initial était $1,31 \cdot 10^{-3}$ ion-g/l. Elle est beaucoup plus faible que la concentration obtenue par la dissolution du sel CH_3COONa , c'est pourquoi on peut la négliger.

$$[\text{H}^+] = \frac{K \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,4} = 4,38 \cdot 10^{-6} \text{ ion-g/l.}$$

La concentration des ions H^+ diminue

$$\frac{1,32 \cdot 10^{-3}}{4,38 \cdot 10^{-6}} = 300 \text{ fois}$$

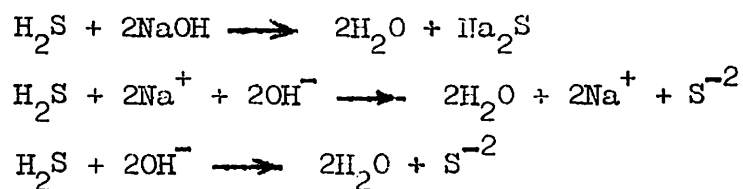
3. Exercices sur les réactions d'échange ionique.

Exercice 4. Ecrire les équations moléculaires et ioniques des réactions suivantes :

- a) $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} \longrightarrow$
- b) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$
- c) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3 \longrightarrow$
- d) $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$
- e) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} \longrightarrow$
- f) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI} \longrightarrow$
- k) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} \longrightarrow$
- l) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{KOH} \longrightarrow$
- m) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \longrightarrow$

Exemple de solution : Pour écrire les équations des réactions d'échange ionique on applique les règles suivantes :

- 1) On écrit l'équation moléculaire d'une réaction donnée.
- 2) On écrit l'équation ionique de cette réaction, pour cela on représente les corps insoluble, volatils, instables, complexes (en général, les électrolytes faibles) sous formes de molécules et les électrolytes forts sous forme d'ions.
- 3) On écrit l'équation ionique réduite, pour cela, on exclue les ions qui ne participent pas à cette réaction. L'équation ionique réduite reflète le vrai processus qui se passe en solution entre les corps.



4. Calcul de l'enthalpie de dissolution d'un électrolyte.

Problème 7. Calculer l'enthalpie de dissolution du corps ionique BaCl_2 si l'enthalpie du réseau cristallin du BaCl_2 est de 468 Kcal/mole et les enthalpies d'hydratation des ions sont :

$$\begin{aligned}\Delta H_{h,\text{Ba}^{+2}} &= - 320,3 \text{ Kcal/ion-g} \\ \Delta H_{h,\text{Cl}^-} &= - 84,1 \text{ Kcal/ion-g}\end{aligned}$$

Solution :

$$\begin{aligned}\Delta H_{h,\text{BaCl}_2} &= \Delta H_{h,\text{Ba}^{+2}} + 2\Delta H_{h,\text{Cl}^-} = \\ &= - 320,3 - 2 \cdot 84,1 = - 488,5 \text{ Kcal/mole} \\ H_{\text{dissol.},\text{BaCl}_2} &= \Delta H_{h,\text{BaCl}_2} + \Delta H_{\text{réseau},\text{BaCl}_2} = \\ &= - 488,5 + 468 = - 20,5 \text{ Kcal/mole.}\end{aligned}$$

5. Devoirs à domicile

Questions théoriques

[1], pages 370-371, 393-408, 424-429,

[2], pages 194-203.

Problèmes et exercices à reviser

[7], pages 130-131, exemples I, II, IV, V, VI,
page 138, exemples XII, XIII, XIV.

Problèmes et exercices à effectuer.

[7], pages 132-134, N° 298, 308, 312, 315,
page 139, N° 327.

Plan du TD N° 17

Hydrolyse des sels. Calculs sur le pH.

1. Questions théoriques.

1. Dissociation électrolytique de l'eau. Produit ionique de l'eau (K_{H_2O}).
2. Exposant d'hydrogène (pH).
3. Notion sur les indicateurs colorés. Mesure du pH.
4. Solutions tampons.
5. Hydrolyse des sels. Degré d'hydrolyse. Constante d'hydrolyse.
6. Hydrolyse des sels formés par :
 - a) un acide fort et une base faible ;
 - b) un acide faible et une base forte ;
 - c) un acide faible et une base faible ;
 - d) un acide fort et une base forte.

2. Calculs sur le pH.

Problème 1. Quel est le pH de la solution dont la concentration en OH^- est :

$$[OH^-] = 10^{-9} \text{ ion-g/l.}$$

Solution : $K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

$$\text{d'où : } [H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \text{ ion-g/l}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-5} = 5$$

$$pH = 5,$$

ou bien on applique la méthode suivante pour résoudre ce problème :

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 10^{-9} = 9$$

$$pOH + pH = 14, \text{ donc :}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 9 = 5.$$

Problème 2. Quelle est la concentration des ions H^+ et des ions OH^- d'une solution dont le $pH = 10,3$

Solution : $pH = -\log [H^+]$, donc :

$\log [H^+] = -pH = -10,3$, on se sert du tableau des logarithmes

$$[H^+] = 5,01 \cdot 10^{-11} \text{ ion-g/l}$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}, \text{ d'où :}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{5,01 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l.}$$

Problème 3. Calculer le pH des solutions suivantes :

- a) HNO_3 à 0,1 M ($\alpha = 0,92$)
 b) KOH à 0,01 M ($\alpha = 0,93$)

Solution :

a)
$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HNO}_3]}$$
 ;

$$[\text{H}^+] = [\text{HNO}_3] \cdot \alpha = 0,1 \cdot 0,92 = 0,092 \text{ ion-g/l.}$$

Ensuite, on calcule la concentration active pour un électrolyte fort

$$a_{\text{H}^+} = \gamma \cdot [\text{H}^+]$$

Dans le guide on trouve le coefficient d'activité de HNO_3 à 0,1 M ;

$$\gamma = 0,79, \text{ donc :}$$

$$a_{\text{H}^+} = 0,79 \cdot 0,092 = 0,07268 \text{ ion-g/l.}$$

Pour calculer le pH, on remplace dans la formule $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ la concentration de H^+ par la concentration active de H^+ (a_{H^+})

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log 0,07268 = 1,14$$

b)
$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{KOH}]}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] \cdot \alpha = 0,01 \cdot 0,93 = 0,0093 \text{ ion-g/l}$$

$$\gamma = 0,90$$

$$a_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] \cdot \gamma = 0,90 \cdot 0,0093 = 0,00837 \text{ ion-g/l}$$

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-} = -\log 0,00837 = 2,077$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,077 = 12,923$$

Problème 4. Calculer le pH d'une solution de HClO à 0,6 M.

Solution : On trouve dans le guide la constante de dissociation :

$$K = 3,2 \cdot 10^{-8}$$

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} ; [\text{H}^+] = [\text{ClO}^-]$$

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HClO}]} ; [\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot [\text{HClO}]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-8} \cdot 0,6} = 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 1,39 \cdot 10^{-4} = 3,857$$

3. Problèmes et exercices sur l'hydrolyse des sels.

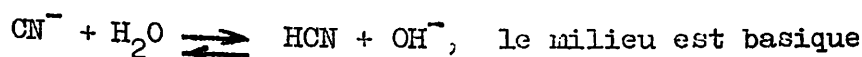
Exercice 1. Ecrire les équations moléculaires et ioniques de l'hydrolyse des sels suivants : NaCH_3COO ; Na_2S ; K_3PO_4 ; NH_4Cl ; CuCl_2 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; Al_2S_3 ; KCl ; Na_2SO_4 . Indiquer la nature du milieu des solutions aqueuses des ces sels.

Exemple de solution : Pour écrire les équations moléculaires et ioniques de l'hydrolyse on applique les mêmes règles que pour une réaction d'échange ionique, en outre :

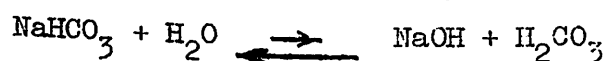
Dans les équations de l'hydrolyse des sels formés par un acide faible et une base forte, ou bien par un acide fort et une base faible on met 2 flèches dans les sens opposés \rightleftharpoons , cela indique que le processus ne se passe pas jusqu'à la fin. Pour les sels formés par un acide fort et une base forte pas de réaction d'hydrolyse, et enfin pour les sels formés par un acide faible et une base faible l'hydrolyse se produit complètement, dans ce cas on met une seule flèche dans le sens direct \rightarrow

a) NaCN - sel formé par l'acide faible et la base forte

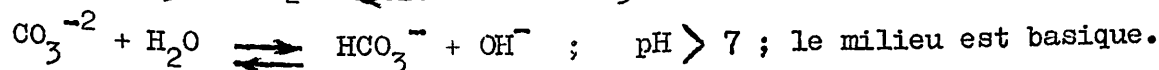
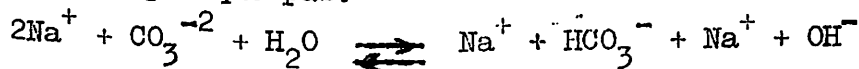


$$\text{pH} > 7$$

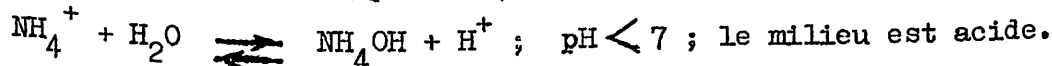
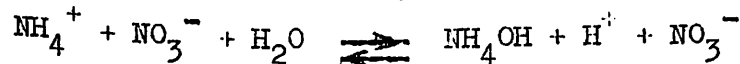
b) Na_2CO_3 - sel formé par un acide faible et une base forte



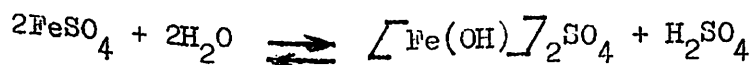
L'équilibre de la seconde étape est fortement déplacée dans le sens inverse, c'est-à-dire que l'hydrolyse d'après la seconde étape ne se produit presque pas.



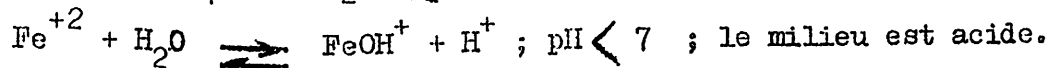
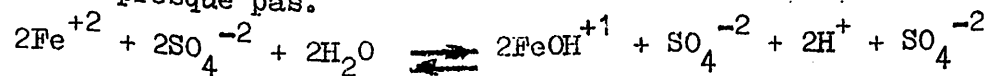
c) NH_4NO_3 - sel formé par un acide fort et une base faible



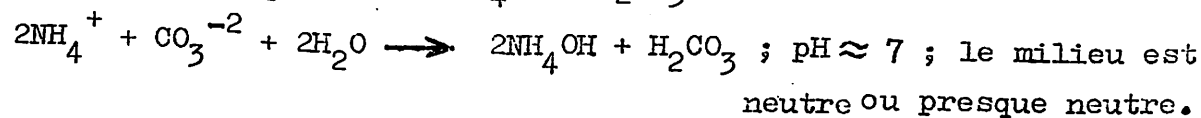
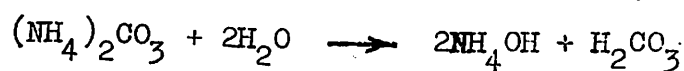
d) FeSO_4 - sel formé par un acide fort et une base faible



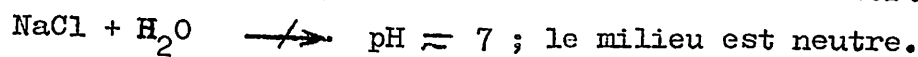
L'équilibre de la seconde étape est fortement déplacée dans le sens inverse, c'est-à-dire que l'hydrolyse d'après la seconde étape ne se produit presque pas.



e) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - sel formé par un acide faible et une base faible



f) NaCl - sel formé par un acide fort et une base forte



Problème 5. Calculer la constante d'hydrolyse et le pH des solutions des corps suivants :

a) NaCH_3COO à 0,2 M.

b) NH_4Cl à 0,05 M.

c) NH_4CN à 1 M.

Solution : a) Pour le sel formé par un acide faible et une base forte, on a :

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{acide}}}$$

On trouve dans le guide $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$

$$K_h = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

$$K_h = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} ; [\text{HA}] = [\text{OH}^-]$$

donc : $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h \cdot [\text{A}^-]}$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_h \cdot [\text{A}^-]}}$$

on suppose que le sel se dissocie complètement

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,2}} = 0,93 \cdot 10^{-9} \text{ ion-g/l}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 9,3 \cdot 10^{-10} = 9,03$$

b) Pour le sel formé par un acide fort et une base faible,

on a :

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{base}}}$$

On trouve dans le guide $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$

$$K_h = \frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5}} = 5,59 \cdot 10^{-10}$$

$$K_h = \frac{[\text{MeOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Me}^+]}; [\text{H}^+] = [\text{MeOH}]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_h \cdot [\text{Me}^+]}$$

On suppose que le sel se dissocie complètement.

$$[H^+] = \sqrt{5,59 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05} = 5,29 \cdot 10^{-6} \text{ ion-g/l}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 5,29 \cdot 10^{-6} = 5,28$$

c) Pour le sel formé par un acide faible et une base faible, on a :

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{acide}} \cdot K_{\text{base}}}$$

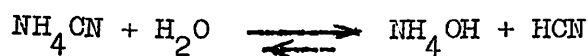
On trouve dans le guide

$$K_{NH_4OH} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{HCN} = 4,7 \cdot 10^{-10}$$

$$K_h = \frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 4,7 \cdot 10^{-10}} = 1,19$$

L'équilibre chimique est déplacé vers les produits. Le milieu sera faiblement basique parce que NH_4OH est plus forte que HCN. Pour calculer le pH il faut d'abord calculer les concentrations à l'état d'équilibre.



$$K_h = \frac{[NH_4OH] \cdot [HCN]}{[NH_4CN]}$$

Au moment initial les concentrations sont les suivantes

NH_4CN	NH_4OH	HCN
1 mole/l	0	0

A l'état d'équilibre :

NH_4CN	NH_4OH	HCN
(1-X)	X	X

donc
$$K_h = \frac{X \cdot X}{(1-X)}$$

$$K_h (1-X) = X^2$$

$$X^2 + 1,19 X - 1,19 = 0$$

$$X = 0,648$$

Donc, à l'état d'équilibre les concentrations sont les suivantes :

$$[NH_4CN] = 1 - 0,648 = 0,352 \text{ mole/l}$$

$$[NH_4OH] = [HCN] = 0,648 \text{ mole/l.}$$

Maintenant, on peut calculer le pH, on se sert pour cela de la constante de dissociation de l'acide ou bien celle de la base

$$K_{HCN} = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}$$

$[\text{CN}^-]$ sera égale à la concentration de NH_4CN en supposant que la dissociation du sel est complète,

donc : $[\text{CN}^-] = 0,352 \text{ ion-g/l.}$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{HCN}} \cdot [\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{4,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,648}{0,352} = 8,65 \cdot 10^{-10} \text{ ion-g/l.}$$

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 9,06$; le milieu est faiblement basique.

4. Devoirs à domicile

Questions théoriques

[1], pages 398-399, 409-423, 431-434 ;

[2], pages 203-208.

Problèmes à réviser

[7], pages 141-142, exemples XV, XVI, XVII, XVIII, pages 144-145, exemples, XIX, XX, XXI.

Problèmes et exercices à effectuer

[7], pages 142-143, N° 332 (b) ; 335 (a,c) ; 336, 339, pages 145-146, N° 341, 343.

Plan du TD N° 18

Produit de solubilité (K_s ou pS)

1. Questions théoriques

1. Produit de solubilité. Définition.
2. Déplacement de l'équilibre de solubilité.
3. Conditions de précipitation des corps peu solubles.

2. Calculs sur le produit de solubilité.

Problème 1. La solubilité de $Mg(OH)_2$ est à $6,4 \cdot 10^{-3}$ g/l.

Calculer son produit de solubilité.

Solution : A partir de la solubilité de $Mg(OH)_2$ exprimée en g/l on calcule sa concentration :

$$\left[Mg(OH)_2 \right] = \frac{S_{Mg(OH)_2} \text{ en g/l}}{MG_{Mg(OH)_2}}, \quad \text{en mole/l.}$$

$$\left[Mg(OH)_2 \right] = \frac{6,4 \cdot 10^{-3}}{58} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l.}$$

On calcule ensuite les concentrations des ions $\left[Mg^{+2} \right] = \left[Mg(OH)_2 \right]$ car 1 molécule de $Mg(OH)_2$ donne naissance à 1 ion Mg^{+2}

$$\left[Mg^{+2} \right] = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l.}$$

$\left[OH^- \right] = 2 \cdot \left[Mg(OH)_2 \right]$ car 1 molécule de $Mg(OH)_2$ donne naissance à 2 ions OH^-

$\left[OH^- \right] = 2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-4} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ ion-g/l. Et enfin, on calcule le produit de solubilité.

$$pS = \left[Mg^{+2} \right] \cdot \left[OH^- \right]^2 = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot (2,2 \cdot 10^{-4})^2 = 5,3 \cdot 10^{-12}.$$

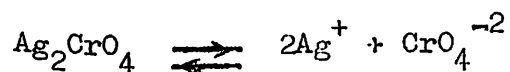
Problème 2. Le produit de solubilité de Ag_2CrO_4 est égal à $9 \cdot 10^{-12}$. Calculer sa solubilité en g/l et la concentration des ions Ag^+ .

Solution :
$$pS = \left[Ag^+ \right]^2 \cdot \left[CrO_4^{-2} \right].$$

Désignons la concentration des ions de CrO_4^{-2} par x

Dans ce cas la concentration des ions Ag^+ sera :

$$\left[Ag^+ \right] = 2x, \text{ car :}$$



$$pS = x (2x)^2 = 4x^3 = 9 \cdot 10^{-12}$$

$$x = \sqrt[3]{2,25 \cdot 10^{-12}} = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l.}$$

$$\left[CrO_4^{-2} \right] = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l.}$$

$$\left[Ag^+ \right] = 2,62 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l.}$$

La solubilité du sel sera égale à :

$$S \text{ (g/l)} = [\text{Ag}_2\text{CrO}_4] \cdot \text{MG}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$$

$$[\text{Ag}_2\text{CrO}_4] = [\text{CrO}_4^{-2}] = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$\text{MG}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 332 \text{ g}$$

$$S = 1,31 \cdot 10^{-4} \cdot 332 = 4,35 \cdot 10^{-2} = 0,0435 \text{ g/l}$$

Problème 3. On mélange un volume de chlorure de calcium à 0,002 M avec le même volume de sulfate de sodium à 0,004 M. La précipitation de CaSO_4 aura-t-elle lieu ? Sinon, quelle doit être la concentration du chlorure de calcium si les volumes des solutions et la concentration du sulfate de sodium restent les mêmes, pour avoir la précipitation de CaSO_4 ?

Solution : Le volume du mélange sera :

$$V_t = V' + V'' = 2V, \text{ car } V' = V''$$

Les concentrations des sels sont les suivantes :

$$[\text{CaCl}_2] = \frac{0,002}{2} = 0,001 \text{ M (mole/l)}$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \frac{0,004}{2} = 0,002 \text{ M (mole/l)}$$

Les concentrations des ions sont :

$$[\text{Ca}^{+2}] = [\text{CaCl}_2] = 0,001 \text{ ion-g/l}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,002 \text{ ion-g/l.}$$

Le produit des concentrations des ions est :

$$[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] = 0,001 \cdot 0,002 = 2 \cdot 10^{-6}$$

Mais le produit de solubilité de CaSO_4 est à

$$pS_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$$

Le produit des concentrations des ions est inférieur au produit de solubilité, donc on n'aura pas de précipitation de CaSO_4 .

Pour avoir la précipitation le produit des concentrations des ions Ca^{+2} et SO_4^{-2} doit être supérieur au pS de CaSO_4

$$[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] > pS_{\text{CaSO}_4}$$

Pour avoir la précipitation $[\text{Ca}^{+2}]$ doit être :

$$[\text{Ca}^{+2}] > \frac{pS}{[\text{SO}_4^{-2}]} = \frac{6,1 \cdot 10^{-5}}{0,002} = 3,05 \cdot 10^{-2} = 0,0305 \frac{\text{ion-g}}{\text{l}}$$

Donc, $[\text{CaCl}_2] > 0,0305 \text{ mole/l.}$

Problème 4. Que se passe-t-il quand on ajoute à 1 l d'une solution saturée de PbCl_2 ($pS = 2,4 \cdot 10^{-4}$) 2 l de solution de NaCl à 3 M ($\alpha = 0,65$).

Solution : On calcule d'abord la concentration de Pb^{+2} dans la solution obtenue :

$[\text{Pb}^{+2}]$ dans la solution initiale est :

$$[\text{Pb}^{+2}] = x ;$$

$$[\text{Cl}^-] = 2x ;$$

$$pS = [\text{Pb}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$$

$$2,4 \cdot 10^{-4} = x (2x)^2 = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{0,6 \cdot 10^{-4}} = \sqrt[3]{0,06 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{Pb}^{+2}] = 0,039 \text{ ion-g/l.} \qquad \qquad \qquad = 0,39 \cdot 10^{-1} = 0,039$$

Mais, quand on ajoute dans 1 l de solution de PbCl_2 2 l d'une autre solution, la concentration de Pb^{+2} sera égale à :

$$[\text{Pb}^{+2}] = \frac{0,039 \cdot 1 \text{ l}}{3 \text{ l}} = 0,013 \text{ ion-g/l,}$$

car, $N' \cdot V' = N \cdot V$.

La concentration de NaCl dans la solution obtenue est :

$$[\text{NaCl}] = \frac{3M \cdot 2 \text{ l}}{3 \text{ l}} = 2M \text{ (mole/l)}$$

La concentration de Cl^- en tenant compte du degré de dissociation sera égale à :

$$[\text{Cl}^-] = \alpha \cdot [\text{NaCl}] = 2 \cdot 0,65 = 1,3 \text{ ion-g/l.}$$

Le produit des concentrations :

$$[\text{Pb}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 0,013 \cdot 1,3^2 = 0,022$$

Cette valeur est supérieure au $pS = 2,4 \cdot 10^{-4}$, donc on aura la précipitation de PbCl_2 .

On peut également calculer la masse du précipité. Pour cela on calcule d'abord la concentration de Pb^{+2} dans la solution obtenue après la précipitation :

$$pS = [\text{Pb}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$$

$$[\text{Pb}^{+2}] = \frac{pS}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{2,4 \cdot 10^{-4}}{1,3^2} = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l.}$$

Car la concentration de Pb^{+2} dans la solution obtenue avant la précipitation était à 0,013 ion-g/l, la concentration de Pb^{+2} qui a donné le précipité est égale à :

$$[\text{Pb}^{+2}] = 0,013 \text{ ion-g/l} - 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l} = 0,01286 \text{ ion-g/l.}$$

Cela correspond à la concentration de PbCl_2 égale à :

$$[\text{PbCl}_2] = 0,01286 \text{ mole/l.}$$

$$m_{\text{précipité}} = \frac{[\text{PbCl}_2] \cdot M.G. \cdot V(\text{ml})}{1000} = \frac{0,01286 \cdot 278 \cdot 3000}{1000} = 10,73 \text{ g}$$

Problème 5. Peut-on précipiter complètement les ions Ca^{+2} en ajoutant Na_2SO_4 jusqu'à une concentration des ions SO_4^{-2} égale à 2 ion-g/l ($pS_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$) ? Si non, quelle doit être la concentration des ions SO_4^{-2} pour que la précipitation de Ca^{+2} soit complète ?

Solution : Il a été admis en chimie analytique (analyse quantitative) concentration inférieure à 10^{-6} était négligeable pour les calculs et pour les résultats d'une analyse, on dit dans ce cas que la précipitation des ions est complète.

On cherche la concentration des ions Ca^{+2} :

$$pS = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = \frac{pS}{[\text{SO}_4^{-2}]} = \frac{6,1 \cdot 10^{-5}}{2} = 3,05 \cdot 10^{-5} \text{ ion-g/l.}$$

Cette concentration est supérieure à 10^{-6} ion-g/l, donc on n'aura pas de précipitation complète de Ca^{+2} .

Pour avoir la précipitation complète des ions Ca^{+2} ($[\text{Ca}^{+2}] \leq 10^{-6}$ ion-g/l), la concentration des ions SO_4^{-2} doit être :

$$[\text{SO}_4^{-2}] \geq \frac{pS}{[\text{Ca}^{+2}]}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] \geq \frac{6,1 \cdot 10^{-5}}{10^{-6}} = 61 \text{ ion-g/l.}$$

Théoriquement il faut avoir une concentration des ions SO_4^{-2} égale ou supérieure à 61 ion-g/l pour précipiter complètement les ions Ca^{+2} . En réalité, on ne peut pas atteindre cette concentration, car la solubilité maximale de Na_2SO_4 dans l'eau à 40°C est de 50,4g par 100g d'eau, donc la concentration molaire de cette solution sera égale à :

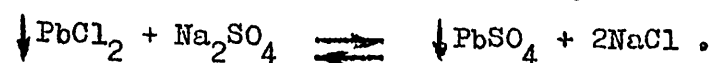
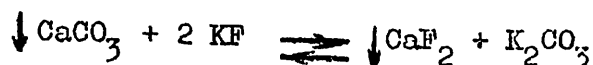
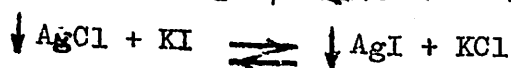
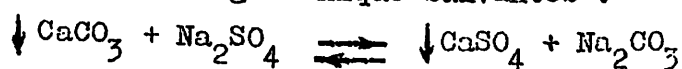
$$M = \frac{1000 \cdot S \cdot \rho}{(100+S)MG} \quad (\text{voir guide de chimie page 53, tableau 31})$$

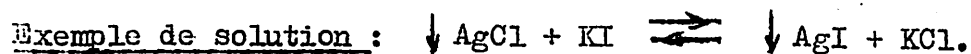
$$\rho = 1,3 \text{ g/ml}$$

$$M = \frac{1000 \cdot 50,4 \cdot 1,3}{(100+50,4) \cdot 142} = 3,07 \text{ mole/l.}$$

Ainsi donc on ne peut pratiquement précipiter complètement les ions Ca^{+2} par le sulfate de sodium.

Exercice 1. Dans quel sens y a-t-il déplacement de l'équilibre pour les réactions d'échange ionique suivantes :





On trouve dans le guide les valeurs des produits de solubilité

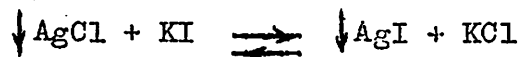
$$pS_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

$$pS_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

Comme toutes les réactions d'échange ionique, la réaction en question se passe dans le sens de formation des électrolytes les plus faibles, donc pour la réaction avec la participation des corps peu solubles l'équilibre chimique se déplace vers la formation du corps le moins soluble.

Parmi les corps AgCl et AgI, c'est AgI qui est le moins soluble.

Ainsi donc, l'équilibre chimique pour la réaction :



est déplacé dans le sens direct.

3. Devoirs à domicile.

Questions théoriques.

[1] , pages 435-438 ,

[2] , page 209.

Problèmes et exercices à réviser.

[7] , pages 134-136, exercices VII, VIII, IX, X, XI

Problèmes et exercices à résoudre.

[7] , pages 136-137, N° 317, 320, 322, 325.

Plan du TD N° 19.

Potentiels d'électrode. Sources chimiques du courant électrique.

1. Questions théoriques.

1. Réactions hétérogènes d'oxydo-réduction.
2. Structure de la couche double sur la surface métal-solution. Solvatation et mécanisme de l'apparition du saut de potentiel.
3. Notion sur le potentiel d'électrode. Dépendance des potentiels de la nature des électrodes et du solvant.
4. Electrode à hydrogène.
5. Rang des potentiels standards d'électrode des métaux.
6. Piles galvaniques.
7. Piles de concentration.
8. Batteries d'acide et de base.
9. Eléments de combustion. Générateurs électrochimiques.

2. Problèmes et exercices.

Exercice 1. Trouver les métaux parmi ceux cités ci-dessous, pouvant réduire le cation de Ni^{+2} ; Mg ; Al ; Cu ; Ag.

Solution : D'après le rang d'activité des métaux (voire tableau : Potentiels d'électrode standards des paires $\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0$, Guide de chimie générale) Mg et Al possèdent les potentiels standards d'électrodes inférieurs à celui de Ni :

$$E^{\circ}_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}^0} = - 2,37 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Al}^{+3}/\text{Al}^0} = - 1,66 \text{ V}$$

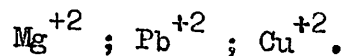
$$E^{\circ}_{\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^0} = + 0,25 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0} = + 0,337 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}^0} = + 0,799 \text{ V.}$$

Donc, le Mg et l'Al sont les réducteurs plus forts que le Ni. Cela signifie qu'ils peuvent réduire Ni^{+2} jusqu'à Ni^0 .

Exercice 2. Trouver les cations parmi les cations cités ci-dessous, qui peuvent oxyder le Zn :



Solution : D'après le rang d'activité des métaux le Pb et le Cu possèdent les potentiels standards d'électrodes supérieurs à celui de Zn:

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0} = + 0,337 \text{ V}$$

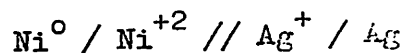
$$E^{\circ}_{\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}^0} = - 0,126 \text{ V}$$

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

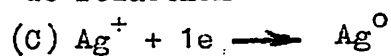
$$E^{\circ}_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}^0} = - 2,37 \text{ V.}$$

Donc, le Cu et le Pb sont des oxydants plus forts que le Zn, ainsi donc, ils peuvent oxyder le Zn^0 jusqu'à Zn^{+2} .

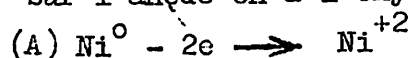
Exercice 3. Ecrire les processus qui se passent sur les électrodes d'une pile galvanique dont le schéma est le suivant :



Solution : L'électrode en Ni joue le rôle d'anode car le potentiel d'électrode de la paire Ni^{+2}/Ni est supérieur à celui de la paire Ag^+/Ag , donc l'électrode en Ag est la cathode, sur la cathode on a le processus de réduction



sur l'anode on a l'oxydation



Problème 1. Calculer le potentiel d'électrode de zinc plongé dans une solution de nitrate de zinc à 0,0001 M à $T = 298$ K.

Solution : On se sert de la formule de Nernst :

$$E_{Zn^{+2}/Zn^0}^0 = E_{Zn^{+2}/Zn^0}^0 + \frac{0,059}{n} \log [Zn^{+2}]$$

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

$$n = 2, \text{ car } Zn^0 - 2e \longrightarrow Zn^{+2}$$

$[Zn^{+2}] = 0,0001$ ion-g/l, on suppose que la dissociation électrolytique de $Zn(NO_3)_2$ en solution très diluée est complète, $\alpha = 100\%$.

$$E_{Zn^{+2}/Zn^0} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \log 0,0001 = -0,76 - 0,12 = -0,88 \text{ V.}$$

Problème 2. Calculer le potentiel d'électrode AgBr (solution saturée) / Ag^0

Solution : On se sert de la formule de Nernst :

$$E_{Ag^+/Ag^0} = E_{Ag^+/Ag^0}^0 + \frac{0,058}{n} \log [Ag^+]$$

$$E_{Ag^+/Ag^0}^0 = 0,799 \text{ V (Guide de chimie générale)}$$

$$n = 1, \text{ car } Ag^0 - 1e \longrightarrow Ag^+$$

On calcule la concentration des ions Ag^+ d'après la solubilité de AgBr.

$$S_{AgBr} = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ mole/l (Guide de chimie générale)}$$

$$\text{Donc, } [Ag^+] = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ ion-g/l}$$

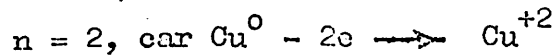
$$E_{Ag^+/Ag} = 0,799 + \frac{0,058}{1} \cdot \log 8,8 \cdot 10^{-7} = 0,799 - 0,351 = 0,448 \text{ V}$$

Problème 3. Calculer la force électromotrice (FEM) d'une pile formée par une lame de Cu plongée dans une solution de $CuSO_4$ à 10^{-3} et une lame de Mg plongée dans une solution de $MgSO_4$ à 10^{-4} M. ($T = 298$ K).

Solution : On calcule d'abord les potentiels d'électrode de Cu et de Mg

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0} = E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{0,058}{n} \log [\text{Cu}^{+2}]$$

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0}^0 = 0,337 \text{ V}$$

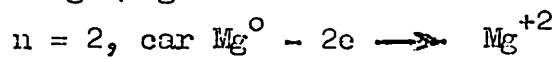


$[\text{Cu}^{+2}] = 0,001 \text{ ion-g/l}$, en supposant que la dissociation d'une solution diluée est complète.

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0} = 0,337 \text{ V} + \frac{0,058}{2} \cdot \log 0,001 = 0,337 - 0,087 = 0,25 \text{ V}$$

$$E_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}^0} = E_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}^0}^0 + \frac{0,058}{n} \log [\text{Mg}^{+2}]$$

$$E_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}^0}^0 = - 2,37 \text{ V}$$



$$[\text{Mg}^{+2}] = 0,0001 \text{ ion-g/l}$$

$$E_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}^0} = - 2,37 + \frac{0,058}{2} \log 0,0001 = - 2,49 \text{ V}$$

$$\text{FEM} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0} - E_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}^0} = 0,25 + 2,49$$

Exercice 4. Composer deux piles galvaniques dans lesquelles :

- dans la première le Cu joue le rôle de cathode
- dans la seconde le Cu joue le rôle d'anode.

Solution : Pour que le Cu joue le rôle de cathode, le potentiel d'électrode de la paire $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$ doit être supérieur à celui de l'anode. Donc, il faut choisir pour cela un électrode dont le potentiel d'électrode est inférieur à celui de Cu. Par exemple, le Fe.

$$E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0} = - 0,44 \text{ V}, \text{ le schéma de cette pile est le suivant:}$$

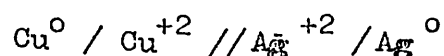


Ainsi donc, l'électrode en fer joue le rôle d'anode par rapport à l'électrode en cuivre.

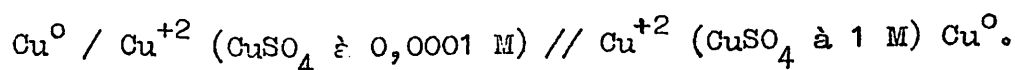
Au contraire, pour que le Cu joue le rôle d'anode, le potentiel d'électrode de la paire $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$ doit être inférieur à celui de la cathode. On choisit une électrode dont le potentiel d'électrode est supérieur à celui de Cu, par exemple, l'Ag.

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = 0,799 \text{ V}$$

le schéma de cette pile est le suivant :



Problème 4. Calculer la force électromotrice d'une pile de concentration, dont le schéma est le suivant :



Ecrire les processus d'électrode.

Solution : On calcule les potentiels d'électrode de chaque électrode.

$\text{Cu}^0/\text{Cu}^{+2}$ (CuSO_4 à 1 M), on suppose que la dissociation de CuSO_4 est complète

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0} = 0,34 + \frac{0,058}{2} \cdot \log 1. = 0,34 \text{ V}$$

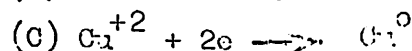
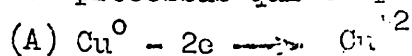
$\text{Cu}^0/\text{Cu}^{+2}$ (CuSO_4 à 0,0001 M)

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0} = 0,34 + \frac{0,058}{2} \log 0,0001 = 0,22 \text{ V}$$

$$\text{FEM} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = 0,34 - 0,22 = 0,12 \text{ V}$$

La seconde électrode joue le rôle d'anode car son potentiel d'électrode est inférieur à celui de la première électrode.

Les processus qui se passent sur les électrodes sont les suivants :



Problème 5. Calculer le produit de solubilité de AgI si la force électromotrice d'une pile de concentration :

Ag / AgI (solution saturée) // Ag^+ (AgNO_3 à 0,1 M) / Ag

est égale à 0,401 V.

Solution : On calcule d'abord le potentiel d'électrode de la cathode (On suppose que la dissociation de AgNO_3 est complète)

$$E_{\text{cathode}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + \frac{0,058}{1} \log 0,1 = 0,799 - 0,058 = 0,741 \text{ V}$$

On calcule le potentiel d'électrode de l'anode

$$\text{FEM} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{anode}} = E_{\text{cathode}} - \text{FEM} = 0,741 - 0,401 = 0,34 \text{ V}$$

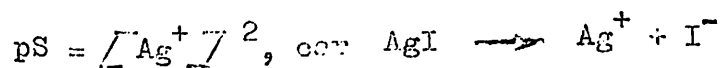
On calcule la concentration des ions Ag^+ de l'anode

$$E_{\text{anode}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0,058}{1} \cdot \log [\text{Ag}^+]$$

$$\log [\text{Ag}^+] = \frac{E_{\text{anode}} - E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}}{0,058} = \frac{0,34 - 0,799}{0,058} = -7,914$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,2 \cdot 10^{-8}$$

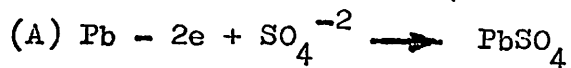
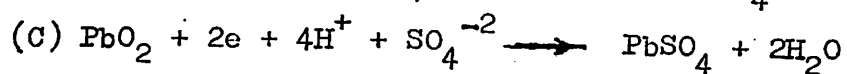
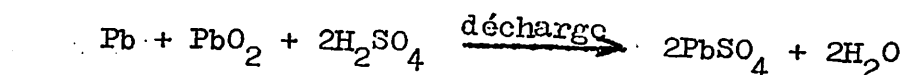
On calcule le produit de solubilité d'AgI



$$pS_{\text{AgI}} = (1,2 \cdot 10^{-8})^2 = 1,44 \cdot 10^{-16}$$

Problème 5. Calculer la force électromotrice d'une batterie de plomb à 6 boîtes (Les 6 boîtes de batterie sont reliées successivement).

Solution : On calcule la FEM d'une boîte de batterie de plomb :



$E_{\text{anode}} = - 0,356 \text{ V}$ (voire Tableau des potentiels standards
d'électrode, Guide de chimie générale)

$E_{\text{cathode}} = + 1,68 \text{ V}$

$FEM = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = 1,68 + 0,356 = 2,04 \text{ V}$

La force électromotrice d'une batterie de plomb à 6 boîtes sera égale à
 $2,04 \text{ V} \times 6 = 12,24 \text{ V}$.

3. Devoirs à domicile.

Questions théoriques.

[1], pages 381 - 386,

[3], pages 15 - 32

Problèmes et exercices à réviser.

[7], pages 156-157, exemples IV, VI.

Problèmes à résoudre.

[7], pages 157-158, N° 361, 363, 366.

Plan du TD N° 20.

Réactions d'oxydo-réductions. Méthode ion-électronique.

1. Questions théoriques.

1. Potentiels d'oxydo-réduction. Potentiels standard d'oxydo-réduction.
2. Méthode ion-électronique. Directivité des réactions d'oxydo-réduction.

2. Problèmes et exercices.

Problème 1. Calculer le potentiel d'oxydo-réduction de la paire galvanique suivante $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}$ en milieu acide ayant un pH de 3 et dont les concentrations de MnO_4^- et de Mn^{+2} sont les suivantes :

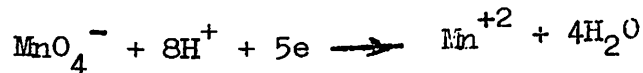
$$[\text{MnO}_4^-] = 0,1 \text{ ion-g/l ;}$$

$$[\text{Mn}^{+2}] = 0,001 \text{ ion-g/l.}$$

Solution : D'après la formule de NERNST on a :

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}} + \frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]},$$

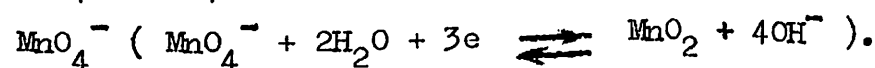
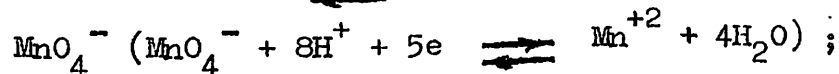
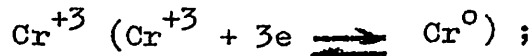
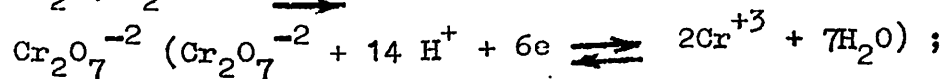
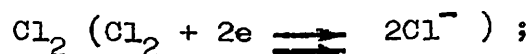
car l'équation de la réaction d'oxydo-réduction est la suivante :



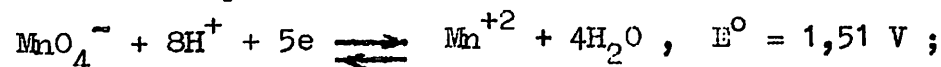
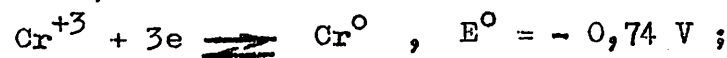
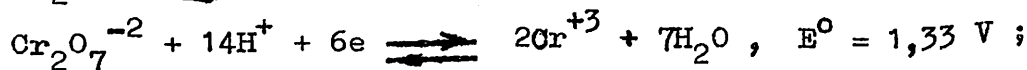
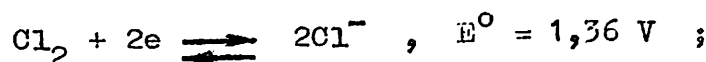
$$n = 5, \quad E^{\circ}_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}} = + 1,51 \text{ V, } [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ ion-g/l,}$$

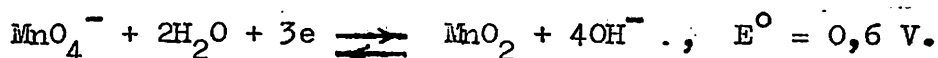
$$\begin{aligned} \text{donc : } E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}} &= 1,51 + \frac{0,058}{5} \cdot \log \frac{10^{-1} \cdot (10^{-3})^8}{10^{-3}} = \\ &= 1,51 + \frac{0,058}{5} \cdot \log 10^{-22} = 1,255 \text{ V} \end{aligned}$$

Exercice 1. Parmi les particules citées ci-dessous indiquer l'oxydant le plus fort, si ces particules participent dans les processus suivants :



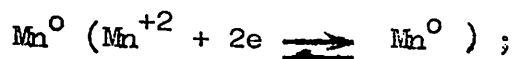
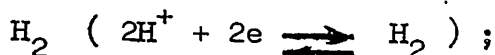
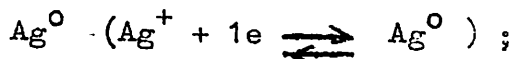
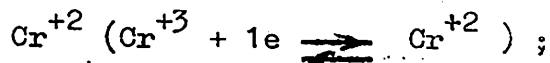
Solution : On trouve dans le guide de chimie générale les potentiels standards d'électrode pour chaque réaction à l'électrode (demi-réaction) :



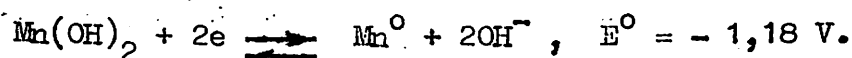
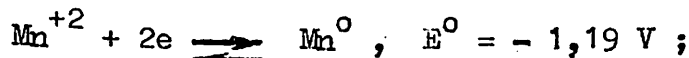
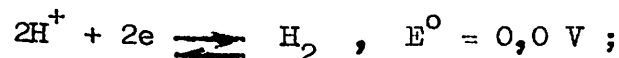
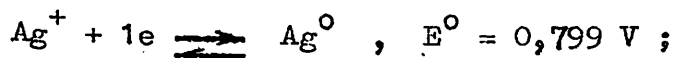
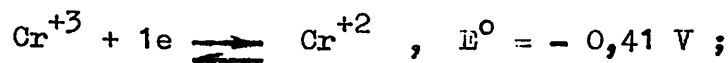


L'oxydant le plus fort est celui qui possède le potentiel d'électrode le plus élevé, ainsi donc, c'est le MnO_4^- en milieu acide qui est l'oxydant le plus fort parmi les particules citées.

Exercice 2. Parmi les particules citées ci-dessous indiquer le réducteur le plus fort si ces particules participent dans les processus suivants :

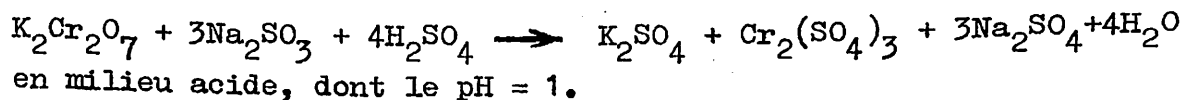


Solution : On trouve dans le guide de chimie générale les potentiels standards d'électrode pour chaque réaction à l'électrode (demi-réaction) :



Le réducteur le plus fort est celui qui possède le potentiel d'électrode minimal, ainsi donc, c'est le Mn^0 , participant dans la réaction à l'électrode $\text{Mn}^{+2} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^0$, qui est le réducteur le plus fort parmi les particules citées.

Problème 2. Calculer la force électromotrice de la réaction d'oxydo-réduction suivante :



Les concentrations des corps participants sont les suivantes :

$$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 0,1 \text{ mole/l} ;$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,5 \text{ mole/l} ;$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,01 \text{ mole/l} ;$$

$$[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3] = 0,001 \text{ mole/l.}$$

Solution : Pour simplifier les calculs, on suppose que la dissociation de tous les corps est complète, donc les concentrations des ions participants dans l'oxydo-réduction sont :

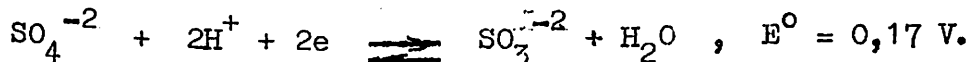
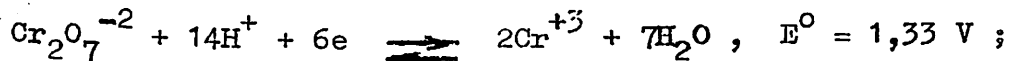
$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}] = 0,1 \text{ ion-g/l} ;$$

$$[\text{SO}_3^{-2}] = 0,5 \text{ ion-g/l} ;$$

$$[SO_4^{-2}] = 0,01 \text{ ion-g/l ;}$$

$$[Cr^{+3}] = 0,002 \text{ ion-g/l.}$$

La réaction en question se compose de deux demi-réactions d'oxydo-réduction, dont les potentiels standards d'oxydo-réduction sont les suivants :



On calcule les potentiels d'oxydo-réduction des demi-réactions, d'après la formule de Nernst :

$$E_{Cr_2O_7^{-2}/Cr^{+3}} = E^0_{Cr_2O_7^{-2}/Cr^{+3}} + \frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{[Cr_2O_7^{-2}] \cdot [H^+]^{14}}{[Cr^{+3}]^2}$$

$$E^0_{Cr_2O_7^{-2}/Cr^{+3}} = 1,33 \text{ V, } n = 6, [H^+] = 0,1 \text{ ion-g/l}$$

$$E_{Cr_2O_7^{-2}/Cr^{+3}} = 1,33 + \frac{0,058}{6} \cdot \log \frac{0,1 \cdot 0,1^{14}}{0,002^2} = 1,33 + \frac{0,058}{6} (-9,6) = 1,24 \text{ V}$$

$$E_{SO_4^{-2}/SO_3^{-2}} = E^0_{SO_4^{-2}/SO_3^{-2}} + \frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{[SO_4^{-2}] \cdot [H^+]^2}{[SO_3^{-2}]}$$

$$E^0_{SO_4^{-2}/SO_3^{-2}} = 0,17 \text{ V, } n = 2, [H^+] = 0,1 \text{ ion-g/l}$$

$$E_{SO_4^{-2}/SO_3^{-2}} = 0,17 + \frac{0,058}{2} \log \frac{0,01 \cdot 0,1^2}{0,5} = 0,17 + \frac{0,058}{2} (-3,7) = 0,06 \text{ V.}$$

La force électromotrice sera égale à :

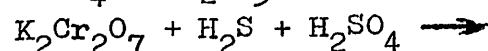
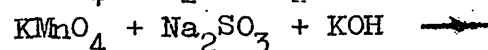
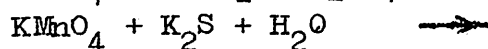
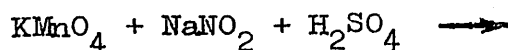
$$FEM = E_{\text{oxydant}} - E_{\text{réducteur}}$$

La demi-réaction, dont le potentiel d'oxydo-réduction est supérieur, nous donne l'oxydant :

$$FEM = E_{Cr_2O_7^{-2}/Cr^{+3}} - E_{SO_4^{-2}/SO_3^{-2}} = 1,24 - 0,06 = 1,18 \text{ V.}$$

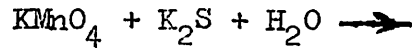
Conclusion : FEM > 0, donc la réaction d'oxydo-réduction en question est pratiquement irréversible dans le sens direct.

Exercice 3. En appliquant la méthode ion-électronique compléter et équilibrer les réactions d'oxydo-réductions suivantes :



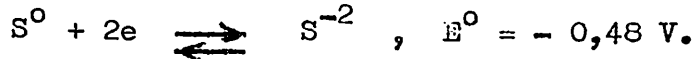
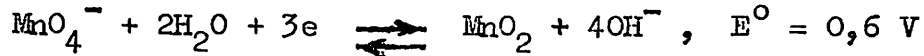
En supposant que les potentiels d'oxydo-réduction des demi-réactions sont standards, prouver la possibilité de ces réactions.

Exemple de solution : A titre d'exemple on prend la réaction suivante :

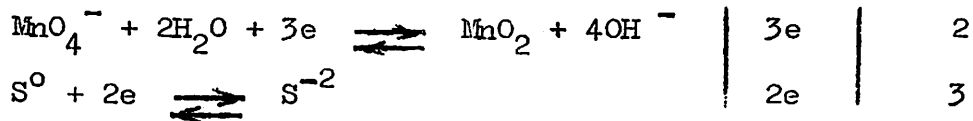


On sait qu'en milieu neutre Mn^{+7} passe à Mn^{+4} et S^{-2} passe à S^0

1. On cherche d'abord dans le guide de chimie générale les demi-réactions convenables, ce sont :



2. On fait le bilan électronique de deux demi-réactions.



3. La demi-réaction, dont le potentiel d'oxydo-réduction est supérieur, nous donne l'oxydant et celle, dont le potentiel d'oxydo-réduction est inférieur, le réducteur,

D'après les valeurs des potentiels standards d'oxydo-réduction, c'est la première demi-réaction qui donne l'oxydant, donc. MnO_4^- -oxydant
 S^{-2} -réducteur

4. On fait la somme des deux demi-réactions, en tenant compte du bilan électronique, de telle manière que dans le membre de gauche de l'équation sommaire entrent les membres des demi-réactions qui renferment l'oxydant et le réducteur :



5. On simplifie l'équation et on obtient l'équation équilibrée sous forme de l'équation ionique réduite :



6. On écrit l'équation moléculaire de cette réaction :

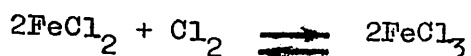


La FEM de la réaction rédox en question est supérieure à 0 donc cette réaction est possible dans le sens direct :

$$\text{FEM} = E_{\text{oxydant}} - E_{\text{réducteur}} = 0,6 + 0,48 = 1,08$$

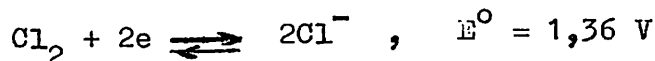
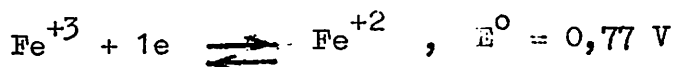
$\text{FEM} \gg 0$, donc cette réaction est pratiquement irréversible.

Problème 3. Pour la réaction d'oxydo-réduction :



calculer la constante d'équilibre

Solution : On cherche dans le guide de chimie générale les potentiels standards d'oxydo-réduction des deux demi-réactions, ce sont :



La FEM de la réaction est la suivante :

$$\text{FEM} = \Delta E = E^{\circ}_{\text{oxydant}} - E^{\circ}_{\text{réducteur}} = 1,36 - 0,77 = 0,59 \text{ V}$$

On sait que pour une réaction d'oxydo-réduction :

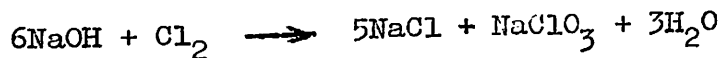
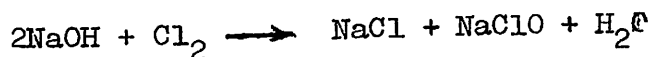
$$\log K = \frac{n \cdot \text{FEM}}{0,058}$$

Pour la réaction en question $n = 2$, c'est le nombre d'électrons échangés, donc :

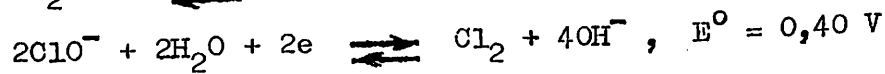
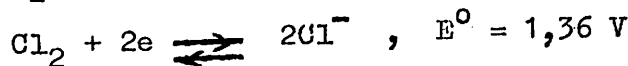
$$\log K = \frac{2 \cdot 0,59}{0,058} = 20$$

$K = 10^{20}$; $K \gg 1$ - la réaction directe est pratiquement irréversible.

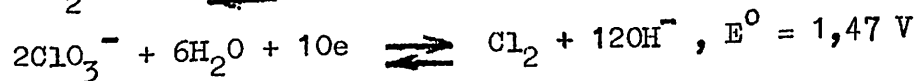
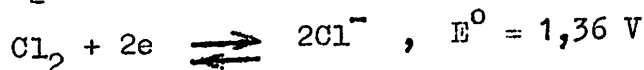
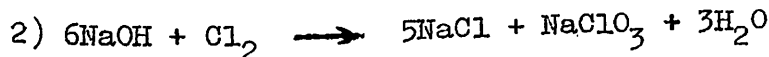
Exercice 4. En tenant compte des potentiels standards d'oxydo-réduction trouver la réaction la plus avantagee parmi les réactions suivantes :



Solution : Une réaction d'oxydo-réduction est avantagee au point de vue de la thermodynamique si sa force électromotrice possède une valeur relativement élevée. Ainsi donc, on calcule les forces électromotrices de ces réactions.



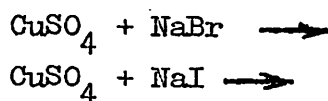
$$\text{FEM} = E_{\text{oxydant}} - E_{\text{réducteur}} = 1,34 - 0,40 = 0,94 \text{ V}$$



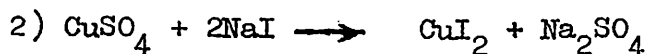
$$\text{FEM} = E_{\text{oxydant}} - E_{\text{réducteur}} = 1,47 - 1,36 = 0,11 \text{ V}$$

Dans les conditions standards la seconde réaction d'oxydo-réduction peut se dérouler dans le sens inverse. Donc, la première réaction est la seule qui a lieu dans les conditions standards.

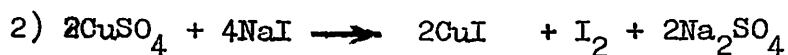
Exercice 5. Quelle réaction parmi celles citées à lieu avec changement du degré d'oxydation :



Solution : Sans tenir compte de processus d'oxydo-réduction, il faut écrire les réactions d'échange ionique suivantes :



Mais, peut-être, Cu^{+2} est il réduit en présence des ions-réducteurs Br^- et I^- :



Pour étudier la propabilité d'une réaction oxydo-réduction, on applique la méthode ion-électronique :

1) $\text{Cu}^{+2} + 1e \rightleftharpoons \text{Cu}^{+1}$, $E^0 = 0,153 \text{ V}$, mais, car la concentration de Cu^{+1} est très faible (CuBr est un sel peu soluble, $pS_{\text{CuBr}} = 5,3 \cdot 10^{-9}$) il faut calculer d'abord le potentiel d'oxydo-réduction pour cette concentration.

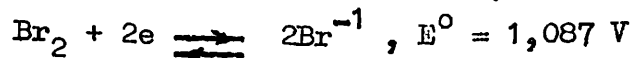
$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}} = E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}} + \frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+1}]}$$

On suppose que $[\text{Cu}^{+2}] = 1 \text{ ion-g/l}$

La concentration de Cu^{+1} sera égale à :

$$[\text{Cu}^{+1}] = \sqrt{pS_{\text{CuBr}}} = \sqrt{5,3 \cdot 10^{-9}} = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ ion-g/l}$$

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}} = 0,153 + \frac{0,058}{1} \log \frac{1}{7,3 \cdot 10^{-5}} = 0,153 + 0,058 \cdot 4,137 = 0,393 \text{ V}$$



Pour cette réaction c'est la demi-réaction : $\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ qui donne l'oxydant car son potentiel standard d'oxydo-réduction est supérieur, donc la réaction est possible dans le sens inverse :



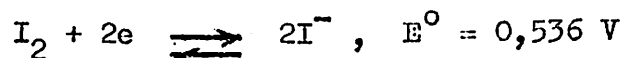
2) $\text{Cu}^{+2} + 1e \rightleftharpoons \text{Cu}^{+1}$, $E^0 = 0,153 \text{ V}$, car la concentration de Cu^{+1} est très faible (CuI est un sel peu soluble, $pS_{\text{CuI}} = 1,1 \cdot 10^{-16}$) il faut calculer le potentiel d'oxydo-réduction pour cette concentration:

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}} = E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}} + \frac{0,058}{n} \log \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+1}]}$$

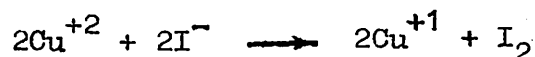
On suppose que $[Cu^{+2}] = 1$ ion-g/l.

La concentration de Cu^{+1} sera : $[Cu^{+1}] = \sqrt{pS_{CuI}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-16}} = 1,05 \cdot 10^{-8}$

$$E_{Cu^{+2}/Cu^{+1}} = 0,153 + \frac{0,058}{1} \cdot \log \frac{1}{10^{-8}} = 0,617 \text{ V}$$

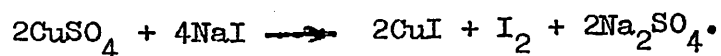


Pour cette réaction, c'est la demi-réaction $Cu^{+2} + 1e \rightleftharpoons Cu^{+1}$ qui donne d'oxydant, car son potentiel d'oxydo-réduction est supérieur, donc la réaction est possible dans le sens direct :



Ainsi donc, parmi les réactions citées ci dessus c'est la réaction $CuSO_4 + NaI \longrightarrow$ qui a lieu avec changement des degrés d'oxydation.

En réalité on a les réactions suivantes :



3. Devoirs à domicile.

Questions théoriques.

[1], pages 383 - 390 ;

[3], pages 32 - 35 .

Problème à reviser.

[7], page 156, exemple V.

Problèmes et exercices à effectuer.

[7], pages 157 - 158, N° 364, 370.

Plan du TD N° 21.

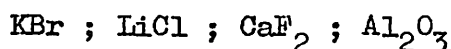
Electrolyse des corps ioniques

1. Questions théoriques.

1. Sens physique de l'électrolyse. Phénomène de polarisation.
2. Phénomène de surtension.
3. Processus secondaires de l'électrolyse.
4. Electrolyse des masses fondues des corps ioniques.
5. Electrolyse des solutions aqueuses des corps ioniques.
Ordre de décharge des ions.
6. Electrolyse à anode soluble et insoluble.
7. Lois de Faraday.

2. Problèmes et exercices

Exercice 1. Ecrire les processus anodiques et cathodiques de l'électrolyse des masses fondues des corps ioniques suivants :

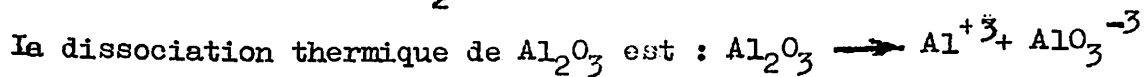
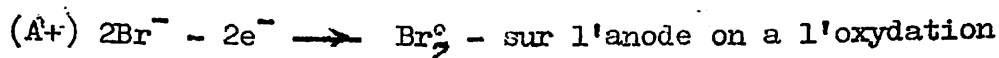
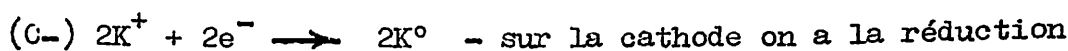


Exemple de solution : KBr.

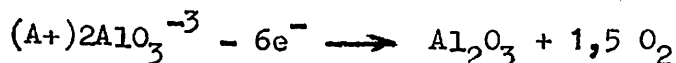
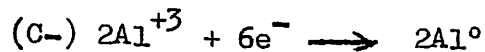
Dans la masse fondue on a la dissociation thermique de ce corps ionique ainsi représentée :



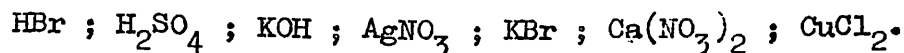
Les processus sur les électrodes sont les suivants :



Les processus sur les électrodes sont :



Exercice 2. Ecrire les processus anodiques et cathodiques de l'électrolyse des solutions aqueuses des corps ioniques suivants :

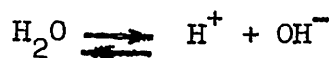


Expliquer ces processus en appliquant les valeurs des potentiels de décomposition et la règle de l'ordre de décharge des particules à la suite de l'électrolyse.

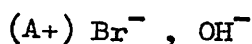
Solution : 1) HBr, sa dissociation électrolytique est :



L'eau, elle même, se dissocie :



Les particules positives (cations) se dirigent vers la cathode (-),
et les particules négatives (anions Br^- et OH^-) se dirigent vers
l'anode (+)

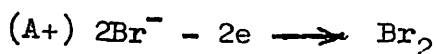
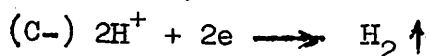


Sur la cathode on a la réduction des ions H^+ et sur l'anode on a
l'oxydation de la particule dont les propriétés réductrices sont les
plus fortes, c'est-à-dire de celle qui possède le plus petit poten-
tiel de décomposition. On trouve dans le guide de chimie générale
les potentiels de décomposition de ces particules

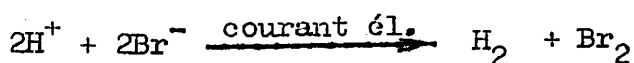
$$E_{\text{déc,Br}^-} = 1,09 \text{ V}$$

$$E_{\text{déc,OH}^-} = 1,7 \text{ V}$$

Ainsi donc, c'est Br^- qui s'oxyde

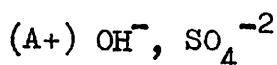
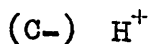
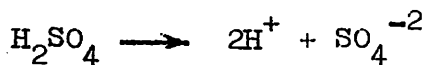


Le processus sommaire est :



2) H_2SO_4

Dans sa solution aqueuse on a :

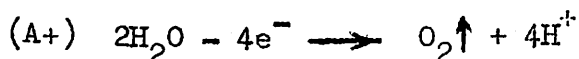
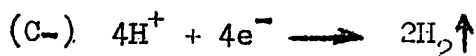


$$E_{\text{déc,OH}^-} = 1,7 \text{ V}$$

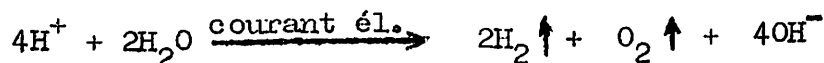
$$E_{\text{déc,SO}_4^{-2}} > 2,0 \text{ V}$$

Au lieu de la réaction avec OH^- on écrit la réaction avec H_2O car
la concentration des ions OH^- dans l'eau est très faible.

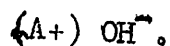
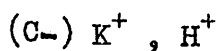
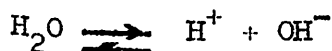
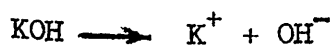
Donc, on a les processus suivants sur les électrodes :



Processus sommaire :



3) KOH



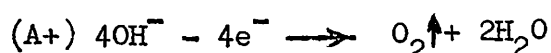
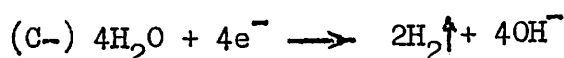
Sur la cathode on a la réduction de la particule dont les propriétés oxydantes sont les plus fortes, c'est-à-dire de celle qui possède le plus grand potentiel de décomposition.

Dans l'eau $[H^+] = 10^{-7}$

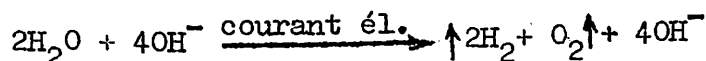
$$E_{2H^+/H_2} = E^{\circ}_{2H^+/H_2} + \frac{0,058}{n} \cdot \log [H^+]^2 = 0,0 - \frac{0,058}{2} \cdot 14 = - 0,41 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{K^+/K} = - 2,92 \text{ V}$$

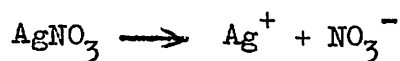
Le potentiel de décomposition des ions H^+ de l'eau est supérieur, donc ce sont les cations H^+ qui doivent être réduits, mais en réalité ce sont les molécules d'eau qui participent dans le processus de réduction, car la concentration des ions H^+ est très faible (10^{-7} ion-g/l).



Processus sommaire :



4) $AgNO_3$



(C-) Ag^+ , H^+ c'est Ag^+ qui est réduit car son potentiel de décomposition est supérieur à celui de H^+

$$E_{2H^+/H_2} = -0,41 \text{ V} \quad ([H^+] = 10^{-7} \text{ ion-g/l})$$

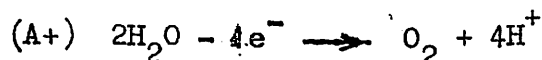
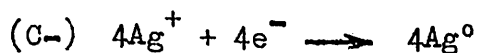
$$E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = 0,799 \text{ V}$$

(A+) NO_3^- , HO^- , c'est OH^- qui subit l'électrolyse car son potentiel de décomposition est inférieur à celui de NO_3^-

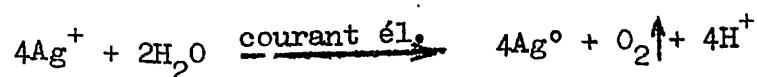
$$E_{\text{dec.}OH^-} = 1,7 \text{ V}$$

$$E_{\text{dec.}NO_3^-} > 2,0 \text{ V}$$

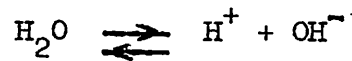
En réalité, on a l'oxydation des molécules d'eau, car la concentration des anions OH^- est faible ($[OH^-] = 10^{-7}$ ion-g/l)



Processus sommaire :



5) KBr



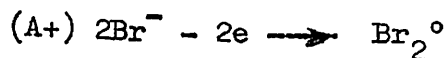
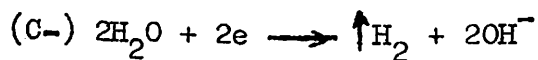
(C-) K^+ , H^+ , c'est H^+ qui subit l'électrolyse,

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{K}^+/\text{K}}$$

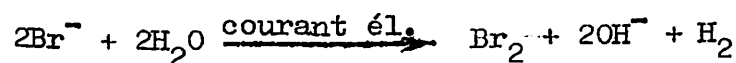
En réalité on a la réduction des molécules d'eau à cause de la faible concentration des ions H^+ dans l'eau

(A+) Br^- , OH^- , on a l'électrolyse des ions Br^- ,

$$\text{car } E_{\text{dec.}, \text{Br}^-} < E_{\text{dec.}, \text{OH}^-}$$



Processus sommaire :



6) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

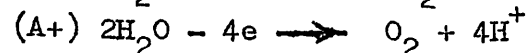
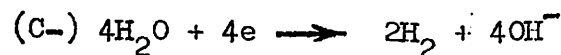


(C-) Ca^{+2} , H^+ , ce sont les cations H^+ qui subissent l'électrolyse,

$$\text{car } E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{Ca}^{+2}/\text{Ca}^0}$$

En réalité, ce sont les molécules d'eau qui participent à la réduction sur la cathode, car la concentration des ions H^+ est faible.

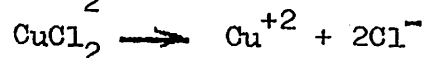
(A+) NO_3^- ; OH^- . On a l'électrolyse des anions OH^- , plus précisément l'électrolyse des molécules d'eau.



Processus sommaire :



7) CuCl_2

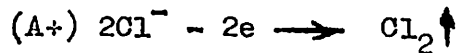
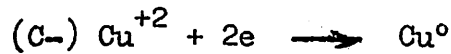


(C-) Cu^{+2} , H^+ . On a l'électrolyse des cations Cu^{+2} , car

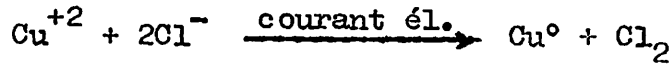
$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0} > E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$$

(A+) Cl^- , OH^- . On a l'électrolyse des anions Cl^- , car

$$E_{\text{dec.}, \text{Cl}^-} < E_{\text{dec.}, \text{OH}^-}$$



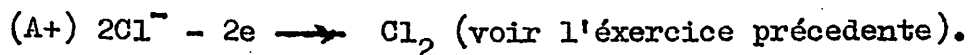
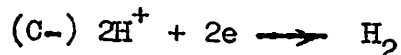
Processus sommaire :



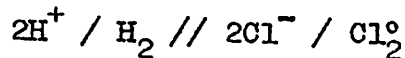
Problème 1. Calculer la tension de décomposition ($E_{\text{déc. théorique}}$) de HCl à 0,01M.

Solution : La tension de décomposition c'est la FEM d'une pile galvanique avec le courant opposé qui se forme à la suite de l'électrolyse.

L'électrolyse de HCl nous donne :



Ainsi donc, il y a formation de la pile galvanique suivante :



On calcule les potentiels d'oxydo-réduction de chaque paire galvanique

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,058}{n} \log [\text{H}^+]^2$$

L'acide chlorhydrique est à 0,01 M donc

$$[\text{H}^+] = 0,01 \text{ ion-g/l}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ ion-g/l}$$

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0 + \frac{0,058}{2} \log 0,01^2 = - 0,116 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} + \frac{0,058}{n} \log [\text{Cl}^-]^2$$

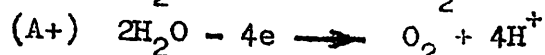
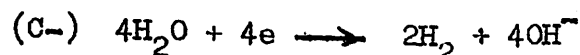
$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,359 + \frac{0,058}{2} \log 0,01^2 = 1,243 \text{ V}$$

$$E_{\text{déc. théorique}} = \text{FEM} = 1,243 + 0,116 = 1,359 \text{ V}$$

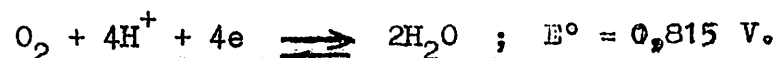
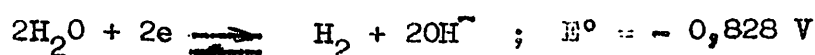
Problème 2. Calculer le potentiel de décomposition ($E_{\text{déc. réel}}$) de l'eau sur les électrodes en platine (on suppose que la densité de courant lors de cette électrolyse est $i = 1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 22^\circ\text{C}$).

Solution : On calcule d'abord les potentiels théoriques de décomposition sur l'anode et sur la cathode ce sont les potentiels de la pile galvanique formée à la suite de l'électrolyse de l'eau.

Electrolyse de l'eau :



Pour ces réactions aux électrodes on a les potentiels d'oxydo-réduction suivants (voir le guide de chimie générale)



Pour la pile galvanique formée, l'électrode sur laquelle il y a dégagement d'oxygène joue le rôle de cathode, et l'électrode sur laquelle il y a dégagement d'hydrogène joue le rôle d'anode.

Donc, $E_{\text{cathode}} = 0,815 \text{ V}$
théorique

$E_{\text{anode}} = - 0,828 \text{ V}$
théorique

On calcule les potentiels de décomposition sur les électrodes :

$$E_{\text{déc.cathode}} = E_{\text{cathode}} + \eta_{\text{théorique}}$$

où : η - surtension du dégagement de l'oxygène. $\eta_{\text{O}_2}^{\text{Pt}} = 0,7 \text{ V}$
(voire Guide de chimie générale)

$$E_{\text{déc.cathode}} = 0,815 \text{ V} + 0,7 \text{ V} = 1,515 \text{ V}$$

$$E_{\text{déc.anode}} = E_{\text{anode}} - \eta_{\text{théorique}}$$

où : η - surtension du dégagement de l'hydrogène.

$$\eta_{\text{H}_2}^{\text{Pt}} = 0,09 \text{ V}$$

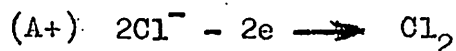
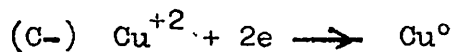
$$E_{\text{déc.anode}} = - 0,828 - 0,09 = - 0,837 \text{ V.}$$

On calcule le potentiel de décomposition de l'eau :

$$E_{\text{déc.réel}} = E_{\text{déc.cathode}} - E_{\text{déc.anode}} = 1,515 + 0,837 = 2,352 \text{ V}$$

Problème 3. On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure cuivrique en y faisant passer un courant électrique d'intensité $I = 3 \text{ A}$ pendant 6 heures. Déterminer la masse de cuivre déposée sur la cathode et le volume de Cl_2 dégagé à l'anode (les conditions sont normales).

Solution : Le Processus de l'électrolyse de CuCl_2 est le suivant :



D'après les lois de Faraday on a :

$$m = \frac{EG \cdot I \cdot \tau \cdot R}{96487}$$

où : m - masse du corps déposé (g)

EG - équivalent-gramme de ce corps (g)

I - intensité du courant électrique (A)

τ - temps de l'électrolyse (secondes)

R - rendement en courant.

On suppose que le rendement en courant de cette électrolyse est égal à 1 (100 %), donc :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{EG_{\text{Cu}} \cdot I \cdot \tau}{96487} = \frac{31,77 \cdot 3 \cdot 6 \cdot 3600}{96487} = 21,34 \text{ g}$$

$$V_{\text{Cl}_2} = \frac{m_{\text{Cl}_2} \cdot 22,4 \text{ l}}{MG_{\text{Cl}_2}} = \frac{EG_{\text{Cl}_2} \cdot 22,4 \cdot I \cdot \tau}{MG_{\text{Cl}_2} \cdot 96487} = \frac{22,4 \cdot 3 \cdot 6 \cdot 3600}{2 \cdot 96487} = 7,52 \text{ l}$$

On peut résoudre les problèmes inverses sur les lois de Faraday, par exemple, calculer le temps nécessaire pour obtenir une quantité déterminée d'un corps quelconque (voir . 1001 problèmes de chimie, page 159, exemple IX).

3. Devoirs à domicile.

Questions théoriques.

[1] , page 381 ,

[3] , pages 35-46.

Problèmes à reviser.

[7] , pages 159-160, exemples VIII , IX , X .

Problèmes et exercices à effectuer.

[7] , pages 160-162 , N° 371, 372, 373, 376, 384.

Plan du TD N° 22.

Corrosion des métaux. Protection des métaux contre la corrosion.

1. Questions théoriques.

1. Notions sur la corrosion.
2. Types de corrosion. Classification des processus corrosifs et destructifs.
3. Corrosion chimique. Couches protectrices.
4. Corrosion électrochimique. Oxydation anodique. Dépolarisation cathodique.
5. Passivation des métaux.
6. Influence des particularités constructives des appareils sur les processus de corrosion.
7. Corrosion atmosphérique, corrosion au sol, corrosion par courant vagabond.
8. Méthodes de protection des métaux contre la corrosion :
 - a) Recouvrement des métaux.
 - b) Changement de la composition des alliages.
 - c) Changement de la composition du milieu.
 - d) Protection par protecteurs.
 - e) Protection par électricité.

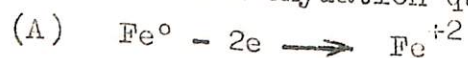
2. Problèmes et exercices.

Exercice 1. Une plaque en fer est plongée dans de l'acide chlorhydrique. On observe un dégagement de l'hydrogène de la surface de Fe, si on touche cette plaque avec un fil en cuivre, l'hydrogène commence à se dégager de la surface de cuivre, mais le fer continue à se dissoudre. Expliquer ce phénomène. Ecrire les processus cathodique et anodique de la corrosion électrochimique. Quel est le produit de la corrosion ?

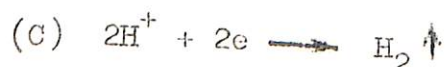
Solution : Quand une plaque en fer réagit sur l'acide chlorhydrique, on a une réaction simple d'oxydo-réduction sans séparation dans l'espace des processus d'oxydation et de réduction :



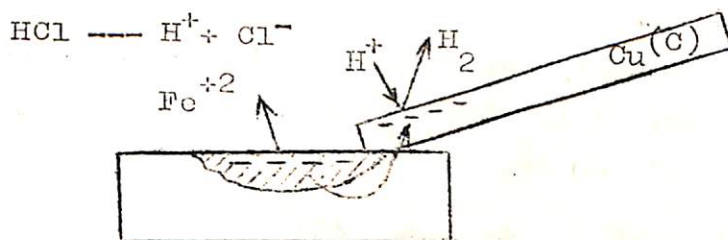
Quand on touche la plaque en fer plongée dans un électrolyte avec un fil en cuivre, on a la formation d'une pile galvanique. La corrosion électrochimique se produit. Le fer joue le rôle d'anode car il est plus actif que le cuivre. A la suite de la corrosion électrochimique sur l'anode c'est l'oxydation qui se produit.



Ainsi donc, le fer continue à se dissoudre sur la cathode on a la dépolarisation, autrement dit le cuivre en milieu acide on aura la dépolarisation par hydrogène.

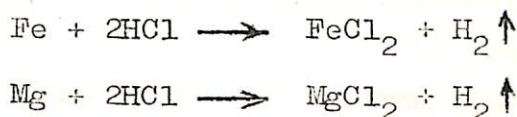


Sur le cuivre on a le dégagement d'hydrogène malgré l'absence de réaction entre HCl et Cu, de plus la vitesse de dégagement de l'hydrogène augmente. Le produit de la corrosion est FeCl₂. Le schéma de cette corrosion est le suivant :

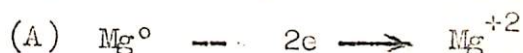


Exercice 2. Deux plaques l'une en fer l'autre en magnésium sont plongées séparément dans de l'acide chlorhydrique dilué. Qu'est-ce qui change si on réunit les deux plaques ?

Solution : Les deux plaques séparées réagissent sur l'acide chlorhydrique, parce que les deux métaux se trouvent dans le rang d'activité avant l'hydrogène .



On observe dans ce cas un dégagement de l'hydrogène à la surface des deux plaques, ce dégagement est plus intense sur le magnésium. Quand on réunit les deux plaques on aura la corrosion électrochimique. Le magnésium est plus actif que le fer, donc il joue le rôle d'anode



Sur le fer, qui est la cathode, on a en milieu acide la dépoliarisation par hydrogène.



Ainsi donc, dans ce cas on observe l'augmentation du dégagement de l'hydrogène de la surface de Fe alors que le fer ne se dissout pas. On observe également la diminution du dégagement d'hydrogène à la surface de Mg.

Exercice 3. On met dans un becher avec une solution saline exposé à l'air (pH=7) 1 morceau de fer pur, dans l'autre becher avec la même solution, on met un morceau de fer relié à un morceau de plomb. Au bout de quelques jours on détermine la présence des ions de Fe dans les deux bechers. Dans quel becher la concentration des ions de fer sera supérieure? Expliquer.

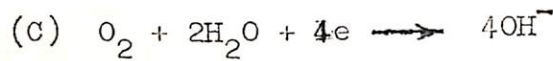
Solution : Dans une solution exposé à l'air, on a l'oxygène dissout dans l'eau. Le fer plonge dans une solution, dont le pH=7, subit la corrosion provoquée par la présence de l'oxygène dans le liquide. Cette corrosion sera très lente si le fer est assez pur, la présence des impuretés dans le fer (la fonte) augmente la vitesse de corrosion

(présence des piles micro-galvaniques).

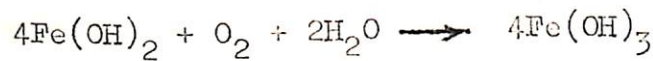
Ainsi donc, la corrosion du fer nous donne :

$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui est l'une des composants de la rouille.

Le fer en contact avec le plomb subira la corrosion électrochimique, en jouant le rôle d'anode avec la dépoliarisation par oxygène sur la cathode en Pb.



Le produit de la corrosion $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en présence d'oxygène s'oxyde pour donner $\text{Fe}(\text{OH})_3$



En plus la corrosion électrochimique du fer sera plus intense que la corrosion du fer pur.

Cela signifie que la concentration des ions Fe^{+3} dans le second becher sera supérieure.

Exercice 4. Ecrire les processus de destruction corrosive d'un objet en fer protégé par une couche protectrice en zinc (fer zingué), si cette couche possède des fissures.

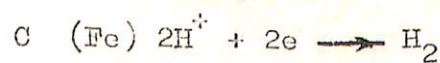
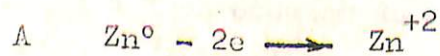
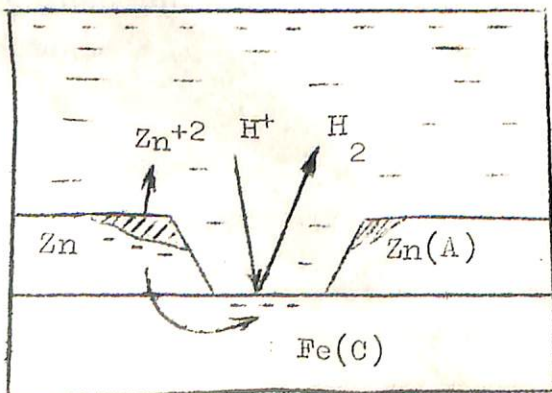
- a) en milieu acide ;
- b) en milieu neutre en présence d'oxygène.

Solution : Le recouvrement du fer par le zinc appartient à la protection anodique, c'est-à-dire que le métal de la couche protectrice est plus actif que celui de l'objet à protéger.

Si la couche protectrice possède des défauts, donc on aura corrosion électrochimique (deux métaux sont en contact).

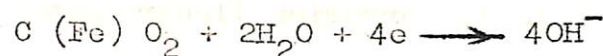
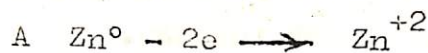
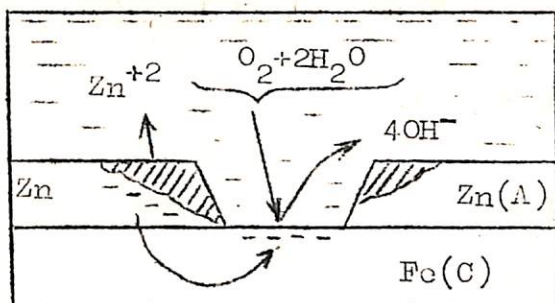
(On explique les mécanismes de la corrosion électrochimique avec dépoliarisation par hydrogène et par oxygène, pour cela on se sert de la matière théorique, Voir. Chimie. II partie. Electrochimie et chimie descriptive, pages 51-56, 62-64).

- a) en milieu acide :



Le produit de la corrosion est un sel de Zn^{+2} , donc on a la destruction de la couche protectrice.

b) en milieu neutre en présence d'oxygène :



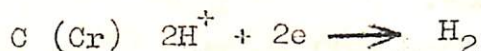
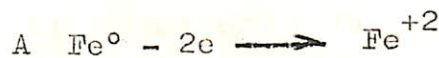
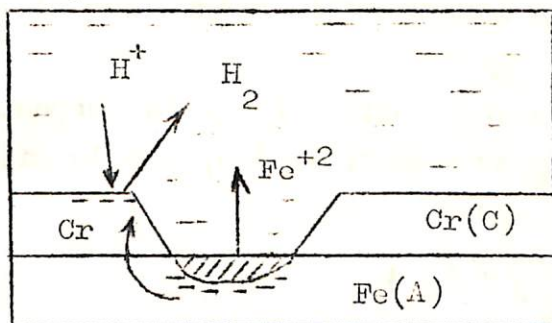
Le produit de la corrosion est $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Exercice 5. Ecrire les processus de destruction corrosive d'un objet en fer protégé par une couche protectrice en chrome (fer chromé), si cette couche possède des fissures).

- a) en milieu acide ;
- b) en milieu neutre en présence d'oxygène.

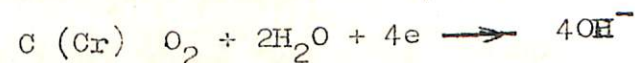
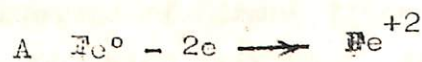
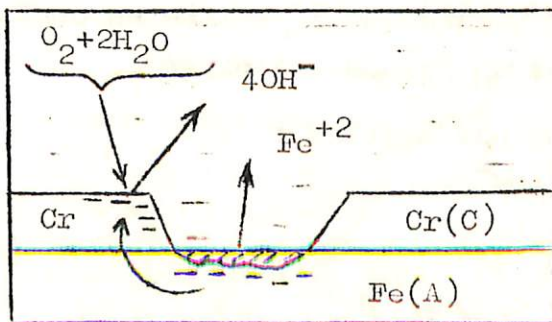
Solution : Le recouvrement du fer par le chrome appartient à la protection cathodique, c'est-à-dire que le métal de la couche protectrice est moins actif que celui de l'objet à protéger. Pour la couche protectrice avec des fissures on aura la corrosion électrochimique.

a) en milieu acide :



Le produit de la corrosion est un sel de Fe^{+2} , donc on a la destruction de l'objet.

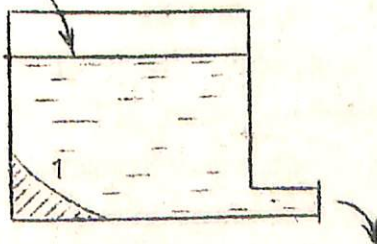
b) en milieu acide en présence d'oxygène :



Fe^{+2} en présence d'oxygène s'oxyde jusqu'à Fe^{+3} , donc le produit de la corrosion est la rouille ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Exercice 6. Expliquer pourquoi dans l'appareil en acier la zone de stagnation

- (1) subit la plus forte corrosion (voir dessin) ?
- (On a un milieu neutre et la présence d'oxygène).



Expliquer aussi, pourquoi pour l'appareil en Zn c'est le contraire qui a lieu.

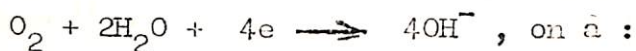
Solution : L'intensité de la corrosion électrochimique dépend de la force électromotrice de la pile formée, plus est grande la valeur de FEM plus la corrosion est intense.

Pour la corrosion électrochimique, on a :

$$FEM = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

(dépolarisation) (métal)

Pour la dépolarisation par oxygène :



$$E_{\text{cathode}} = E^\circ + \frac{0,058}{4} \log \frac{[O_2]}{[OH^-]^4}, \text{ ainsi donc}$$

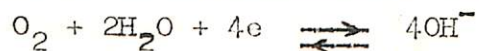
dans les zones bien aérées ($[O_2]$ est assez élevée) le potentiel de la cathode est supérieur à celui de la zone de stagnation. C'est-à-dire qu'au moment initial la FEM des zones bien aérées est supérieure à celle de la zone de stagnation donc au moment initial la corrosion des zones bien aérées sera plus intense, mais cette corrosion intense provoque la formation d'un milieu basique. On sait que le fer en milieu basique se passive, donc la corrosion du fer dans les zones bien aérées s'arrête tandis que dans les zones de stagnation elle continue.

Pour l'appareil en zinc c'est le contraire qui a lieu. La corrosion sera toujours très intense dans les zones bien aérées, car le milieu basique favorise la destruction du zinc :



Problème 1. Montrer par les calculs nécessaires que le platine en contact avec l'or ne subit jamais la corrosion, tandis que le cuivre en contact avec l'or la subit, mais seulement en présence d'oxygène.

Solution : Pour le processus de dépolarisation par oxygène :



Le potentiel d'oxydo-réduction, d'après la formule de Nernst sera :

$$E = E^\circ + \frac{0,058}{4} \log \frac{[O_2]}{[OH^-]^4}; \quad E^\circ = 0,401 \text{ V}$$

si la concentration d'oxygène est constante, on a :

$$E = 0,401 + 0,058 \text{ pOH}$$

En milieu neutre $E = 0,401 + 0,058 \cdot 7 = 0,807 \text{ V}$.

En milieu basique (pH \rightarrow tend à 13) E tend à 0,401 V.

Pour que la corrosion électrochimique avec la dépolarisation par oxygène se passe, il faut que :

$$FEM = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} > 0$$

$$\begin{array}{ccc} E_{\text{cathode}} & > & E_{\text{anode}} \\ \text{(dépolarisation)} & & \text{(métal)} \end{array}$$

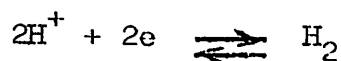
Ainsi donc, le potentiel d'électrode du métal (anode) doit être inférieur à 0,807 V en milieu neutre ou bien inférieur à 0,401 V en milieu fortement basique. Si le platine et l'or sont en contact, c'est le platine qui joue le rôle d'anode, mais le potentiel d'électrode du platine est supérieur à 0,807 ($E^{\circ}_{\text{Pb}^{+2}/\text{Pt}} = 1,19 \text{ V}$) donc il ne subit pas la corrosion électrochimique avec la dépolarisation par oxygène.

Mais le cuivre en contact avec l'or peut la subir, car son potentiel est inférieur à 0,807 V en milieu neutre et même inférieur à 0,401 V en milieu basique.

Il ne nous reste plus qu'à montrer l'absence de corrosion électrochimique avec la dépolarisation par hydrogène pour les deux cas en question.

Le potentiel d'oxydo-réduction pour la dépolarisation par hydrogène est :

$$E = E^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,058}{n} \log [\text{H}^+]^2, \quad n=2, \quad E^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0\text{V}$$



$$E = 0,0 + \frac{0,058}{2} \log [\text{H}^+]^2 = -0,058 \text{ pH}$$

En milieu acide $\text{pH} = 0$, le potentiel d'oxydo-réduction sera supérieur ($E = 0 \text{ V}$). Ainsi donc les métaux qui se trouvent après l'hydrogène dans le rang d'activité ne subissent pas la corrosion électrochimique avec la dépolarisation par hydrogène.

3. Devoirs à domicile.

Questions théoriques.

[3], pages 47 - 66 .

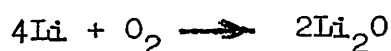
Propriétés générales des métaux.1. Questions théoriques.

1. Classification des métaux
2. Propriétés physiques des métaux
3. Théorie des bandes (des zones)
4. Propriétés chimiques des métaux
 - a) Action sur l'oxygène
 - b) Action sur les corps simples-oxydants
 - c) Action sur l'eau
 - d) Action sur les acides
 - e) Action sur les bases
 - f) Action sur les solutions aqueuses des sels
 - g) Interaction des métaux entre eux. Alliages métalliques.
5. Répartition et abondance des métaux dans la croûte terrestre.
6. Méthodes de préparation.
7. Purification. Préparation des métaux purs.

2. Problèmes et exercices sur les propriétés chimiques des métaux.

Exercice 1. Ecrire les équations des réactions d'oxydation des métaux alcalins suivantes : Li, Na, K dans l'atmosphère de l'air à la température ordinaire et à haute température.

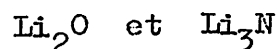
Solution : Li à la température ordinaire peut agir sur les deux composants de l'air O_2 et N_2 . A la température ordinaire, les métaux alcalins réagissent sur l'oxygène avec la formation d'oxydes :



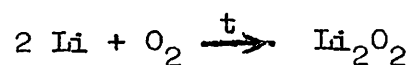
Le lithium est le seul métal réagissant sur l'azote à la température ordinaire :



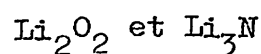
Donc, à la température ordinaire l'oxydation de lithium à l'air donne un mélange des deux corps :



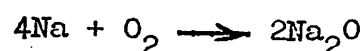
A haute température au lieu de l'oxyde de lithium on a la formation du peroxyde de lithium :



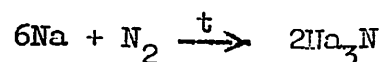
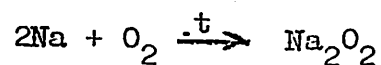
Donc à haute température le produit de l'oxydation de lithium à l'air est un mélange de :



Na a) à température ordinaire



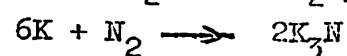
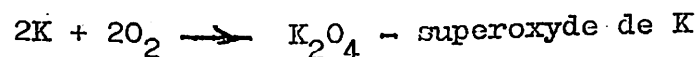
b) à haute température



K a) à température ordinaire



b) à haute température

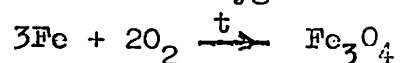


Exercice 2. En se basant sur le cours relatif aux propriétés chimiques des métaux, écrire les équations des réactions suivantes.

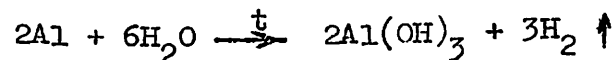
1) Action du fer sur l'oxygène à la température ordinaire :



2) Action du fer sur l'oxygène à haute température :



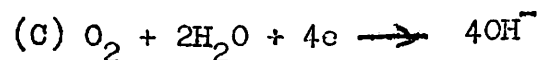
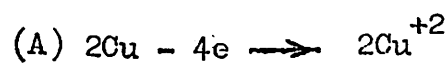
3) Action de l'aluminium sur l'eau à chaud :



4) Action du fer sur l'eau à chaud :



5) Action du cuivre sur l'eau en présence d'oxydant fort (O_2)
(corrosion électrochimique) :

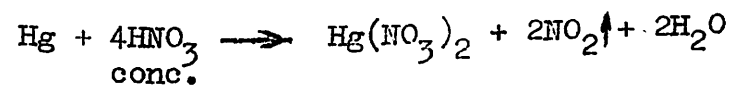


Le produit de la corrosion est $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

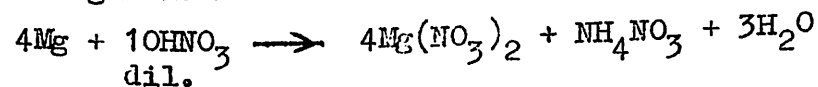
6) Action du manganèse sur l'acide chlorhydrique :



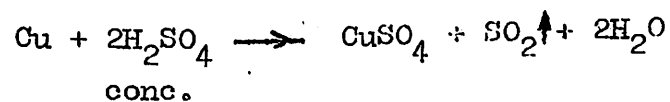
7) Action du mercure sur l'acide nitrique concentré :



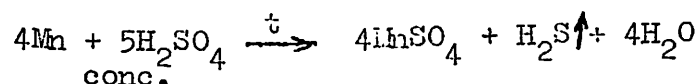
8) Action du magnésium sur l'acide nitrique dilué :



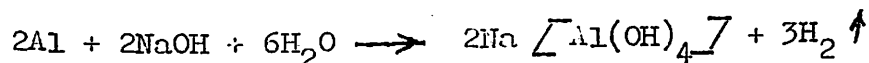
9) Action du cuivre sur l'acide sulfurique concentré :



10) Action du manganèse sur l'acide sulfurique concentré à chaud



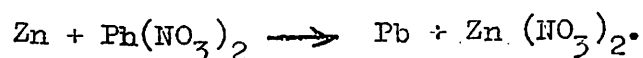
11) Action de l'aluminium sur la soude



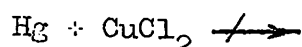
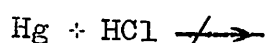
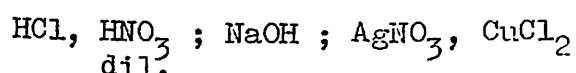
12) Action du béryllium sur la potasse à chaud



13) Action du Zn sur une solution aqueuse de nitrate de plomb



Exercice 3. Sur quels composés peut réagir le mercure :



Exercice 4. Quel métal parmi les métaux cités ci-dessous est le réducteur le plus actif :

Na, Ca, Mg, Al, Zn.

a) dans une solution aqueuse

b) dans un milieu non-aqueux.

Solution : Pour caractériser les propriétés oxydo-réductrices en solution aqueuse on se sert des valeurs des potentiels d'électrodes.

Pour les métaux en question, on a :

$$E^\circ_{\text{Ca}^{+2}/\text{Ca}^\circ} = - 2,87 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}^\circ} = - 2,71 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}^\circ} = - 2,37 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Al}^{+3}/\text{Al}^\circ} = - 1,66 \text{ V}$$

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

Le métal possédant le potentiel d'électrode inférieur est le réducteur le plus fort en milieu aqueux, donc c'est Ca qui est le réducteur le plus fort.

Pour caractériser les propriétés réductrices des métaux en milieu aqueux, on se sert des valeurs de l'énergie d'ionisation, le métal possédant l'énergie d'ionisation la plus faible est le réducteur le plus fort :

$$E_{i, Na} = 5,14 \text{ eV}$$

$$E_{i, Al} = 5,98 \text{ eV}$$

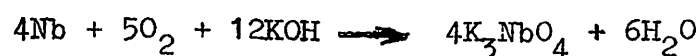
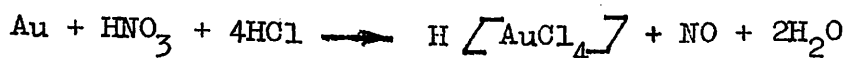
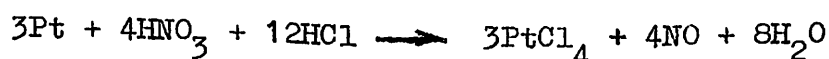
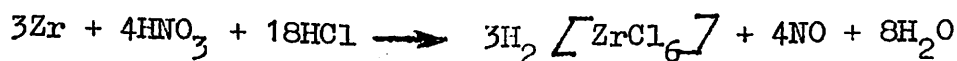
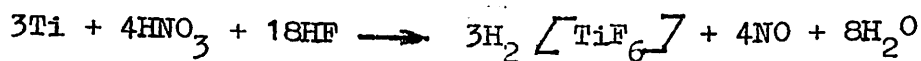
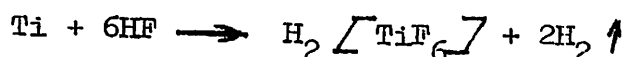
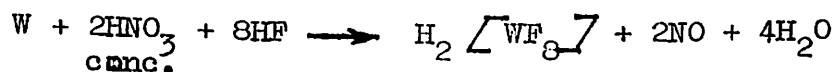
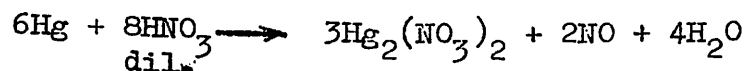
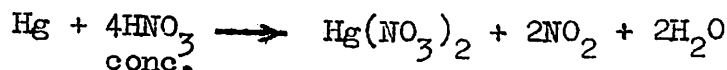
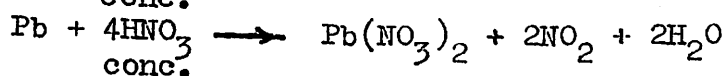
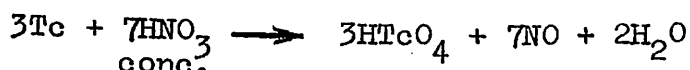
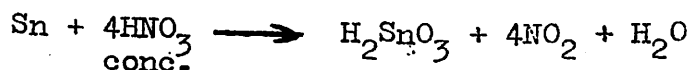
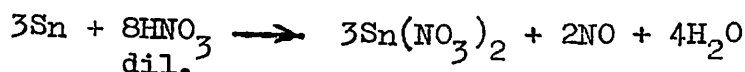
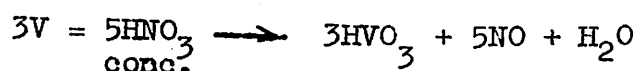
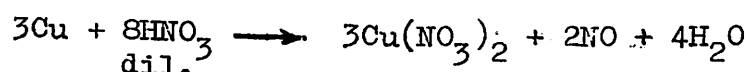
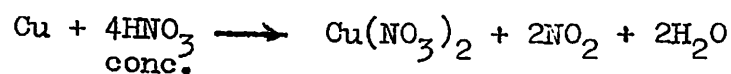
$$E_{i, Ca} = 6,11 \text{ eV}$$

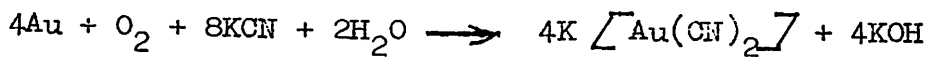
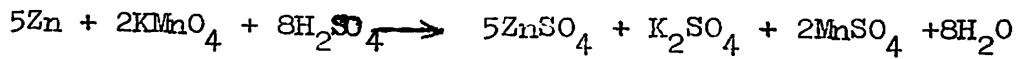
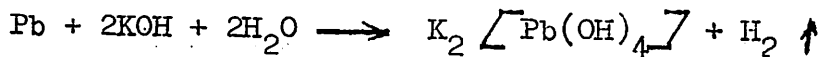
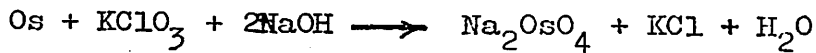
$$E_{i, Mg} = 7,64 \text{ eV}$$

$$E_{i, Zn} = 9,39 \text{ eV}$$

Le sodium est le réducteur le plus fort dans un milieu non-aqueux.

Exercice 5. Compléter et équilibrer les réactions d'oxydo-réductions suivantes :

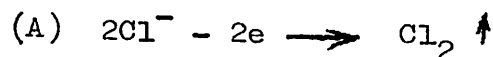
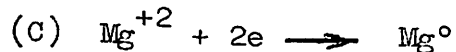
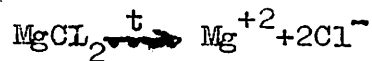




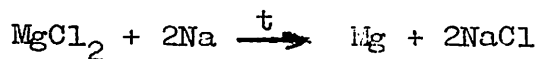
Exercice 6. Par quelles méthodes peut-on préparer le magnésium.

Solution: Le magnésium est un métal très actif, on ne peut le préparer que par électrolyse en masse fondue.

Par exemple: l'électrolyse de la masse fondue de MgCl_2



On peut aussi le préparer par métallothermie, en utilisant un métal dont l'affinité chimique vis à vis de l'élément chimique avec lequel est lié le magnésium, est supérieure, par exemple :



$$\Delta G^\circ_{298, \text{MgCl}_2} = -141,4 \text{ KJ/mole} ; \quad \Delta G^\circ_{298, \text{MgCl}_2} = -70,7 \text{ KJ/EG}$$

$$\Delta G^\circ_{298, \text{NaCl}} = -384,5 \text{ KJ/mole} ; \quad \Delta G^\circ_{298, \text{NaCl}} = -384,5 \text{ KJ/EG}$$

Donc, l'affinité chimique de Na vis à vis de chlore est supérieure.

On peut l'utiliser pour réduire le magnésium à partir de MgCl_2 .

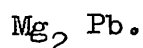
Problème 1. Quand on mélange les masses fondues de magnésium et de plomb, un composé intermétallique renfermant 81 % de Pb se forme. Quelle est sa formule.

Solution : $\text{Mg}_x \text{Pb}_y$

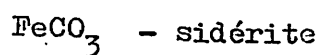
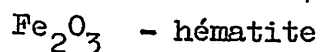
$$x : y = \frac{\% \text{ Mg}}{A_{\text{Mg}}} : \frac{\% \text{ Pb}}{A_{\text{Pb}}}$$

$$x : y = \frac{19}{24,3} : \frac{81}{207,2} = 0,782 : 0,391 = 2 : 1$$

Donc, la formule du composé intermétallique est :



Problème 2. Quel minéral parmi les minerais de fer cités ci-dessous est le plus riche en fer :



On suppose que les minerais ne renferment pas d'impuretés.

Solution : On calcule le pourcentage de fer dans chaque minéral, d'après la formule suivante :

$$\% \text{ Fe} = \frac{i \cdot 100 \cdot \text{AG}_{\text{Fe}}}{\text{MG}_{\text{minéral}}}; \text{ où : } i = \text{le nombre d'atomes de fer dans le minéral.}$$

Dans l'hématite, on a :

$$\% \text{ Fe} = \frac{2 \cdot 100 \cdot 56}{160} = 70 \%$$

Dans la sidérite, on a :

$$\% \text{ Fe} = \frac{1 \cdot 100 \cdot 56}{116} = 48,3 \%$$

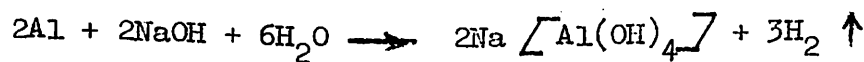
Donc, le minéral le plus riche en fer est l'hématite.

Problème 3. En chimie organique on utilise très souvent comme catalyseur des processus d'hydrogénation le nickel poreux dit Ni-Raney. Pour sa fabrication on prépare d'abord un alliage de nickel et d'aluminium, ensuite on traite ce dernier avec de la soude pour dissoudre l'aluminium, de cette manière on obtient le nickel poreux. On traite 10g d'un alliage Ni-Al renfermant 40% de Ni avec une solution de soude prise en excès. Quel est le volume du gaz dégagé, pris à $t = 20^\circ\text{C}$ et à $P = 600 \text{ mm de Hg}$.

Solution : On calcule la masse de l'aluminium.

$$m_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{alliage}} \cdot \% \text{ Al}}{100 \%} = \frac{10\text{g} \cdot 60 \%}{100 \%} = 6 \text{ g.}$$

On calcule le nombre de moles gazeuses obtenu



$$6\text{g d'Al correspondent à } n_{\text{AG,Al}} = \frac{6\text{g}}{27\text{g}} = 0,22$$

$$n_{\text{MG,H}_2} = \frac{n_{\text{AG,Al}} \cdot 3}{2} = 0,33 \text{ moles.}$$

On calcule le volume d'hydrogène.

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{n \cdot RT}{P} = \frac{0,33 \cdot 62400 \cdot 293}{600} = 10056 \text{ ml} = 10,056 \text{ l}$$

Problème 4. Déterminer le volume d'air (contenant 21% de O_2) pris dans les conditions normales, nécessaire pour faire brûler 1250 Kg de FeS_2 contenant 20% des impuretés. Quel volume de SO_2 obtient-on ?

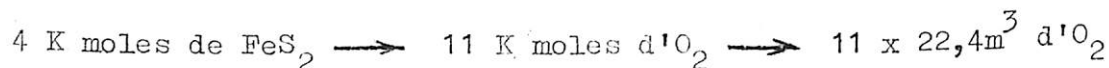
Solution : On calcule la masse de FeS_2 pur

$$m_{FeS_2} = \frac{m_{\text{minéral}} \cdot \% FeS_2}{100 \%} = \frac{1250 \cdot 80}{100} = 1000 \text{ Kg}$$

On calcule le nombre de K moles de FeS_2

$$n_{KMG, FeS_2} = \frac{m_{FeS_2}}{KMG_{FeS_2}} = \frac{1000 \text{ Kg}}{120 \text{ Kg}} = 8,33 \text{ K moles}$$

On calcule le volume d'oxygène

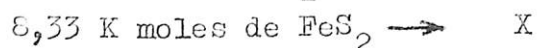


$$V_{O_2} = \frac{8,33 \cdot 11 \cdot 22,4}{4} = 513,1 \text{ m}^3 \text{ d}'O_2$$

On calcule le volume d'air

$$V_{\text{air}} = \frac{V_{O_2} \cdot 100 \%}{21 \%} = \frac{513,1 \text{ m}^3 \text{ d}'O_2}{21} = 2443,3 \text{ m}^3 \text{ d'air}$$

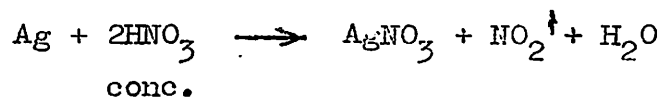
On calcule le volume de SO_2



$$V_{SO_2} = \frac{8,33 \cdot 8 \cdot 22,4}{4} = 373,2 \text{ m}^3 \text{ de } SO_2$$

Problème 5. Pour la détermination du pourcentage d'argent dans une monnaie ancienne en argent, on a dissout 0,3g de cette monnaie dans de l'acide nitrique concentré, ensuite on a précipité l'argent de la solution avec de l'acide chlorhydrique. La masse du précipité formé est égale à 0,199g. Quel est le pourcentage d'argent dans cette monnaie ?

Solution : Les réactions chimiques ayant lieu pendant l'analyse sont :



Selon les deux équations 1 AG_{Ag} donne 1 MG_{AgCl}

On calcule la masse d'argent

$$m_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{AgCl}} \cdot 1 \text{ AG}_{\text{Ag}}}{\text{MG}_{\text{AgCl}}} = \frac{0,199 \cdot 1 \cdot 108}{143,5} = 0,15\text{g}$$

On calcule le pourcentage d'argent dans la monnaie

$$\% \text{ Ag} = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot 100 \%}{m_{\text{monnaie}}} = \frac{0,15 \cdot 100}{0,30} = 50 \%$$

3. Devoirs à domicile

Problèmes et exercices à effectuer

[7], page 217, N° 782, 784, 735, 789.

Plan du TD N° 24.

Propriétés générales des non-métaux

1. Questions théoriques.

1. Généralités.
2. Propriétés physiques des non-métaux.
3. Propriétés chimiques des non-métaux
 - a) Action des non-métaux sur les métaux.
 - b) Action des non-métaux sur l'eau.
 - c) Action des non-métaux sur les acides.
 - d) Action des non-métaux sur les alcalis.
 - e) Interaction des non-métaux entre eux.
4. Répartition et abondance des non-métaux dans la nature.
5. Préparation des non-métaux.

2. Problèmes et exercices sur les propriétés chimiques des non-métaux.

Exercice 1. Pourquoi le fluor ne manifeste-t-il pas un degré d'oxydation positif? Pourquoi sa valence n'est égale qu'à 1 bien qu'il se trouve dans le septième groupe ?

Solution : Voir le plan du TD N°9. Liaison chimique.

Exercice 2. Expliquer pourquoi C, Si, S manifestent des valences caractéristiques paires, tandis que B, N, P, Cl, Br, I manifestent des valences caractéristiques impaires.

Solution : Voir le plan du TD N°9. Liaison chimique.

Exercice 3. Il est bien connu que les propriétés oxydantes des non-métaux dans les groupes augmentent de bas en haut, mais le phosphore manifeste une activité supérieure à celle de l'azote, malgré qu'il se trouve en bas par rapport à ce dernier. Expliquer ce phénomène.

Solution : L'azote se présente sous forme de la molécule $N \equiv N$, possédant une triple liaison dont l'énergie est de 225 Kcal/mole. L'énergie de liaison P-P dans la molécule P_4 du phosphore est égale à 48 Kcal/mole. Donc à cause de l'énergie d'activation (l'énergie nécessaire pour détruire les liaisons dans les molécules initiales) qui est assez importante pour l'azote, son activité apparente est assez faible. Ici, le facteur cinétique détermine l'activité des corps.

Exercice 4. Pourquoi le phosphore se rencontre dans la nature à l'état combiné tandis que son analogue l'azote existe à l'état natif.

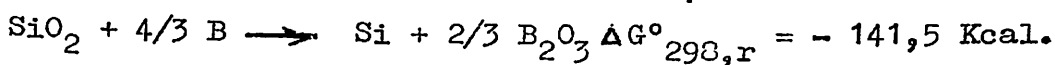
Solution : Cela s'explique par l'activité des corps simples. L'azote manifeste une activité très faible par rapport au phosphore surtout à la température ordinaire, c'est pourquoi il existe à l'état natif (N_2).

Exercice 5. Peut-on utiliser le bore et le carbone pour la réduction de Si à partir de SiO₂ ?

Solution : Pour répondre à cette question il faut connaître l'affinité chimique de tous ces éléments chimiques vis-à-vis de l'oxygène. Pour cela, on calcule l'énergie de Gibbs des réactions suivantes :

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{SiO}_2} = - 47,16 \text{ Kcal/mole} ; \Delta G^{\circ}_{298, \text{CO}_2} = - 94,25 \text{ Kcal/mole} ;$$

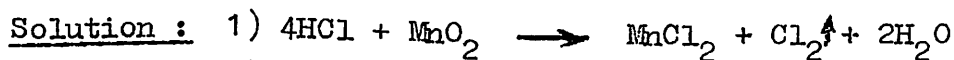
$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{B}_2\text{O}_3} = - 283 \text{ Kcal/mole.}$$



Les valeurs d'énergie de Gibbs des deux réactions sont négatives, donc l'affinité chimique de C et de B sont supérieures à celle de Si vis-à-vis de l'oxygène.

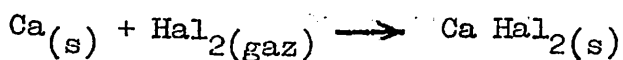
Cela signifie que l'on peut utiliser les deux non-métaux pour la réduction de Si à partir de SiO₂ .

Exercice 6. Indiquer une méthode de préparation du brome, à partir des réactifs suivants : NaBr ; HCl et MnO₂. Présenter les équations des réactions correspondantes.



Exercice 7. En utilisant les valeurs de l'énergie de Gibbs comparer l'activité des halogènes vis-à-vis de métaux.

Solution : On étudie l'activité des halogènes (F₂ ; Cl₂ ; Br₂ ; I₂) vis-à-vis du calcium :



Dans le guide on cherche les valeurs d'énergie de Gibbs de formation des halogénures correspondants.

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{CaF}_2} = - 1162,9 \quad \text{Kj/mole}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{CaCl}_2} = - 749,5 \quad \text{Kj/mole}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{CaBr}_2} = - 655,4 \quad \text{Kj/mole}$$

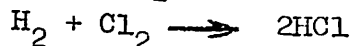
$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{CaI}_2} = - 529,2 \quad \text{Kj/mole.}$$

D'après les valeurs de l'énergie de Gibbs l'affinité chimique des halogènes vis-à-vis des métaux augmente dans la série I₂ → Br₂ → Cl₂ → F₂, ainsi donc leur activité vis-à-vis des métaux augmente aussi dans la série I₂ → Br₂ → Cl₂ → F₂.

Exercice 8. Citer des exemples des réactions pour le chlore dans lesquelles il manifeste a) les propriétés oxydantes, b) les propriétés réductrices, c) la propriété de dismutation.

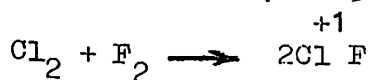
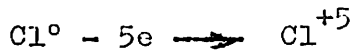
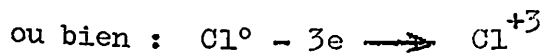
Solution : a) Propriétés oxydantes.

Dans ce cas le chlore doit diminuer son degré d'oxydation



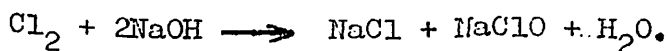
b) Propriétés réductrices.

Pour manifester cette propriété le chlore doit augmenter son degré d'oxydation.



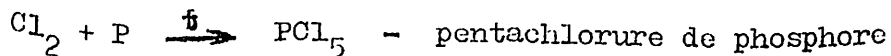
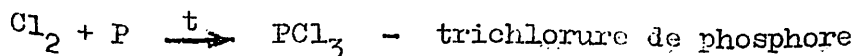
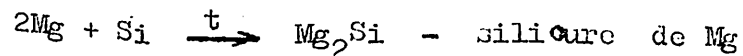
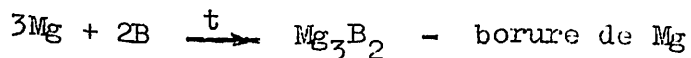
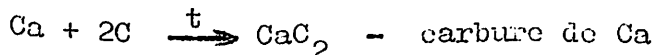
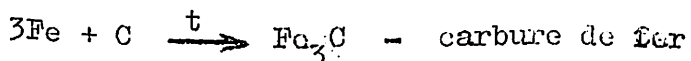
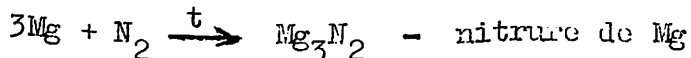
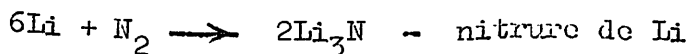
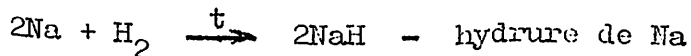
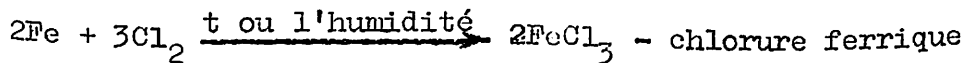
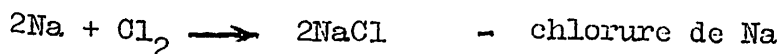
c) Dismutation.

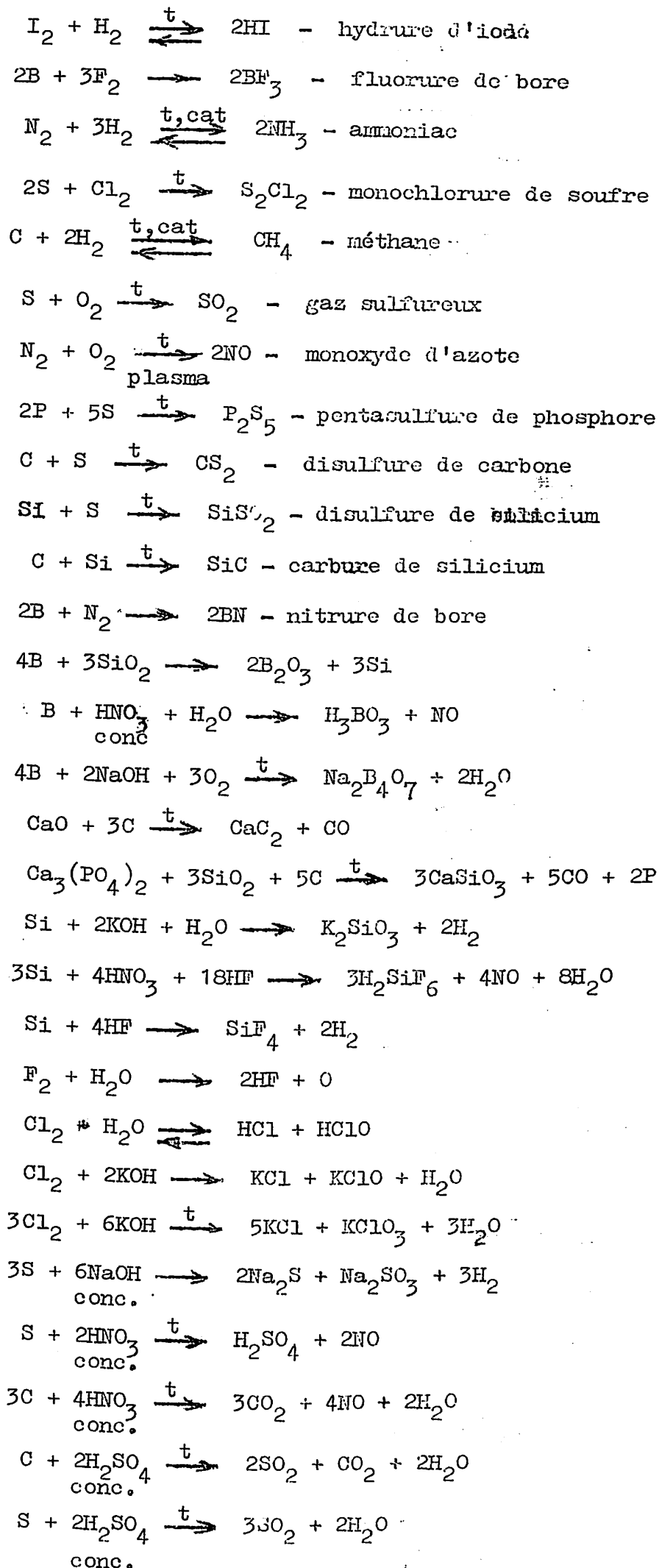
Le chlore augmente et diminue à la fois son degré d'oxydation.

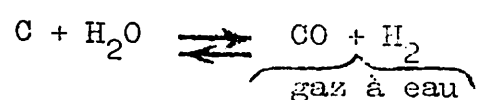
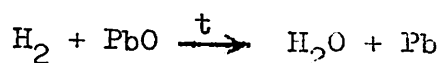
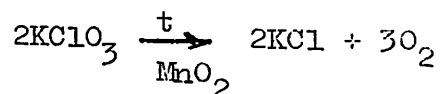
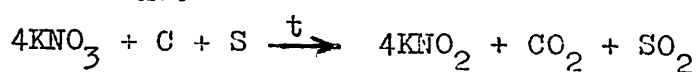
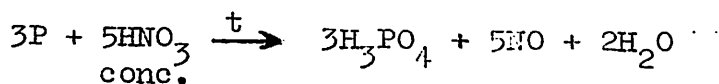


Exercice 9. Compléter et équilibrer les équations des réactions suivantes.

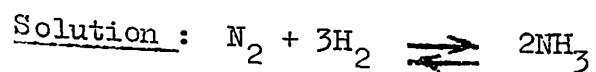
Indiquer les conditions et les noms des produits.







Probl\u00e8me 1. Quel est le rendement de la r\u00e9action de synth\u00e8se de l'ammoniac \u00e0 la temp\u00e9rature ordinaire. Que faut-il faire pour augmenter le rendement ? (La concentration de l'azote dans le m\u00e9lange initial est \u00e9gale \u00e0 0,1 mole/l).



On calcule ΔG de la r\u00e9action :

$$\Delta G^\circ_{298,r} = 2\Delta G^\circ_{298,\text{NH}_3} = 2 \cdot (-16,7) = -33,4 \text{ Kj.}$$

On calcule K_e

$$\Delta G^\circ_{298,r} = -2,303 \cdot RT \log K_e$$

$$R = 8,31 \text{ Kj/mole.K}$$

$$\log K_e = -\frac{\Delta G^\circ_{298,r}}{2,303 \cdot RT} = -\frac{-33,4}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298} = 0,00586$$

$$K_e = 1,016$$

Supposons que les r\u00e9actifs sont pris en quantit\u00e9s stach\u00e9om\u00e9triques dans ce cas les concentrations initiales des r\u00e9actifs sont :

$$[\text{N}_2] = a$$

$$[\text{H}_2] = 3 [\text{N}_2], \text{ donc}$$

$$[\text{H}_2] = 3a$$

A l'\u00e9tat d'\u00e9quilibre les concentrations sont :

$$[\text{H}_2] = a - X$$

$$[\text{H}_2] = 3a - 3X$$

$$[\text{NH}_3] = 2X$$

L'expression math\u00e9matique de la constante d'\u00e9quilibre sera :

$$K_e = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

$$1,016 = \frac{(2X)^2}{(a-X)(3a-3X)^3}$$

$$6,858 (a-X)^4 = X^2$$

$$X = (a + 0,191) \pm 0,191 \sqrt{10,471 a + 1}$$

si $a = 0,1$; $X = 0,0178$.

On calcule le rendement de la réaction :

$$R = \frac{X}{a} \cdot 100 \% = \frac{0,0178}{0,1} \cdot 100 \% = 17,8 \%$$

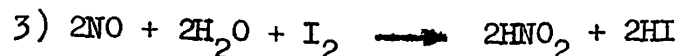
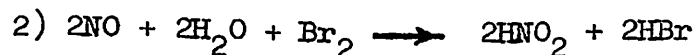
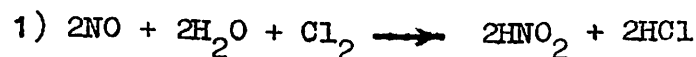
On cherche dans le guide $\Delta H^\circ_{298, \text{NH}_3} = -11,04$ Kcal/mole

$$\Delta H^\circ_{298, r} = 2 \Delta H^\circ_{298, \text{NH}_3} = -22,08 \text{ Kcal}$$

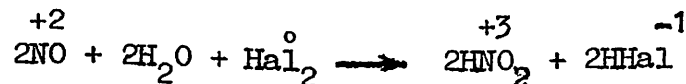
Donc, la réaction est exothermique.

Pour augmenter le rendement de cette réaction il faut diminuer la température mais il faut augmenter la pression car le nombre de moles des corps gazeux après la réaction est inférieur à celui des corps gazeux initiaux.

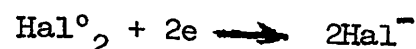
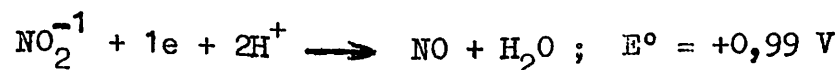
Problème 2. En utilisant les potentiels rédox déterminer la possibilité des réactions d'oxydo-réductions suivantes .



Solution : Sous forme générale les trois réactions s'inscrivent de la manière suivante :



on a deux demi-réactions suivantes



Pour les réactions en question c'est l'halogène qui joue le rôle d'oxydant

$$\text{FEM} = E_{\text{oxydant, halogène}} - E_{\text{réducteur, NO}}$$

cette FEM doit être positive, donc

$$E_{\text{halogène}} > E_{\text{réducteur, NO}}$$

Pour les halogènes on a les valeurs des potentiels rédox suivantes :

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,359 \text{ V}$$

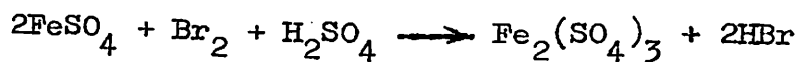
$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,087 \text{ V}$$

$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,536 \text{ V}$$

Les potentiels rédox pour le chlore et le brome sont supérieures à celui de réducteur, donc les réactions avec le chlore et le brome sont possibles. La réaction en question avec l'iode n'est pas possible dans le sens direct.

Problème 3. Soit de l'eau de brome qui renferme 3,6g de brome dans 100g d'eau de brome. Combien de grammes d'eau de brome faut-il prendre pour oxyder 7,6g de FeSO_4 en solution acide (en présence de H_2SO_4) ?

Solution : L'équation de la réaction en question est la suivante :



(Voir plan du TD N°10 . Réactions d'oxydo-réduction)

$$n_{\text{EG}, \text{FeSO}_4} = n_{\text{EG}, \text{Br}_2}$$

$$\text{EG}_{\text{FeSO}_4} = \frac{\text{MG}_{\text{FeSO}_4}}{1} = 152\text{g}, \text{ car } \text{Fe}^{+2} - 1\text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{+3}$$

$$\text{EG}_{\text{Br}_2} = \frac{\text{MG}_{\text{Br}_2}}{2} = 80\text{g}, \text{ car } \text{Br}^0_2 + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{Br}^-$$

$$n_{\text{EG}, \text{FeSO}_4} = \frac{m_{\text{FeSO}_4}}{\text{EG}_{\text{FeSO}_4}} = \frac{7,6}{152} = 0,05 \text{ EG}$$

$$n_{\text{EG}, \text{Br}_2} = n_{\text{EG}, \text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ EG}$$

$$m_{\text{Br}_2} = \text{EG}_{\text{Br}_2} \cdot n_{\text{EG}, \text{Br}_2} = 0,05 \cdot 80 \text{ g} = 4\text{g de Br}_2$$

On trouve la masse d'eau de brome

$$100 \text{ g d'eau de brome renferment } - 3,6\text{g de Br}_2$$

$$X \text{ g } \text{ ---"---"---"---"--- } - 4\text{g de Br}_2$$

$$X = \frac{100 \cdot 4}{3,6} = 111,1 \text{ g d'eau de brome.}$$

3. Devoirs à domicile

Questions théoriques

[3], pages 87-100

Problèmes et exercices à effectuer

[7], page 217, N° 783, 787, 788.

Composés binaires.1. Questions théoriques

1. Composés binaires des éléments chimiques et caractères de leurs liaisons chimiques.
2. Composés binaires d'hydrogène. Hydracides. Hydrures.
3. Composés binaires des halogènes (halogénures).
4. Composés oxygénés. Oxydes. Hydroxydes.
5. Sulfures.
6. Nitrures.
7. Carbures.
8. Siliciures.
9. Borures.

2. Problèmes et exercices sur les composés binaires.

Exercice 1. Quel est le changement de la nature de la liaison chimique dans la série :



Solution : Dans le rang CsBr -- CsCl -- CsF de gauche à droite la différence d'électronégativité des deux éléments chimiques augmente, la charge effective sur l'atome de Cs augmente aussi :

$$\text{CsBr} \quad \delta = + 0,81$$

$$\text{CsCl} \quad \delta = + 0,88$$

$$\text{CsF} \quad \delta = + 0,96$$

Le caractère de la liaison est ionique et en plus ce caractère augmente dans la série CsBr \longrightarrow CsCl \longrightarrow CsF.

On sait que les halogénures dont la liaison est ionique sont de nature saline. Ainsi donc tous les halogénures de Cs sont de nature saline et cette nature saline augmente dans la série CsBr \longrightarrow CsCl \longrightarrow CsF.

Exercice 2. Étudier la nature chimique des oxydes suivants :

CO_2 ; SiO_2 ; GeO_2 ; SnO_2 ; PbO_2 en fonction du type de liaison chimique.

Solution : La différence d'électronégativité dans cette série est la suivante :

$$\begin{array}{cccccc} \text{CO}_2 & \text{SiO}_2 & \text{GeO}_2 & \text{SnO}_2 & \text{PbO}_2 & \\ \Delta = 1,0 & \Delta = 1,7 & \Delta = 1,7 & \Delta = 1,8 & \Delta = 1,9 & \end{array}$$

Avec l'augmentation de la différence d'électronégativité le caractère ionique de la liaison augmente.

On sait qu'avec l'augmentation du caractère ionique de la liaison "élément-oxygène" dans un oxyde la nature chimique passe des propriétés acides aux propriétés basiques par l'intermédiaire des propriétés amphotères.

CO₂ et SiO₂ - sont des oxydes acides. Le caractère acide de SiO₂ est plus faible que celui de CO₂. Les autres oxydes sont amphotères. Dans le rang GeO₂ - SnO₂ - PbO₂ on a augmentation de la prédominance des propriétés basiques (GeO₂ est amphotère avec prédominance des propriétés acides).

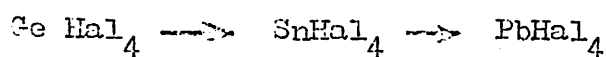
Exercice 3. Comment varie l'activité chimique des halogénures suivants : CF₄ - CCl₄ - CBr₄ - CI₄ quand ils participent à des réactions chimiques au cours desquelles la liaison C-Hal se rompt.

Solution : Pour la comparaison de l'activité des corps différents participants dans une réaction chimique il faut étudier l'énergie de la liaison qui participe dans cette transformation.

C - F	E = 116,3	Kcal/mole
C - Cl	E = 75,8	Kcal/mole
C - Br	E = 63,3	Kcal/mole
C - I	E = 47,2	Kcal/mole.

Dans la série CF₄ → CCl₄ → CBr₄ → CI₄ on a diminution de l'énergie de liaison C-Hal donc l'activité chimique de ces composés dans les réactions s'accompagnant de la rupture de la liaison C-Hal augmente dans la série CF₄ → CI₄.

Exercice 4. Pourquoi la stabilité thermique diminue-t-elle dans la série :



Solution : A titre d'exemple on étudie la stabilité thermique des chlorures de ces éléments chimiques GeCl₄ → SnCl₄ → PbCl₄

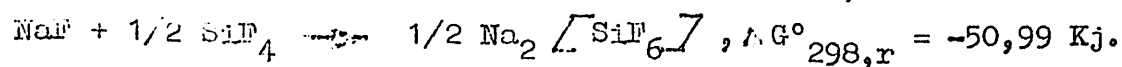
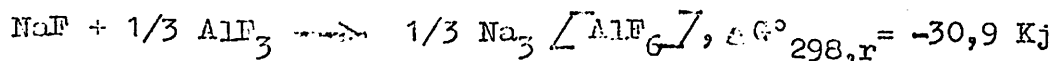
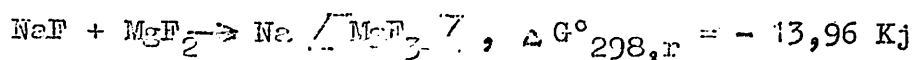
Pour comparer la stabilité thermique de ces composés on étudie les valeurs des potentiels isobare-isothermiques

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{293, \text{GeCl}_4} &= \\ \Delta G^\circ_{298, \text{SnCl}_4} &= -113,3 \text{ KJ/mole} \\ \Delta G^\circ_{298, \text{PbCl}_4} &= \end{aligned}$$

On voit que dans la série GeCl₄ → SnCl₄ → PbCl₄ l'énergie de Gibbs de formation de ces corps augmente, donc la stabilité thermique diminue.

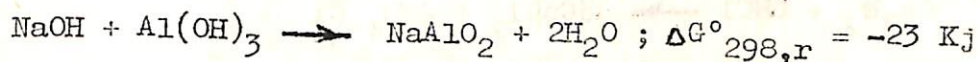
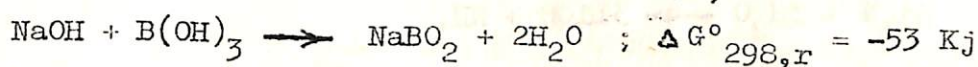
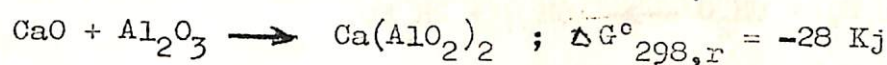
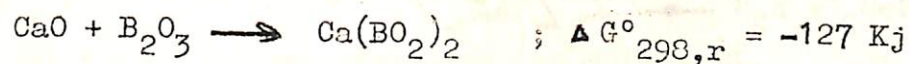
Exercice 5. Comment change la nature chimique des fluorures suivants : MgF₂ ;

AlF₃ ; SiF₄ sachant que :

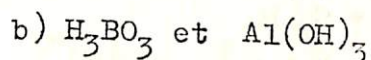
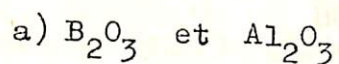


Solution : D'après les valeurs des énergies de Gibbs des réactions des tous ces corps sur le fluorure de sodium possédant une nature saline, on peut faire la conclusion que la nature acidifiable de ces corps dans le rang $MgF_2 \rightarrow AlF_3 \rightarrow SiF_4$ augmente, car l'affinité chimique dans cette série augmente de gauche à droite vis-à-vis d'un composé de nature saline.

Exercice 6. Soit les réactions



Comparer les propriétés acido-basiques des couples :



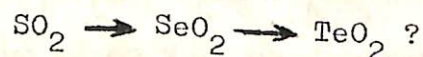
Exemple de solution : a) D'après les valeurs de énergies de Gibbs des réactions

B_2O_3 et Al_2O_3 avec CaO , possédant la nature basique on peut conclure que la nature acide de B_2O_3 est supérieure à celle de Al_2O_3 , car son affinité chimique vis-à-vis d'un composé basique est supérieure.

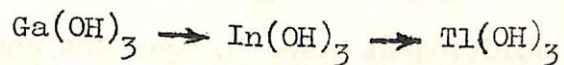
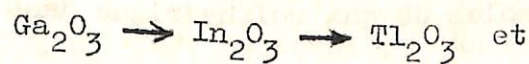
En réalité Al_2O_3 - est amphotère

B_2O_3 - est acide.

Exercice 7. Comment changent les propriétés acido-basiques dans la série

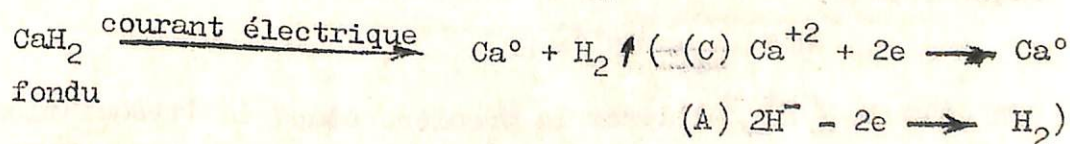


Exercice 8. Prouver que dans les rangs :



la stabilité thermique et les propriétés basiques augmentent.

Exercice 9. Compléter et équilibrer les équations des réactions suivantes. Nommer les produits des réactions et indiquer les conditions expérimentales.





Problème 1. On fait barboter 0,04 moles de gaz sulfhydrique dans un litre d'eau distillée. Quel est le pH de la solution obtenue (Le gaz est complètement dissout dans l'eau).

Solution : La dissolution du gaz sulfhydrique dans l'eau donne l'acide sulfhydrique faible.



On calcule $[\text{H}^+]$ d'après la première étape de dissociation

$$K'_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad ; \quad K'_{d, \text{H}_2\text{S}} = 8,7 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-], \text{ donc :}$$

$$[H^+] = \sqrt{[H_2S] \cdot K'_d}$$

$$[H_2S] = 0,04 \text{ mole/l}$$

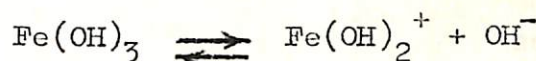
$$[H_2S] = \sqrt{0,04 \cdot 8,7 \cdot 10^{-8}} = \sqrt{34,8 \cdot 10^{-10}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$$

On calcule le pH

$$pH = -\log [H^+] = -\log 5,9 \cdot 10^{-5} = 4,229$$

Problème 2. Calculer le pH d'une solution saturée de $Fe(OH)_3$.

Solution : On calcule la concentration des anions OH^- d'après la première étape de la dissociation



$$K'_d = \frac{[Fe(OH)_2^+] \cdot [OH^-]}{[Fe(OH)_3]} ; K'_d, Fe(OH)_3 = 1,12 \cdot 10^{-11}$$

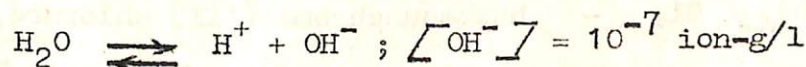
On cherche dans le guide $[Fe(OH)_3]$, d'après la solubilité on a :

$$[Fe(OH)_3] = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ mole/l}$$

$$[Fe(OH)_2^+] = [OH^-]$$

$$[OH^-] = \sqrt{K'_d \cdot [Fe(OH)_3]} = \sqrt{1,12 \cdot 10^{-11} \cdot 4,5 \cdot 10^{-10}} = 7,1 \cdot 10^{-11} \text{ ion-g/l.}$$

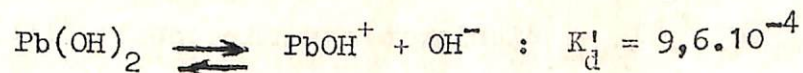
On a la solution aqueuse dans laquelle H_2O cède à la solution des anions OH^- et $Fe(OH)_3$ aussi. La concentration des ions OH^- cédés par $Fe(OH)_3$ est beaucoup plus faible que celle des ions OH^- cédés par H_2O



donc $Fe(OH)_3$ n'influe presque pas sur le pH d'eau.

Le pH de la solution saturée de $Fe(OH)_3$ est égal à 7.

Remarque importante: Pour la solution saturée de $Pb(OH)_2$, on a :



$$K'_d = \frac{[PbOH^+] \cdot [OH^-]}{[Pb(OH)_2]}$$

$$S_{Pb(OH)_2} = 1,36 \cdot 10^{-7} \text{ mole/l}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K'_d \cdot [Pb(OH)_2]} = \sqrt{9,6 \cdot 10^{-4} \cdot 1,36 \cdot 10^{-7}} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ ion-g/l}$$

La concentration des ions OH^- envoyés par $Pb(OH)_2$ est supérieure à 10^{-7} ion-g/l donc :

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 1,14 \cdot 10^{-5} = 4,943$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4,913 = 9,057.$$

3. Devoirs à domicile

Questions théoriques

[3], pages 101-119

Exercices à effectuer

[7], page 219, N° 796, 797, 798.

Plan du TD N° 26.

Composés complexes.

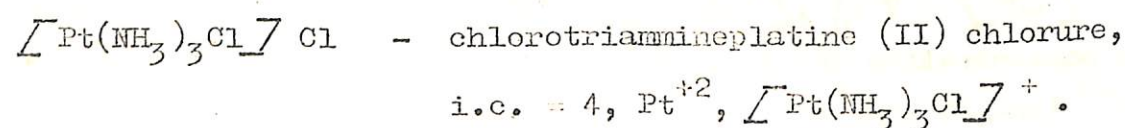
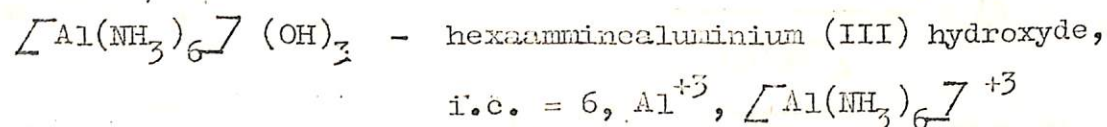
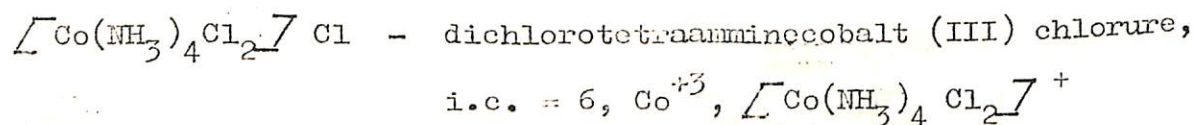
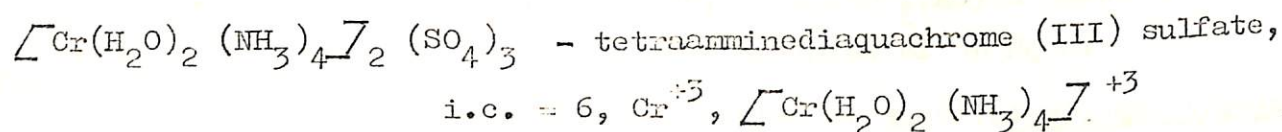
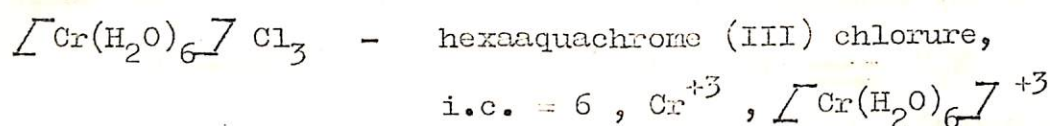
1. Questions théoriques.

1. Notion sur les composés complexes
2. Structure des composés complexes
3. Indice de coordination
4. Nature des forces de formation des complexes
5. Théorie du champ cristallin
6. Théorie du champ des ligands
7. Méthode des liaisons valentes
8. Classification des complexes
9. Nomenclature des complexes
10. Formation des complexes
11. Stabilité des composés complexes. Constante d'instabilité.
12. Sels hydratés et sels doubles
13. Isomérisation des composés complexes
14. Rôle des composés complexes.

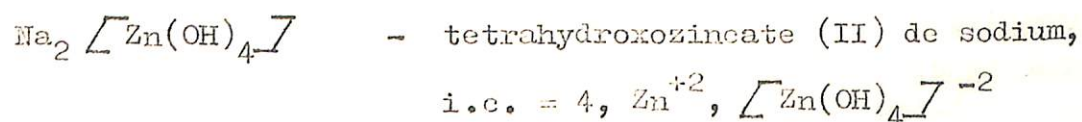
2. Problèmes et exercices sur les complexes.

Exercice 1. Nommer les complexes suivants. Déterminer l'indice de coordination, la charge de l'agent de formation des complexes et la charge de la sphère interne.

a) Complexes cationiques.



b) Complexes anioniques.



- $K \left[AuCl_4 \right]$ - tetrachloroorate (III) de potassium,
 i.c. = 4, Au^{+3} , $\left[AuCl_4 \right]^{-1}$
- $Na \left[Al(OH)_4 \right]$ - tetrahydroxoaluminate (III) de sodium,
 i.c. = 4, Al^{+3} , $\left[Al(OH)_4 \right]^{-1}$
- $Na_3 \left[Al(OH)_6 \right]$ - hexahydroxoaluminate (III) de sodium,
 i.c. = 6, Al^{+3} , $\left[Al(OH)_6 \right]^{-3}$
- $K_4 \left[Fe(CN)_6 \right]$ - hexacyanoferrate (II) de potassium,
 i.c. = 6, Fe^{+2} , $\left[Fe(CN)_6 \right]^{-4}$
- $K \left[Co(NO_2)_4 (NH_3)_2 \right]$ - tetranitrodiamminecobaltate (III) de potassium,
 i.c. = 6, Co^{+3} , $\left[Co(NO_2)_4 (NH_3)_2 \right]^{-}$
- $K_2 \left[Pt Cl(OH)_5 \right]$ - chloropentahydroxoplatinate (IV) de potassium,
 i.c. = 6, Pt^{+4} , $\left[Pt Cl(OH)_5 \right]^{-2}$

c) Complexes neutres.

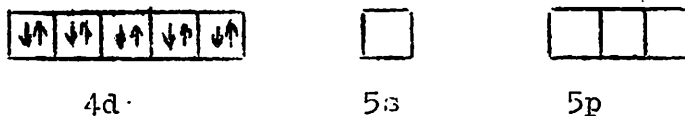
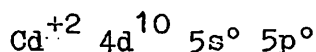
- $\left[Fe(CO)_5 \right]^0$ - pentacarbonyle de fer., i.c. = 5, Fe^0
- $\left[Pt(NH_3)_2 I_4 \right]^0$ - tetraiododiammineplatine, i.c. = 6, Pt^{+4}
- $\left[Co(H_2O)_3(OH)_3 \right]^0$ - trihydroxotriaqua cobalt, i.c. = 6, Co^{+3}

Exercice 2. Ecrire les formules des complexes suivants. Quel est l'indice de coordination de l'agent de formation des complexes et la charge de la sphère interne.

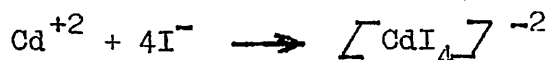
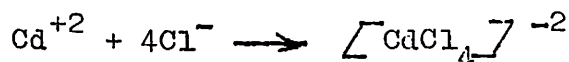
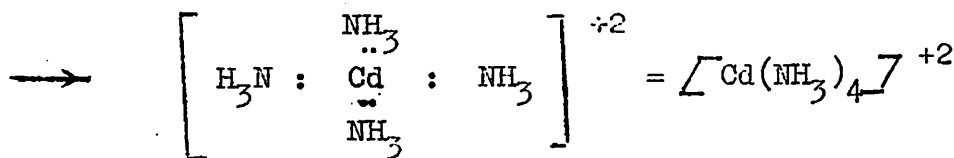
- 1) Trichloronitrodiammine platine - $\left[Pt(NH_3)_2 Cl_3 NO_2 \right]^0$, i.c. = 6
- 2) Dinitrochlorotriammine cobalt - $\left[Co(NH_3)_3 Cl(NO_2)_2 \right]^0$, i.c. = 6
- 3) Bromotriammine platine (II) bromure - $\left[Pt(NH_3)_3 Br \right]^{+1} Br$, i.c. = 4
- 4) Chloronitrotetraammine platine (IV) chlorure - $\left[Pt(NH_3)_4 ClNO_2 \right]^{+2} Cl_2$,
i.c. = 6
- 5) Hexaamminefer (III) iodure - $\left[Fe(NH_3)_6 \right]^{+3} I_3$, i.c. = 6
- 6) Tetranitrodiamminecobaltate (III) de potassium - $K \left[Co(NH_3)_2 (NO_2)_4 \right]^{-1}$, i.c. = 6
- 7) Bromopentanitroplatinate (IV) de potassium -
 $K_2 \left[Pt Br(NO_2)_5 \right]^{-2}$, i.c. = 6
- 8) Hexachloroplatinate (IV) de sodium - $Na_2 \left[PtCl_6 \right]^{-2}$, i.c. = 6
- 9) Hexacyanoferrate (III) de potassium - $K_3 \left[Fe(CN)_6 \right]^{-3}$, i.c. = 6.

Exercice 3. En appliquant la méthode MOM trouver l'indice de coordination de Cd^{+2} dans les composés complexes. Citer les exemples des complexes dans lesquels Cd^{+2} joue le rôle d'agent de formation des complexes.

Solution : La configuration électronique de Cd^0 est: $\text{Cd}^0 4d^{10} 5s^2 5p^0$
 Pour les cation Cd^{+2} ce sera :

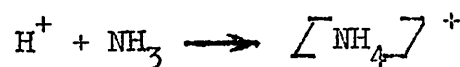


Possédant 4 cases quantiques libres, le cation Cd^{+2} peut jouer le rôle d'accepteur manifestant l'indice de coordination 4. L'interraction de Cd^{+2} est préférable avec les anions et avec les molécules polaires, qui possèdent les paires électroniques

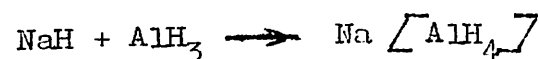
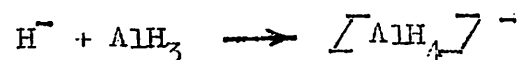
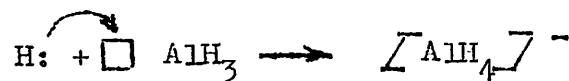


Exercice 4. A quel état d'oxydation l'hydrogène peut-il entrer dans la composition des complexes ?

Solution : A l'état d'oxydation +1, l'hydrogène joue le rôle d'accepteur, dans ce cas il peut participée à la formation d'un complexe avec l'agent de formation des complexes qui se manifeste comme le donneur (avec une paire électronique), par exemple :

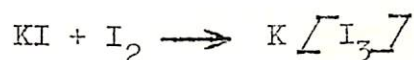


A l'état d'oxydation -1, l'hydrogène doit jouer le rôle de donneur, par exemple :



Exercice 5. Pourquoi la solubilité de l'iode est-elle plus grande dans une solution de KI que dans l'eau ?

Solution : L'augmentation de la solubilité de l'iode dans la solution aqueuse de KI s'explique par la formation du sel complexe $K \left[I_3 \right]$. Possédant une solubilité importante.



Exercice 6. A partir des quels corps et par quelles méthodes peut-on préparer les complexes suivants : $K_3 \left[Fe(CN)_6 \right]$; $K_4 \left[Fe(CN)_6 \right]$; $\left[Cu(NH_3)_4 \right] (OH)_2$; $\left[Ag(NH_3)_2 \right] Cl$; $\left[Pt(NH_3)_2 Cl_2 \right]$; $K \left[Al(OH)_4 \right]$; $\left[Pt(NH_3)_4 \right] Cl_2$.

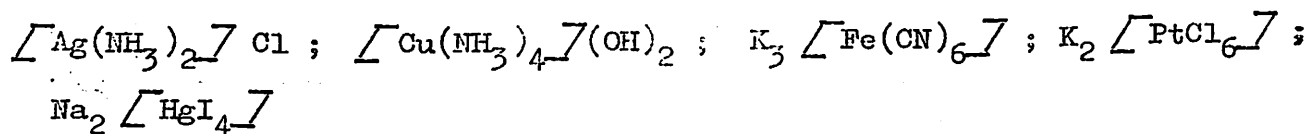
Solution :

- a) $3KCN + Fe(CN)_3 \longrightarrow K_3 \left[Fe(CN)_6 \right]$ - réaction d'addition
- b) $4KCN + Fe(CN)_2 \longrightarrow K_4 \left[Fe(CN)_6 \right]$ - réaction d'addition
- c) $Cu(OH)_2 + 4NH_4OH \longrightarrow \left[Cu(NH_3)_4 \right] (OH)_2 + 4H_2O$ - réaction d'implantation
- d) $AgCl + 2NH_4OH \longrightarrow \left[Ag(NH_3)_2 \right] Cl + 2H_2O$ - réaction d'implantation
- e) $KOH + Al(OH)_3 \longrightarrow K \left[Al(OH)_4 \right]$ - réaction d'addition
- f) $PtCl_2 + 4NH_4OH \longrightarrow \left[Pt(NH_3)_4 \right] Cl_2 + 2H_2O$ - réaction d'implantation
- g) $PtCl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow \left[Pt(NH_3)_2 Cl_2 \right] + 2H_2O$ - réaction d'addition.

Exercice 7. Compléter et équilibrer les équations des réactions suivantes :

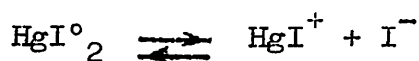
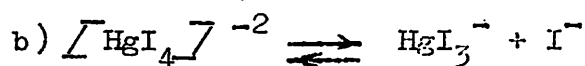
- a) $2KI + HgI_2 \longrightarrow K_2 \left[HgI_4 \right]$
- b) $Cr(OH)_3 + 3KOH \longrightarrow K_3 \left[Cr(OH)_6 \right]$
- c) $2NiSO_4 + K_4 \left[Fe(CN)_6 \right] \longrightarrow Ni_2 \left[Fe(CN)_6 \right] \downarrow + 2K_2SO_4$
- d) $4FeCl_3 + 3K_4 \left[Fe(CN)_6 \right] \longrightarrow Fe_4 \left[Fe(CN)_6 \right]_3 \downarrow + 12 KCl$
- e) $3FeSO_4 + 2K_3 \left[Fe(CN)_6 \right] \longrightarrow \downarrow Fe_3 \left[Fe(CN)_6 \right]_2 + 3K_2SO_4$
- f) $Ni_2 \left[Fe(CN)_6 \right] + 12NH_4OH \longrightarrow \left[Ni(NH_3)_6 \right]_2 \left[Fe(CN)_6 \right] + 12H_2O$
- g) $\left[Ag(NH_3)_2 \right] Cl + KI \longrightarrow AgI \downarrow + KCl + 2NH_3$
- h) $2K_3 \left[Fe(CN)_6 \right] + 2KOH + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2K_4 \left[Fe(CN)_6 \right] + 2H_2O$
- i) $5K_4 \left[Fe(CN)_6 \right] + KMnO_4 + 4H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O + \dots$
 $\qquad\qquad\qquad + 5K_3 \left[Fe(CN)_6 \right]$
- j) $\left[Cu(NH_3)_4 \right] (OH)_2 + Na_2S \longrightarrow \downarrow CuS + 2NaOH + 4NH_3$

Exercice 8. Ecrire les équations de dissociation électrolytique des complexes suivants :

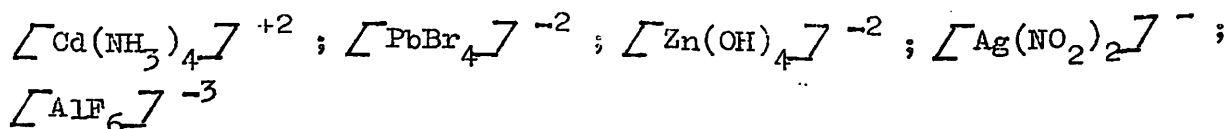


Exemple de solution : $\text{Na}_2 \left[\text{HgI}_4 \right]$

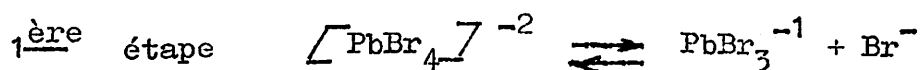
La dissociation d'un complexe se produit complètement par la sphère interne et externe, mais la sphère interne se dissocie comme électrolyte faible :



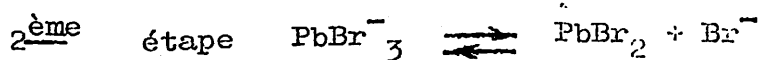
Exercice 9. Ecrire les expressions mathématiques des constantes d'instabilités des ions complexes suivants :



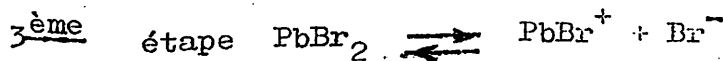
Exemple de solution : $\left[\text{PbBr}_4 \right]^{-2}$



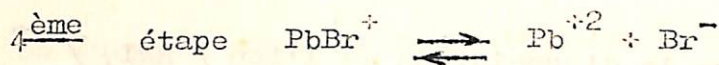
$$K^{\text{I}}_{\text{inst.}} = \frac{\left[\text{PbBr}_3^- \right] \cdot \left[\text{Br}^- \right]}{\left[\text{PbBr}_4^{-2} \right]}$$



$$K^{\text{II}}_{\text{inst.}} = \frac{\left[\text{PbBr}_2 \right] \cdot \left[\text{Br}^- \right]}{\left[\text{PbBr}_3^- \right]}$$

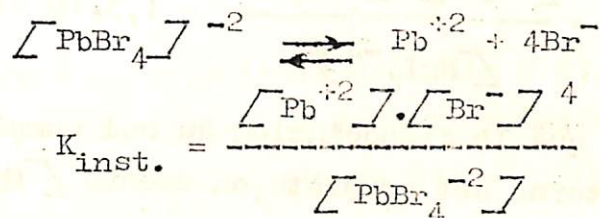


$$K^{\text{III}}_{\text{inst.}} = \frac{\left[\text{PbBr}^+ \right] \cdot \left[\text{Br}^- \right]}{\left[\text{PbBr}_2 \right]}$$



$$K_{\text{inst.}}^{\text{IV}} = \frac{[\text{Pb}^{+2}] \cdot [\text{Br}^-]}{[\text{PbBr}^+]}$$

équation sommaire de dissociation

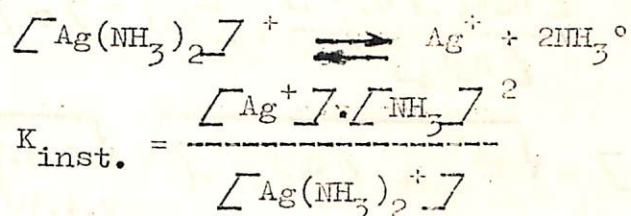


Problème 1. Calculer la concentration des ions Ag^+ dans une solution de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{NO}_3$ à 0,01 M qui contient 1 mole/l de NH_3 en excès.

Solution : On cherche dans le guide la constante d'instabilité de l'ion complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$$K_{\text{inst.}} = 9,3 \cdot 10^{-8}$$

L'équation sommaire de dissociation de l'ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ est la suivante :



La concentration en NH_3 formé par la dissociation de l'ion complexe est très faible on peut la négliger, car la concentration NH_3 en solutions est forte et est égale à 1 mole/l, donc :

$$[\text{NH}_3] = 1 \text{ mole/l.}$$

Pour faire le calcul de $[\text{Ag}^+]$ il faut connaître aussi la concentration de l'ion complexe.

On suppose que la dissociation du sel complexe par la sphère interne et externe est complète, ainsi donc :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,01 \text{ ion-g/l.}$$

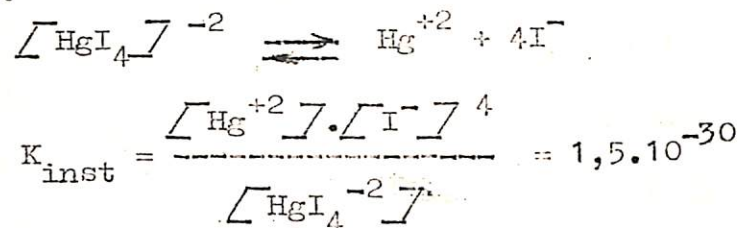
On calcule la concentration des ions Ag^+

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \cdot K_{\text{inst.}}}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,01 \cdot 9,3 \cdot 10^{-8}}{1^2} \\ [\text{Ag}^+] &= 9,3 \cdot 10^{-10} \text{ ion-g/l.} \end{aligned}$$

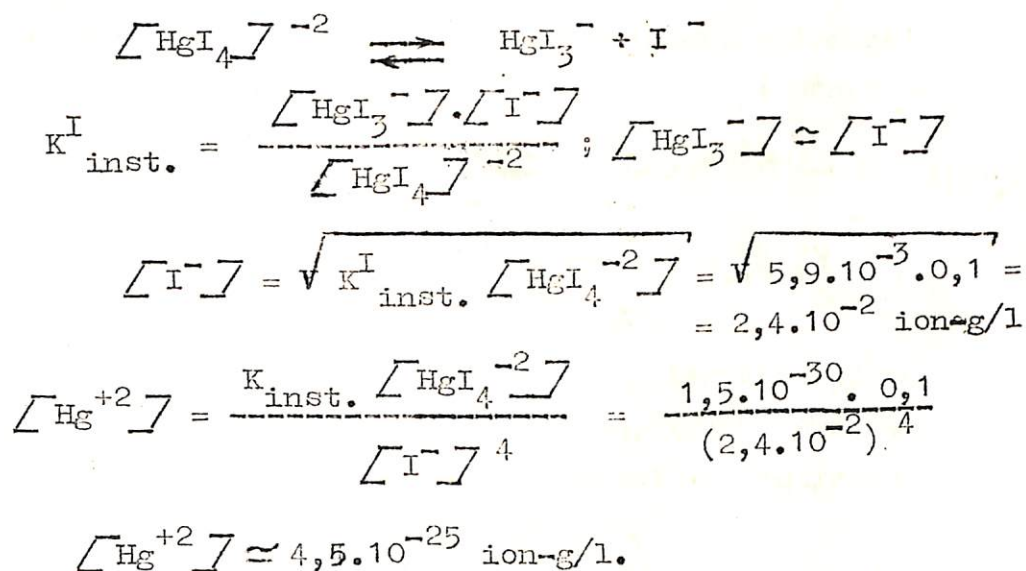
Problème 2. Calculer la concentration des ions Hg^{+2} dans une solution de

$$K_2 [\text{HgI}_4] \text{ à } 0,1 \text{ M.}$$

Solution : L'équation sommaire de dissociation de l'ion $\left[\text{HgI}_4 \right]^{-2}$ est la suivante :



En supposant que la dissociation du sel complexe par la sphère interne et externe est complète, on trouve $\left[\text{HgI}_4^{-2} \right] = 0,1 \text{ ion-g/l}$. On trouve la concentration des ions I^- d'après la constante d'instabilité selon la première étape, parce que la constante d'instabilité d'après la première étape est la plus grande, donc la concentration en ions I^- formée par cette étape sera la plus grande et on peut négliger la concentration en ions I^- formée par les autres étapes pour les calculs approximatifs.



Exercice 10. Peut-on précipiter $\text{Fe}(\text{OH})_2$ par l'action du NaOH

- sur $(\text{NH}_4)_2 \left[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \right]$?
- sur $\text{K}_4 \left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right]$?

Solution : $(\text{NH}_4)_2 \left[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \right]$ est un sel double dont la dissociation de la sphère interne se produit presque complètement, ainsi donc la concentration des ions Fe^{+2} dans la solution est forte.

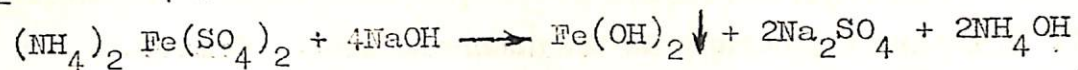
$$pS \text{ Fe}(\text{OH})_2 = 1,64 \cdot 10^{-14}$$

Pour une concentration en NaOH égale à 1 mole/l la concentration des ions Fe^{+2} , pour avoir la précipitation, doit être supérieure à :

$$\left[\text{Fe}^{+2} \right] > \frac{pS \text{ Fe}(\text{OH})_2}{\left[\text{OH}^- \right]^2} = \frac{1,64 \cdot 10^{-14}}{1^2}$$

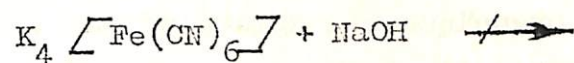
$$\left[\text{Fe}^{+2} \right] > 1,64 \cdot 10^{-14}$$

donc on aura sûrement la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ de la solution de $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$



Pour le sel complexe $\text{K}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$ la concentration des ions Fe^{+2} sera très faible.

D'après les mêmes calculs (voir problème N 2), on peut calculer que la concentration des ions Fe^{+2} dans la solution de $\text{K}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$ sera inférieure à 10^{-14} , donc on n'aura pas de précipitation



3. Devoirs à domicile

Questions théoriques

[3], pages 120-133.

Problèmes à reviser

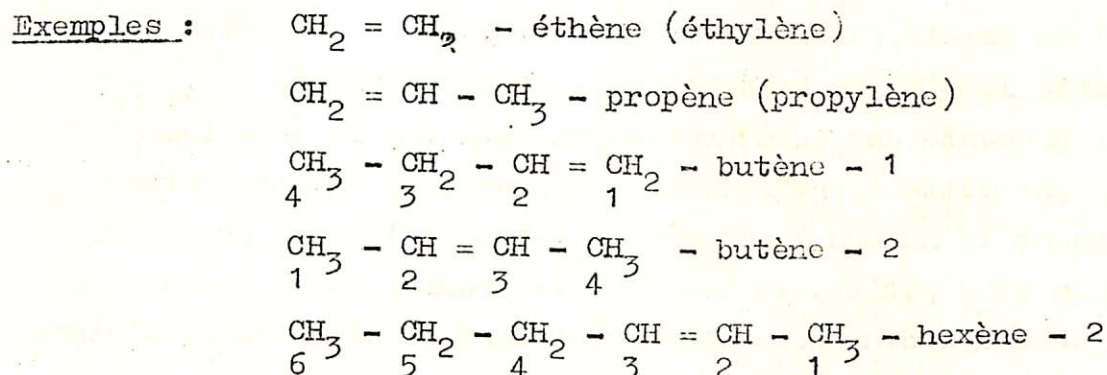
[7], page 167, exemple I

Problèmes et exercices à effectuer

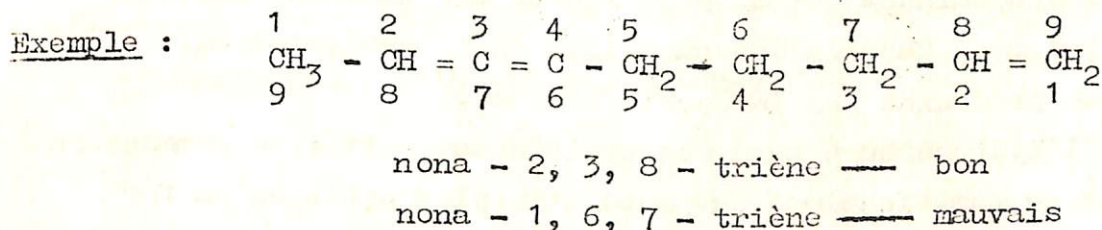
[7], page 166, N° 390

pages 168-169, N° 391, 392, 400.

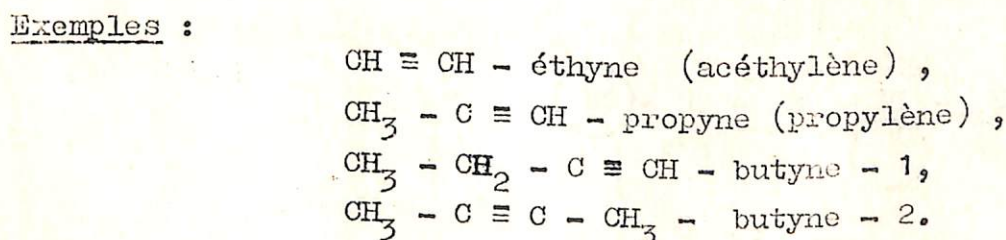
ène - pour les composés comportant une double liaison carbone-carbone. Cependant dans les chaînes comportant 4 carbones ou plus il est indispensable de situer la double liaison, aussi numérotera-t-on la chaîne en commençant par le carbone terminal qui se trouve le plus près de l'insaturation et on ajoutera au nom de l'hydrocarbure le numéro qui est affecté à cette dernière.



Si la chaîne comporte plusieurs doubles liaisons on fera précéder la terminaison -ène, par : di-, tri-, tetra-, etc.... La numérotation de la chaîne carbonée sera faite de telle sorte que la somme des indices affectés aux doubles liaisons soit la plus petite possible. On ajoutera ces indices au nom de l'hydrocarbure.

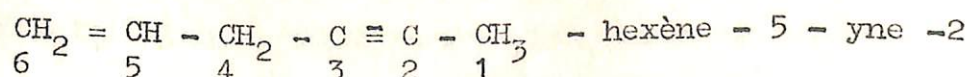


yne - dans le cas d'une triple liaison. Les règles concernant la double liaison sont valables pour la triple liaison.

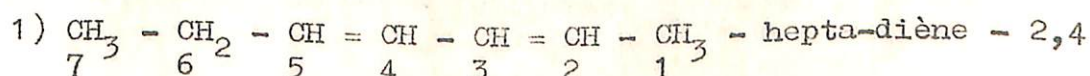


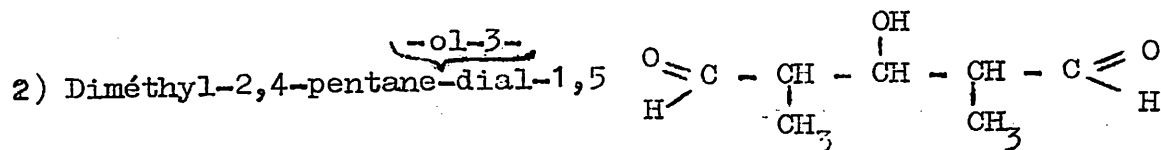
Il arrive que le composé présente à la fois des doubles et des triples liaisons, dans ce cas c'est cette dernière qui l'emporte pour le sens de numérotation.

L'exemple suivant illustre la façon dont on doit procéder

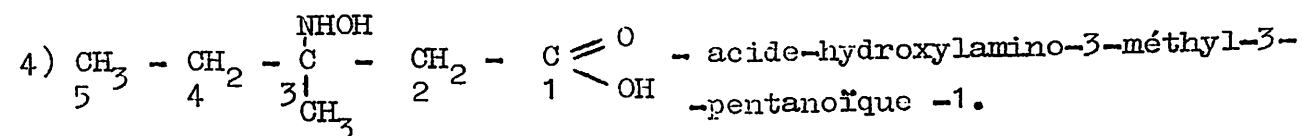
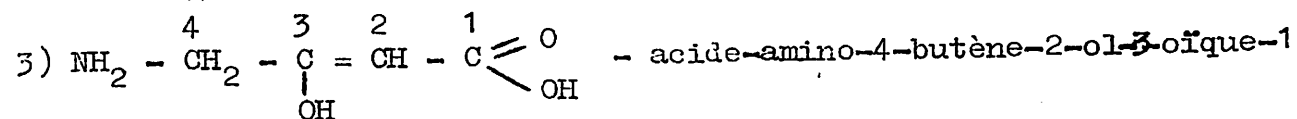
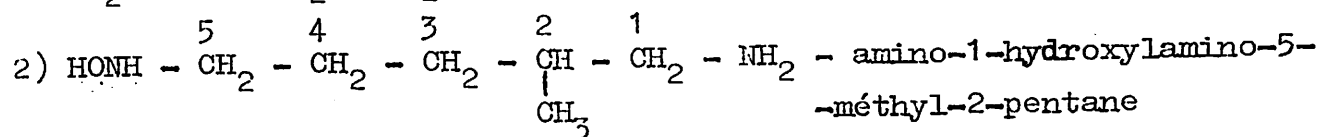
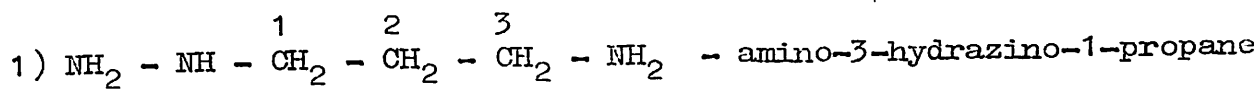


Exercice 1. Nommer les corps suivants :



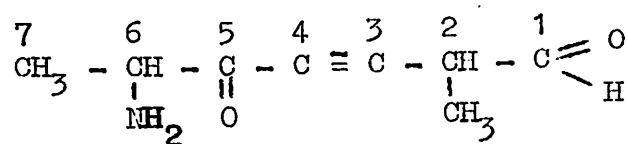


Exercice 6. Nommer les corps suivants :

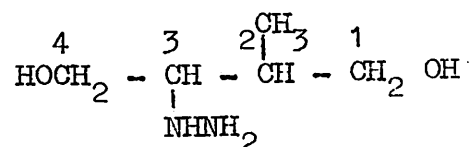


Exercice 7. Présenter les formules développées des corps organiques suivants :

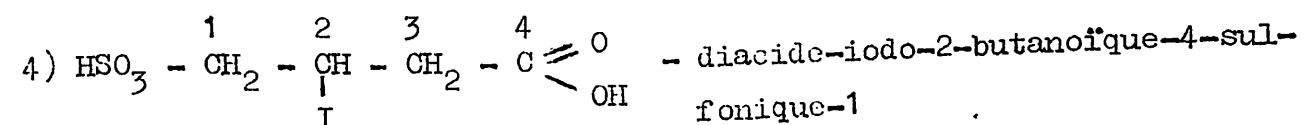
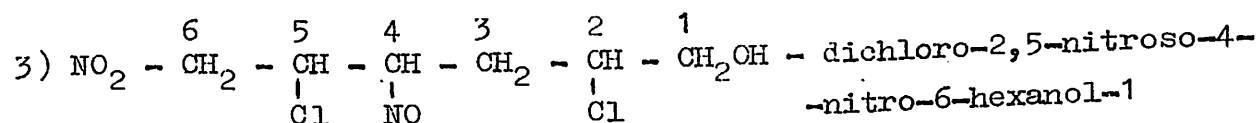
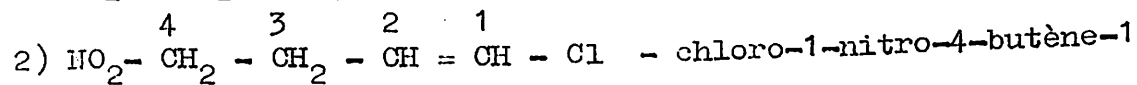
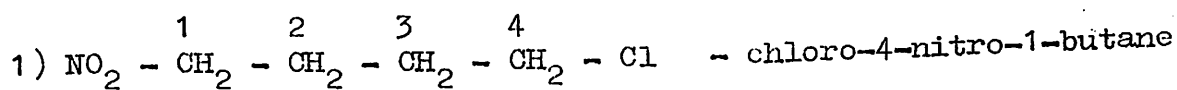
1) Amino-6-méthyl-2-heptyne-3-one-5-al-1



2) Hydrazino-3-méthyl-2-butane-diol-1,4

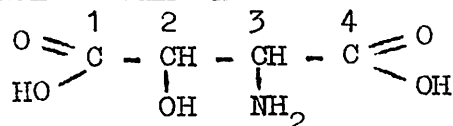


Exercice 8. Nommer les corps suivants :

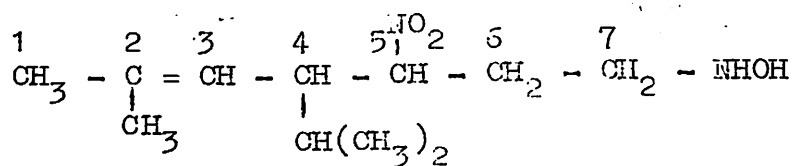


Exercice 9. Présenter les formules développées des corps organiques suivants :

1) Diacide-amino-3-butanol-2-oïque-1,4

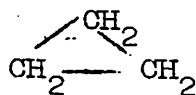


2) Nitro-5-hydroxylamino-7-méthyl-2-isopropyl-4-heptène-2



Hydrocarbures alicycliques

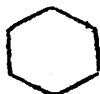
Le nom d'un hydrocarbure monocyclique dérive de celui de l'hydrocarbure aliphatique correspondant en y ajoutant le préfixe - cyclo -



- cyclopropane



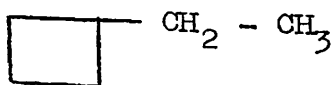
- cyclobutane (C₄H₈)



- cyclohexane (C₆H₁₂)

Si le cycle remporte des ramifications, on numérotera les carbones qui rentrent dans sa constitution en donnant le numéro 1 au carbone qui porte le plus petit radical substituant. Le sens de la numérotation sera fait de telle sorte que la somme des indices est la plus petite possible.

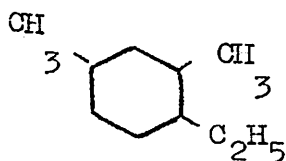
Exemples :



- éthyl - cyclobutane



- méthyl-1-isopropyl-3-cyclopentane



- diméthyl-1,3-éthyl-4-cyclohexane

Les hydrocarbures possédant des insaturations se nomment d'après les règles générales comme suit :

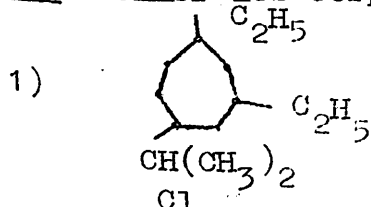


- cyclobutène

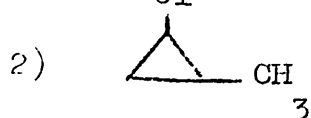


- cyclopentadiène

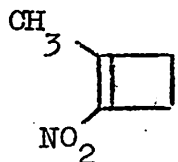
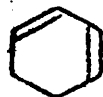

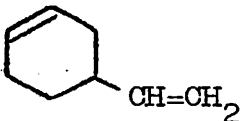
Exercice 10. Nommer les corps suivants :



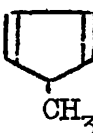


- diéthyl-1,3-isopropyl-5-cycloheptane



- chloro-2-méthyl-1-cyclopropane

- 3)  - nitro-2-méthyl-1-cyclobutène-1
- 4)  - cyclohexadiène -1,3
- 5)  - cyclohexadiène -1,4
- 6)  - vinyl-1-cyclohexène-3


Exercice 11. Présenter les formules développées des corps organiques suivants

- 1) Méthyl-1-cyclopentadiène -2,4 
- 2) Amino-5-cyclopentadiène -1,3 
- 3) Cyclohexatriène-1,3,5 (benzène) 

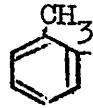

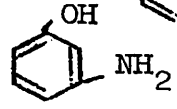
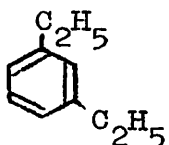
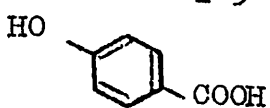
Hydrocarbures aromatiques

Les composés aromatiques sont généralement considérés comme des dérivés d'hydrocarbures correspondants d'après la nomenclature de Genève.

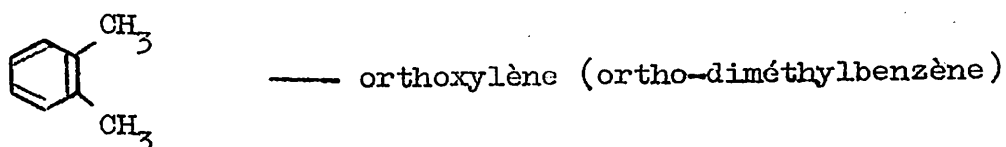
Pour les hydrocarbures aromatiques mononucléaires le nom de base est en général „benzène”.

Quand le noyau benzénique ne comporte qu'un seul substituant celui-ci précède le terme „benzène”.  -méthylbenzène (toluène)

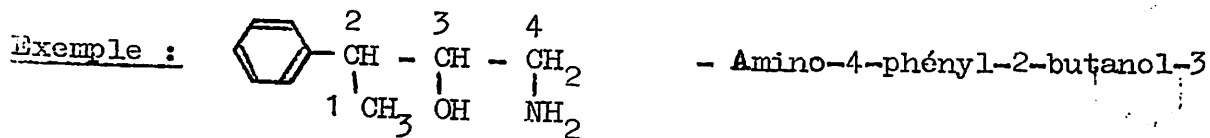
Si deux substituants existent, on peut utiliser la terminologie ortho, para, méta.

- Exemples :
-  — ortho-méthyl-éthyl benzène
-  ou méthyl-1-éthyl-2-benzène
-  — méta-aminophénol ou amino-3-hydroxy-1-benzène
-  — méta-diéthyl benzène ou diéthyl-1,3-benzène
-  — acide hydroxy-3-benzoïque

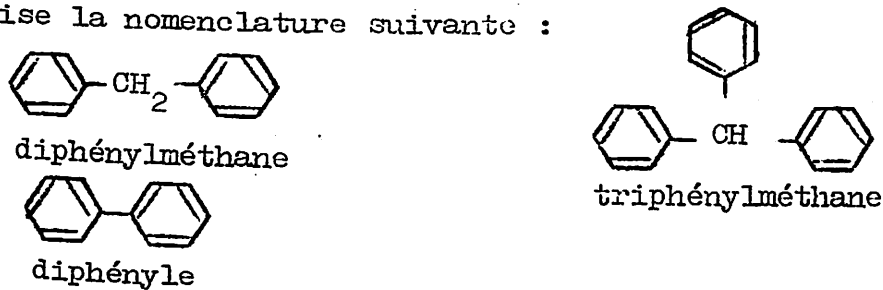
Souvent, les arènes portent des noms consacrés par l'usage.



Si la chaîne latérale d'un composé arylaliphatique est longue et ramifiée, on la prend pour base du nom, le cycle aromatique étant considéré comme un substituant. Le radical C_6H_5 s'appelle "phényl". Le radical C_6H_4 s'appelle "phénylène".



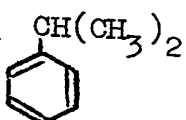
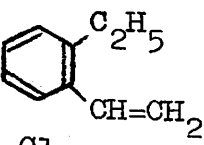
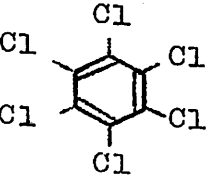
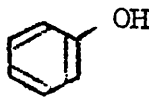
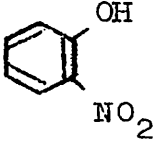
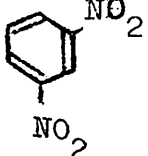
Pour les hydrocarbures aromatiques polynucléaires non-condensés, on utilise la nomenclature suivante :

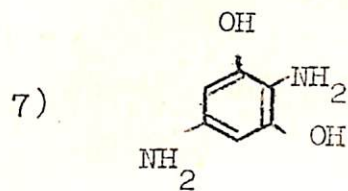


Pour les hydrocarbures aromatiques condensés

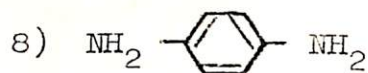


Exercice 12. Nommer les corps suivants :

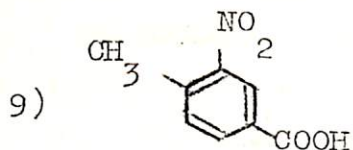
- 1)  - isopropylbenzène
- 2)  - éthyl-1-vinyl-2-benzène ou ortho-éthylvinylbenzène
- 3)  - hexachlorobenzène
- 4)  - hydroxybenzène (phénol)
- 5)  - ortho-nitrophénol
- 6)  - méta-dinitrobenzène



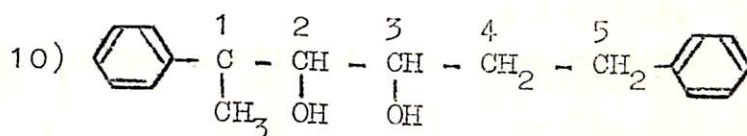
- diamino-2,5-dihydroxy-1,3-benzène



- para-diaminobenzène ou
para-phénylènediamine



- acide-méthyl-1-nitro-2-benzoïque-4



- méthyl-1-diphényl-1,5-
-pentane-diol-2,3.

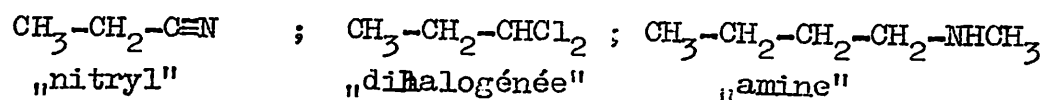
3. Devoirs à domicile

Questions théoriques

[3], pages 38-42, 66, 75-77

Exercices à effectuer

[7], page 224, N 824, 825,
page 227, N 845, 846,
page 229, N 865, 866,
pages 232-233, N 888, 889, 898, 899,
page 236, N 924, 925,
page 239, N 945, 946,
page 242, N 965, 966.



Exercice 3. Quelle est la nature de chaque liaison "carbone-carbone" dans le composé suivant $\text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{C-CH=CH-NO}_2$?

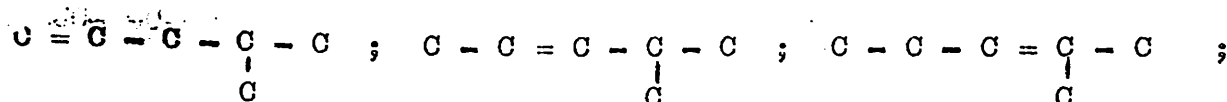
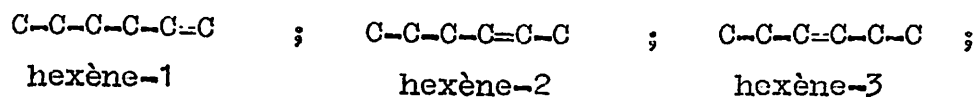
Quelles sont celles qui permettent la libre rotation ?

Solution : Une simple liaison C - C est une liaison σ permettant la libre rotation.

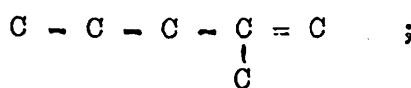
Une double liaison C = C se compose de deux types des liaisons π et σ . Une triple liaison C \equiv C se compose de deux types des liaisons : une liaison σ et deux liaisons π . La double et la triple liaison ne permettent pas la libre rotation.

Exercice 4. Présenter les formules développées de tous les isomères possibles pour l'hydrocarbure aliphatique C_6H_{12} . Nommer-les.

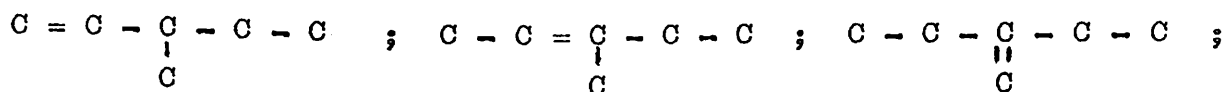
Solution : Pour les alcènes il existe l'isomérisation de chaîne et l'isomérisation de position de la liaison C = C. Il peut exister également l'isomérisation géométrique "cis-trans".



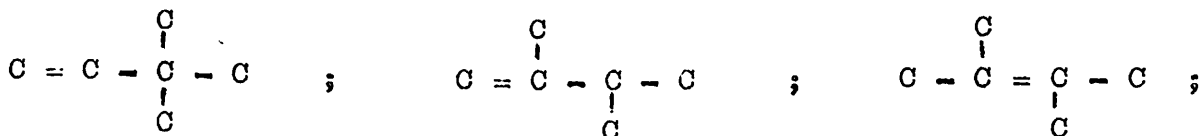
méthyl-2-pentène-4 méthyl-2-pentène-3 méthyl-2-pentène-2



méthyl-2-pentène-1

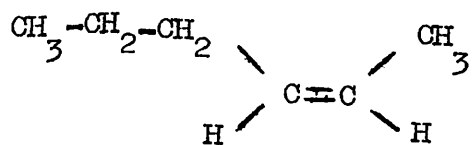


méthyl-3-pentène-1 méthyl-3-pentène-2 éthyl-2-butène-1



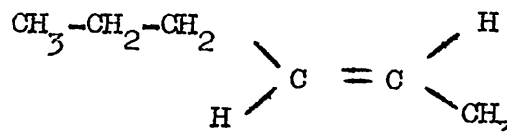
diméthyl-2,2-butène-3 diméthyl-2,3-butène-1 diméthyl-2,3-butène-2

Pour les composés suivants, il existe l'isomérisation "cis-trans".

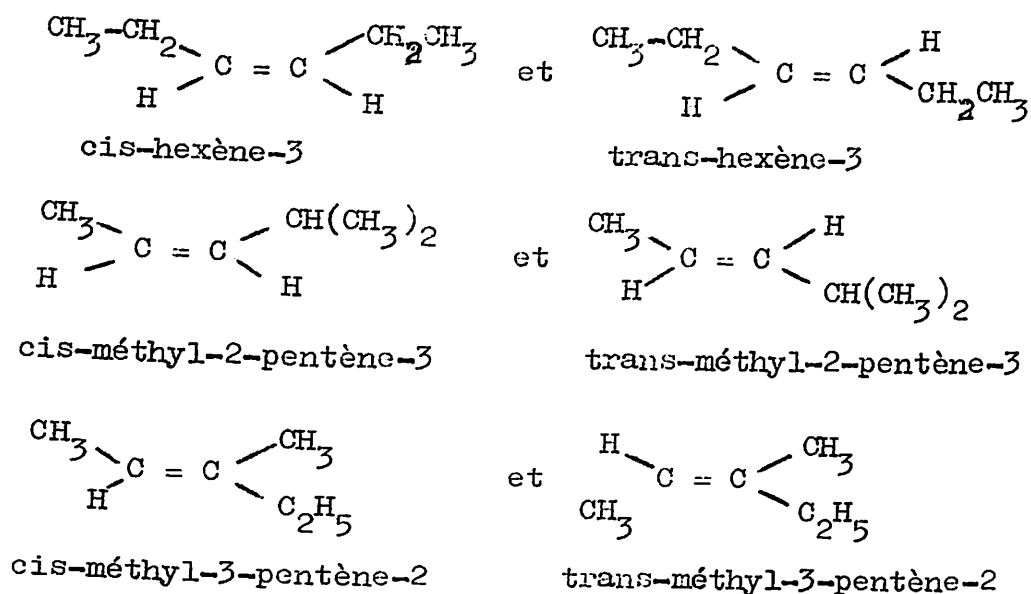


cis-hexène-2

et

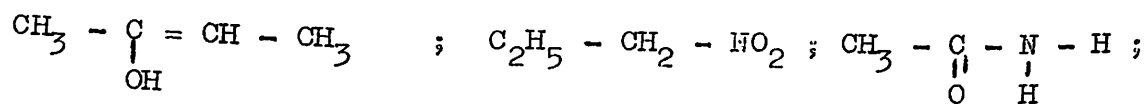


trans-hexène-2

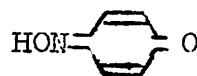
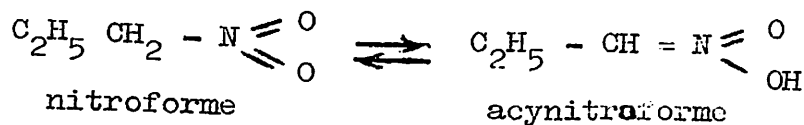


Exercice 5. Indiquer la deuxième forme tautomérique des corps suivants.

Nommer-les.

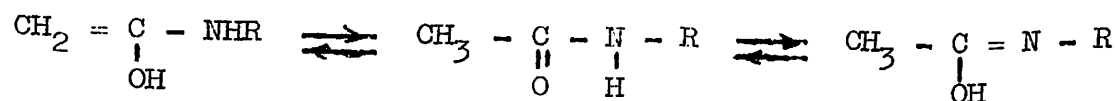


Solution :

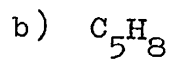
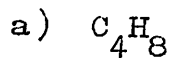


n-nitrosophénol

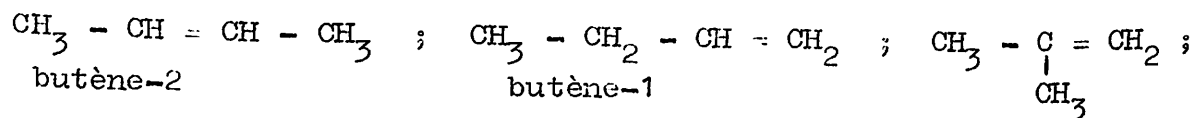
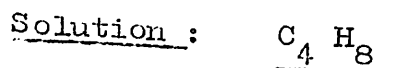
n-quinone-monooxyme



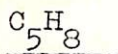
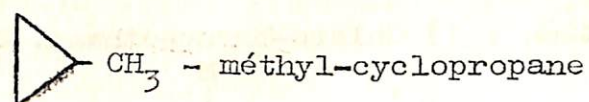
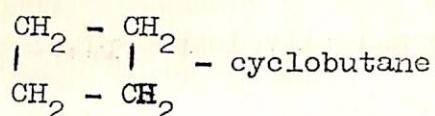
Exercice 6. Présenter toutes les formules développées planes possibles des corps organiques dont les formules brutes sont :



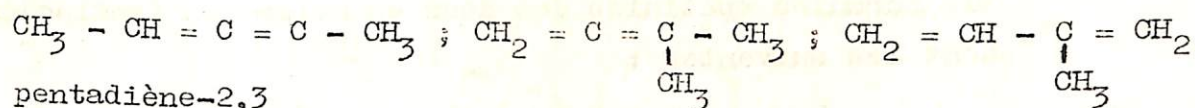
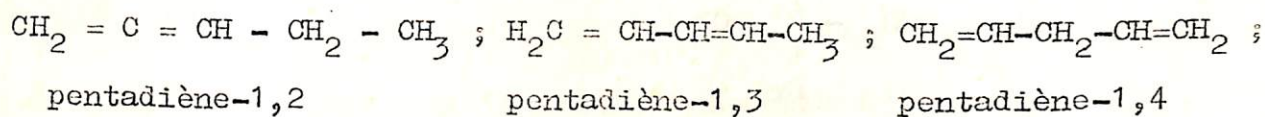
Nommer-les.



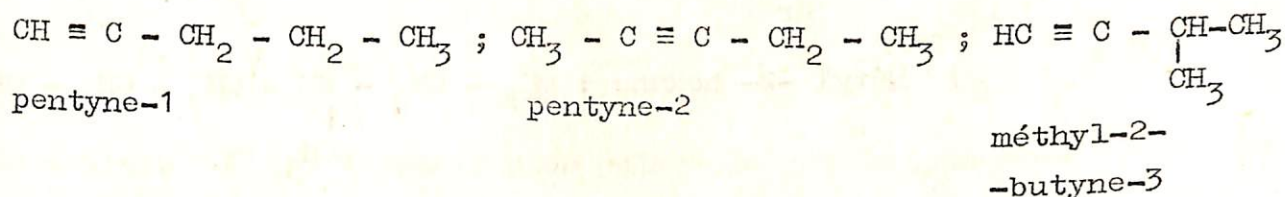
méthyl-2-pentène-1



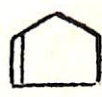
a) les diènes (deux doubles liaisons)



b) les alcynes (une triple liaison)



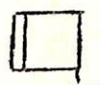
c) les cyclènes (les hydrocarbures cycliques possédant une double liaison dans le cycle)



- cyclopentène



C_2H_5 - éthyl-1-cyclopropène-1

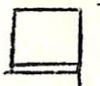


CH_3

- méthyl-1-cyclobutène-2



C_2H_5 -éthyl-1-cyclopropène-2



CH_3

- méthyl-1-cyclobutène-1



CH_3

CH_3 - diméthyl-1,2-cyclopropène-1



CH_3

CH_3 - diméthyl-1,3cyclopropène-1

d) les cyclanes possédant une insaturation dans la chaîne latérale



$\text{CH} = \text{CH}_2$ - vinyl-cyclopropane

Exercice 7. Quels sont les corps parmi les composés organiques suivants qui peuvent manifester l'isomérisation optique ?

Présenter les formules spatiales des deux énantiomères.

1) chloro-bromo-éthane

2) méthyl-3-hexane

3) nitro-2-butane

4) chloro-2-propane

5) diméthyl-2,3-hexane

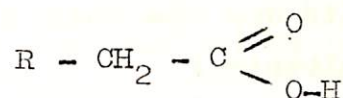
6) méthyl-4-heptane.

6) méthyl-4-heptane : $C_3H_7 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{C}} - C_3H_7$. Il n'y a pas d'atome de carbone assymétrique.

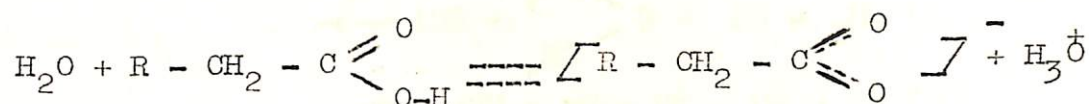
Exercice 8. En tenant compte des différents effets, classer les acides suivants par ordre d'acidité croissante :

CH_3COOH ; $ClCH_2COOH$; NO_2CH_2COOH ; CH_3CH_2COOH ; ICH_2COOH
et $BrCH_2COOH$

Solution : Nous avons des acides de la formule générale :

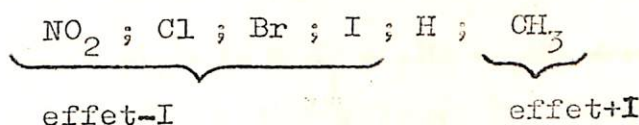


Plus est polarisé la liaison O-H, c'est-à-dire plus la paire électronique de la liaison O-H est déplacée vers l'oxygène, plus facilement se dissocie l'acide



La liaison O-H est d'autant plus polarisée que le groupement fonctionnel R est plus électronégatif. Ainsi donc, plus est grand l'effet inductif négatif du groupement R plus est grande l'acidité de l'acide RCH_2COOH .

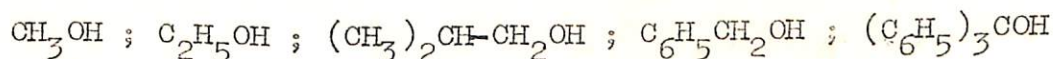
On classe les substituants en question par ordre croissant de leur effet inductif :



Donc il faut classer les acides en question selon l'ordre suivant :

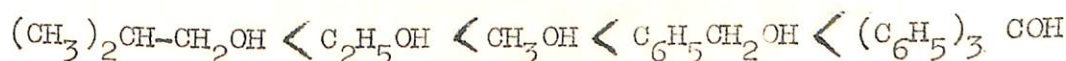


Exercice 9. Dans quel alcool l'hydrogène du groupement fonctionnel "alcool" est le plus mobile ?



Solution : Plus est grand l'effet inductif négatif du substituant de l'alcool, plus est polarisée la liaison O-H, donc plus est mobile l'atome d'hydrogène de OH.

D'après le rang de l'effet inductif des groupements fonctionnels on peut classer tous les alcools proposés par ordre croissant de mobilité de l'atome d'hydrogène du groupement OH.



L'atome d'hydrogène du groupement OH est le plus mobile dans l'alcool $(C_6H_5)_3COH$. Cet alcool peut réagir même sur un alcali, c'est-à-dire il se comporte comme un acide faible



tandis que les autres alcools ne peuvent réagir que sur les métaux alcalins

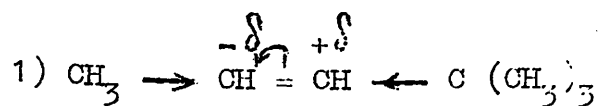


Exercice 10. Quelle est la directivité des réactions d'addition de l'acide HCl et HBr sur les hydrocarbures suivants :

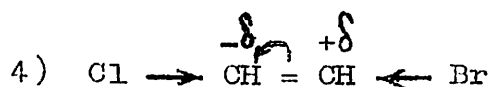
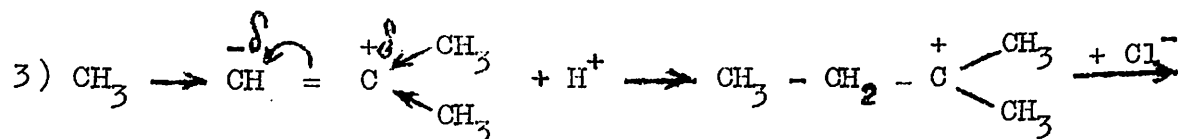
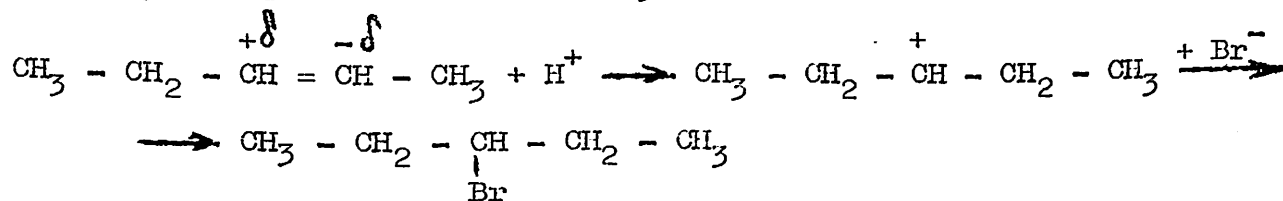
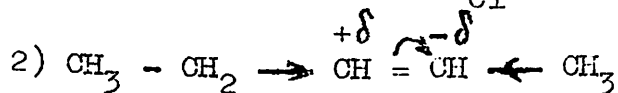
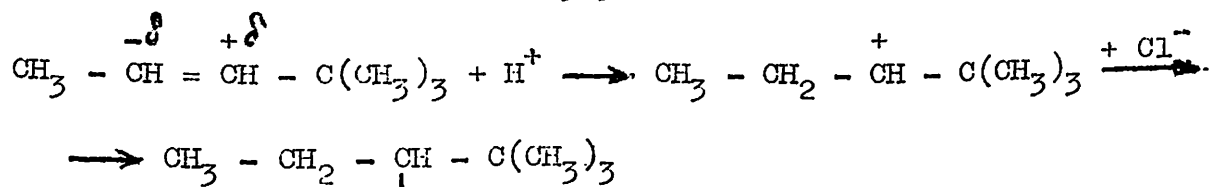
- 1) $CH_3 - CH = CH - C(CH_3)_3 + HCl \longrightarrow$
- 2) $CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_3 + HBr \longrightarrow$
- 3) $CH_3 - CH = C \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{matrix} + HCl \longrightarrow$
- 4) $Cl - CH = CH - Br + HBr \longrightarrow$

Confirmer la réponse avec l'étude des effet inductif et mésomère.

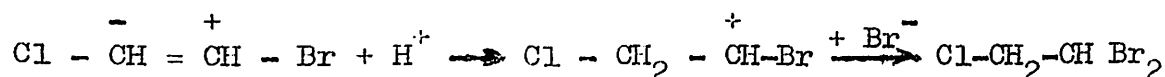
Solution :



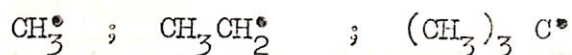
L'effet inductif positif de $C(CH_3)_3$ est plus élevé que celui de CH_3



L'effet inductif négatif de Cl est supérieur à celui de Br

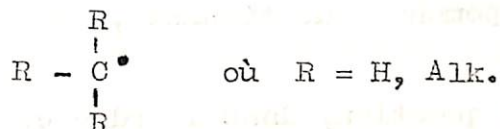


Exercice 11. Présenter la structure spatiale des particules suivantes :

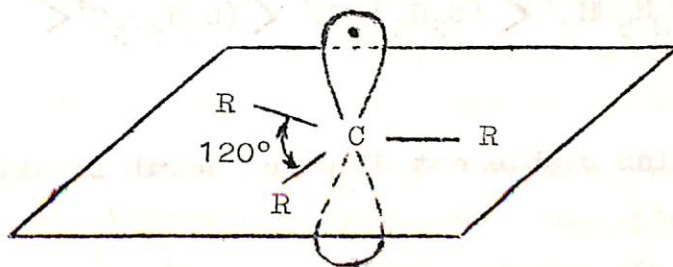


Quelle particule est la plus stable ?

Solution : La formule générale des toutes les particules présentées est :



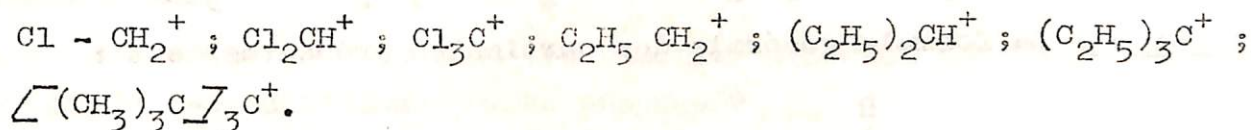
La formule spatiale est la suivante :



Les trois liaisons C-R sont coplanaires.

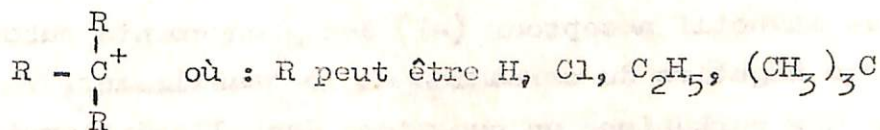
Les groupements alkyles se stabilisent d'autant plus que le radical qu'ils ont, est plus volumineux (stabilisation par encombrement stérique). Donc, la particule le plus stable est $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$.

Exercice 12. Présenter la structure spatiale des carbocations suivants :

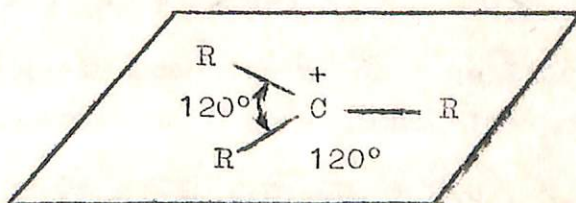


Quels sont les facteurs qui influent sur la stabilité des carbocations ? Parmi les carbocations cités ci-dessus trouver le plus stable et le moins stable. Classer-les dans l'ordre croissant de stabilité.

Solution : La formule générale de toutes les particules est la suivante :



Sa formule spatiale sera donc :



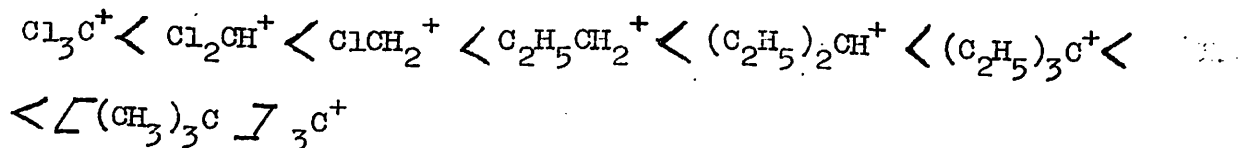
Les trois liaisons C-R sont coplanaires.

L'encombrement stérique et l'effet inductif donneur (+I) des groupements substituants compensent la charge positive du carbocation en le stabilisant.

Plus est grand l'effet inductif positif, plus le carbocation est stable et au contraire, plus est grand l'effet inductif négatif, moins est stable le carbocation.

Plus est volumineux le groupement substituant, plus est stable le carbocation.

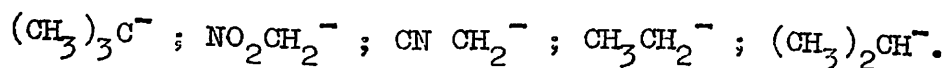
Le rang des carbocations en question, dans l'ordre croissant de stabilité, est le suivant :



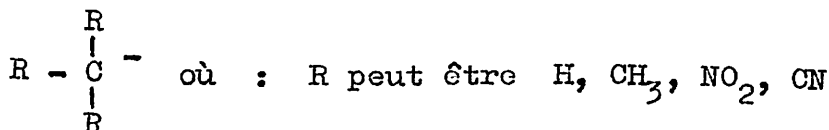
Donc, le carbocation le moins stable est Cl_3C^+ et celui le plus stable est $\llbracket (\text{CH}_3)_3\text{C} \rrbracket_3\text{C}^+$

Exercice 13. Présenter la structure spatiale des carbanions suivants. Quels sont les facteurs qui influent sur la stabilité et sur la réactivité des carbanions ?

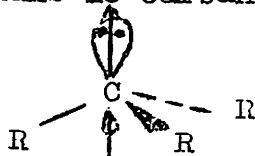
Parmi les carbanions cités ci-dessous, trouver le plus stable et le moins stable.



Solution : La formule générale des particules présentées est :

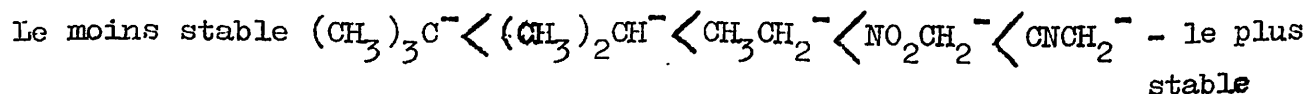


Le carbone dans le carbanion est hybridé sp^3 , donc il est pyramidal :



L'effet inductif accepteur (-I) des groupements substituants compense la charge négative du carbanion en le stabilisant.

Le rang des carbanions en question, dans l'ordre croissant de stabilité est le suivant :



3. Devoirs à domicile.

Questions théoriques

$\llbracket 3 \rrbracket$, pages 6 - 38

Exercices à effectuer

$\llbracket 7 \rrbracket$, page 221-223, N° 807, 809, 811, 813, 819, 823.

Plan du TD N° 29.Hydrocarbures acycliques1. Questions théoriques.

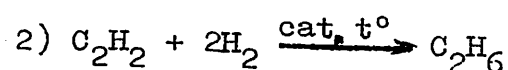
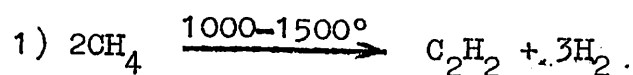
1. Alcanes. Série homolytique des alcanes. Formule générale. Isomérisie de chaîne. Propriétés physiques. Propriétés chimiques : stabilité, réactions de destruction, réactions de substitution. Préparation. Etat naturel et utilisation.
2. Alcènes. Série homolytique des alcènes. Formule générale. Isomérisie. Propriétés physiques. Propriétés chimiques : addition symétrique, addition dissymétrique dirigée, oxydation, addition dissymétrique non-dirigée stabilité et polymérisation. Préparation, état naturel et utilisation.
3. Alcyues. Série homolytique des alcyues. Formule générale. Propriétés physiques. Propriétés chimiques : réactions d'addition, réactions de destruction, réactions de polymérisation, réactions de substitution de l'hydrogène terminal des alcyues vrais. Méthodes de préparation. Utilisation.
4. Diolefines (alcadiènes). Formule générale. Propriétés chimiques des diènes conjugués dits des carbures érythréniqnes : addition en 1-4, synthèse diénique, polymérisation. Butadiène. Isoprène. Caoutchoucs.

2. Problèmes et exercices

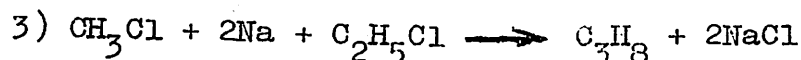
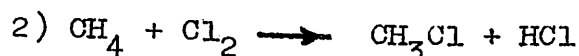
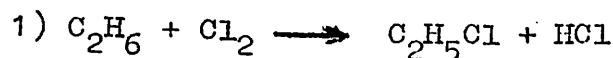
Exercice 1. On dispose du méthane et tous les réactifs minéraux nécessaires.

Comment prépare-t-on l'éthane et le propane ?

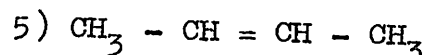
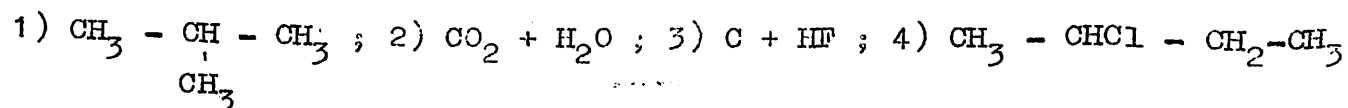
Solution : $\underline{\text{C}_2\text{H}_6}$

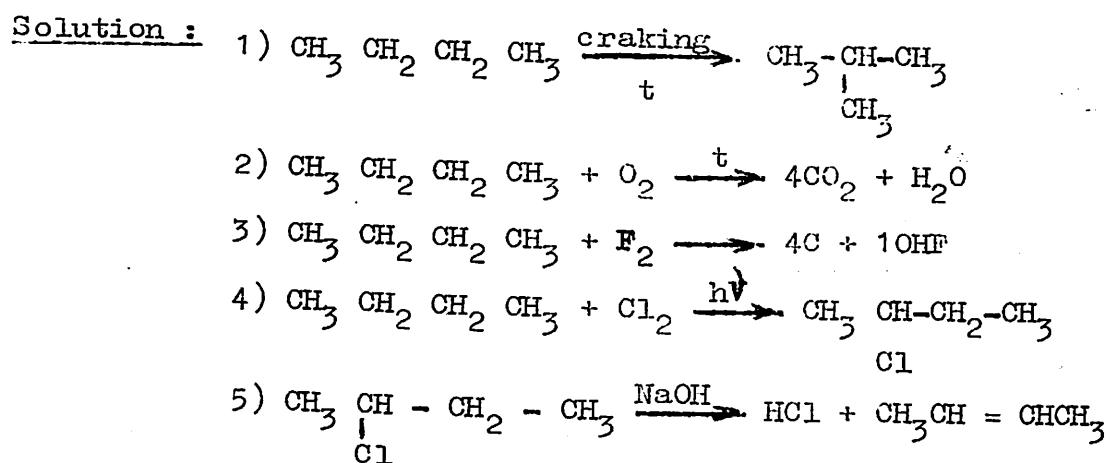


$\underline{\text{C}_3\text{H}_8}$

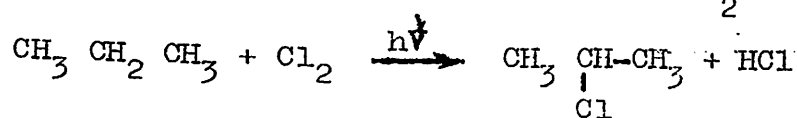
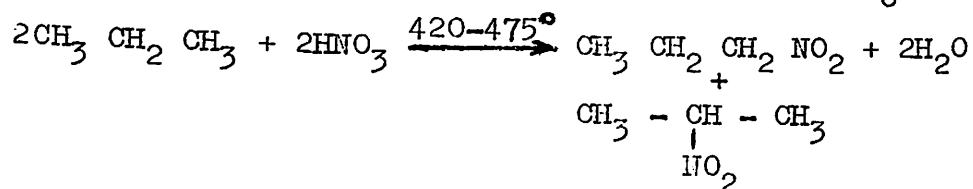
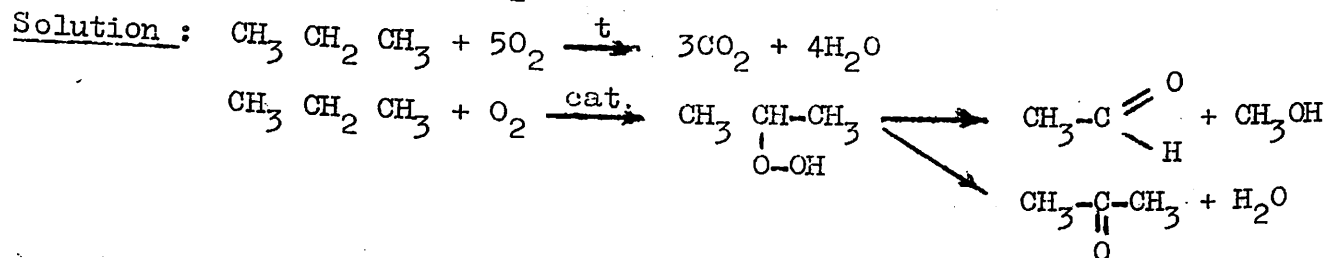
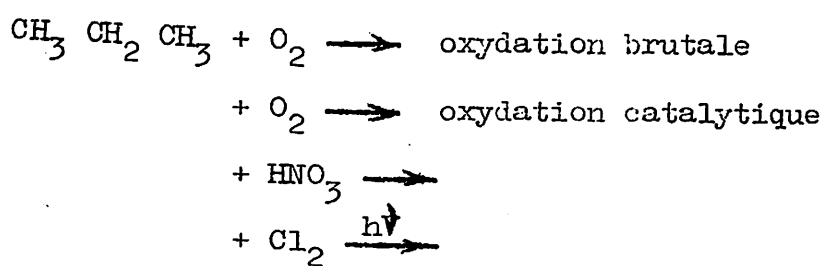


Exercice 2. Par quels réactifs et dans quelles conditions expérimentales obtient-on à partir du butane normal les produits suivants :

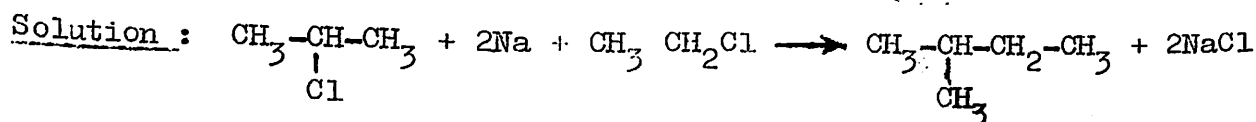




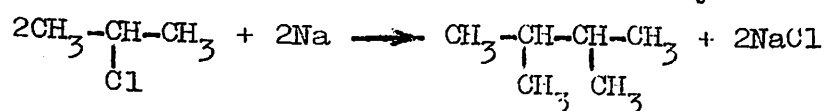
Exercice 3. Compléter et équilibrer les réactions suivantes en précisant les conditions expérimentales :



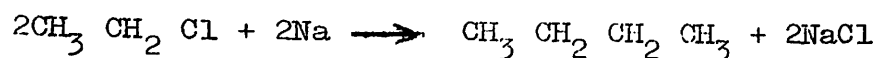
Exercice 4. Quels produits obtient-on à partir du mélange $\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ par la méthode de Wurtz et Fittig ?



méthyl-2-butane



diméthyl-2,3-butane

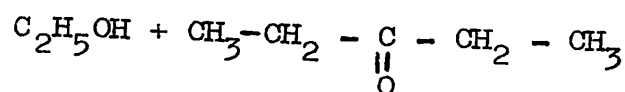
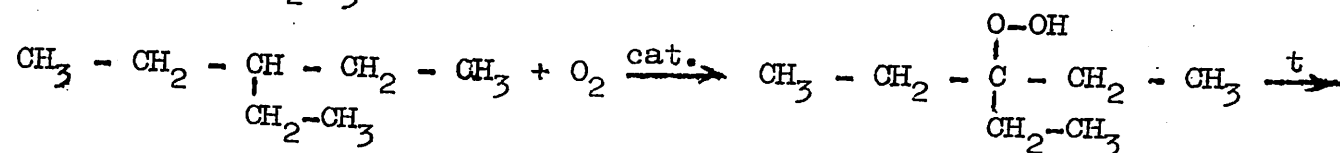
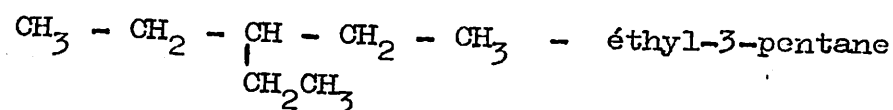


butane

Exercice 5. L'oxydation catalytique d'un alcane a donné le mélange des composés aux fonctions oxygénées suivants :

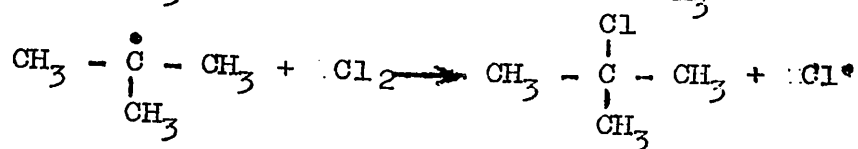
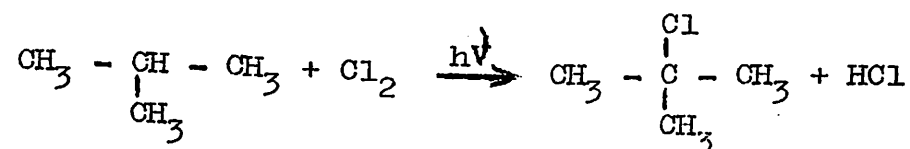
C_2H_5OH et $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_2-CH_3$. Quelle est la formule développée de cet alcane ?

Solution : On sait que l'oxydation catalytique des alcanes possédant un atome tertiaire de carbone mène à un mélange de deux composés oxygénés : alcool et cétone. Donc, l'alcane en question doit renfermer un atome tertiaire de carbone et le nombre d'atomes de carbone dans la molécule est égal à 7. La formule de l'alcane en question est :



Problème 1. On fait réagir en lumière diffuse du chlore sur l'isobutane. Quel sera le dérivé monochloré obtenu préférentiellement. Sachant que le rendement est de 60 %. Quelle quantité d'isobutane doit-on utiliser pour obtenir 5g de dérivé monochloré ?

Solution : Le mécanisme de chloration d'un hydrocarbure saturé est radicalaire.



On obtient préférentiellement le chloro-2-méthyl-2-propane, car le radical intermédiaire $CH_3 - \overset{\bullet}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH_3$ est plus stable que celui $CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - \overset{\bullet}{CH_2}$.

(Stabilisation par encombrement stérique).

On calcule la masse d'isobutane nécessaire pour la préparation de 5g de chloro-2-méthyl-2-propane si le rendement est de 100 %

$$M_G \text{ isobutane} = 58g$$

$$M_G \text{ chloro-2-méthyl-2-propane} = 92,5g$$

58g d'isobutane - 92,5g de chloro-2-méthyl-2-propane

$$X \quad - \quad 5g$$

$$X = \frac{58.5}{92,5} = 3,14g$$

On calcule la masse d'isobutane en tenant compte du rendement de réaction

$$3,14g \quad - \quad 60 \%$$

$$X \quad - \quad 100 \%$$

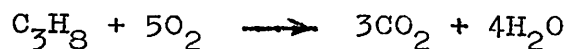
$$X = \frac{3,14 \cdot 100}{60} = 5,23g \text{ d'isobutane}$$

Problème 2. La combustion complète de 50 ml d'un mélange de propane et d'éthane a donné 120 de CO₂ aux conditions normales. Quelle est la composition centésimale du mélange en volume ? Quelle quantité de chaleur obtient-on par la combustion de 22,4 l de ce mélange ?

Solution : Soit $x = V$ de C₃H₈ et
 $y = V$ de C₂H₆

On aura donc : $x + y = 50$.

La combustion du mélange donne les produits suivants



1V de C₃H₈ donne 3V de CO₂

X donne 3X de CO₂

yV de C₂H₆ donne 2V de CO₂

y donne 2y

On aura : $3x + 2y = 120$

$$\begin{cases} x + y = 50 \\ 3x + 2y = 120 \end{cases}$$

$$x = 50 - y$$

$$3(50 - y) + 2y = 120$$

$$150 - 3y + 2y = 120$$

$$y = 30$$

$$x = 20$$

La composition centésimale du mélange en volume sera la suivante :

$$\% C_3H_8 = \frac{20 \cdot 100}{50} = 40 \%$$

$$\% C_2H_6 = \frac{30 \cdot 100}{50} = 60 \%$$

On calcule la quantité de chaleur obtenue par combustion de 22,4 l de ce mélange

$$n_{\text{MG}, \text{C}_3\text{H}_8} = 0,4 \text{ moles}$$

$$n_{\text{MG}, \text{C}_2\text{H}_6} = 0,6 \text{ moles}$$

On trouve dans le guide de chimie ([6], page 130, tableau 110), l'enthalpie de combustion de l'éthane

$$\Delta H^\circ_{298, \text{C}, \text{C}_2\text{H}_6} = -372,8 \text{ Kcal/mole}$$

La combustion de 0,6 moles de C_2H_6 nous donne

$$q_1 = 372,8 \cdot 0,6 = 223,7 \text{ Kcal}$$

Dans le même tableau il n'existe pas de valeur de l'enthalpie de combustion du propane, on peut donc la calculer d'après l'équation de la réaction de combustion :



$$\Delta H^\circ_{298, r} = 4 \Delta H^\circ_{298, \text{H}_2\text{O}} + 3 \Delta H^\circ_{298, \text{CO}_2} - \Delta H^\circ_{298, \text{C}_3\text{H}_8} =$$

$$= 4(-57,8) + 3(-94,05) - (-24,8) = -488,55 \text{ Kcal.}$$

La combustion de 0,4 moles de C_3H_8 nous donne

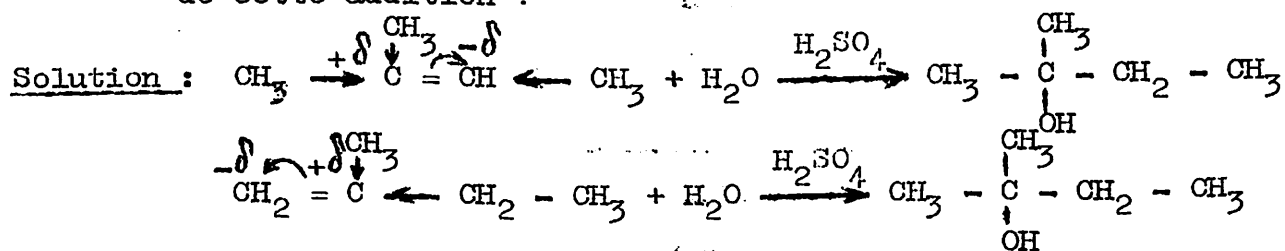
$$q_2 = 488,55 \cdot 0,4 = 195,42 \text{ Kcal}$$

La quantité de chaleur obtenue par combustion du mélange est égale à

$$q = q_1 + q_2 = 223,7 + 195,4 = 419,1 \text{ Kcal}$$

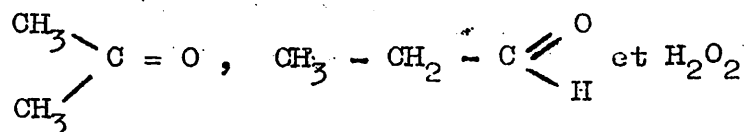
Exercice 6. Par addition de H_2O sur un alcène on a obtenu $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

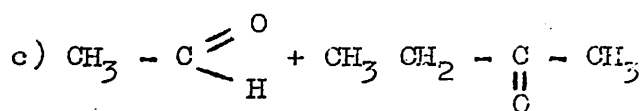
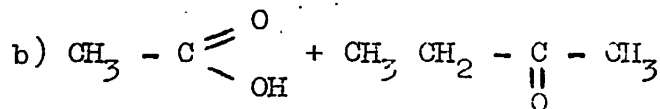
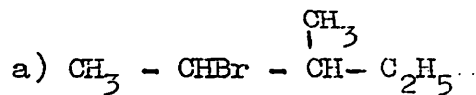
Quel est l'alcène utilisé et quelles sont les conditions expérimentales de cette addition ?



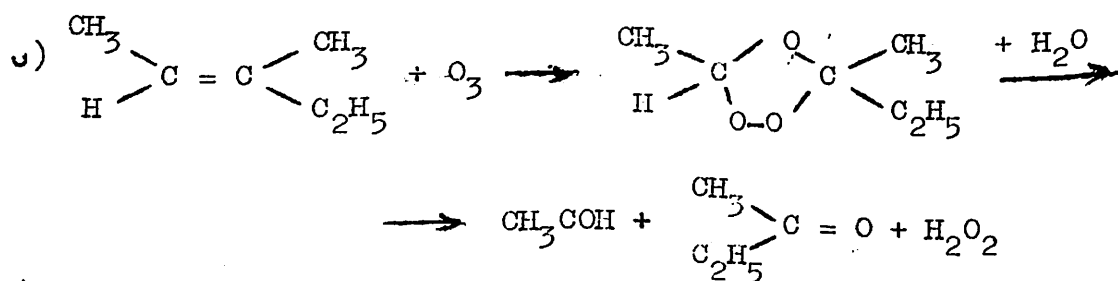
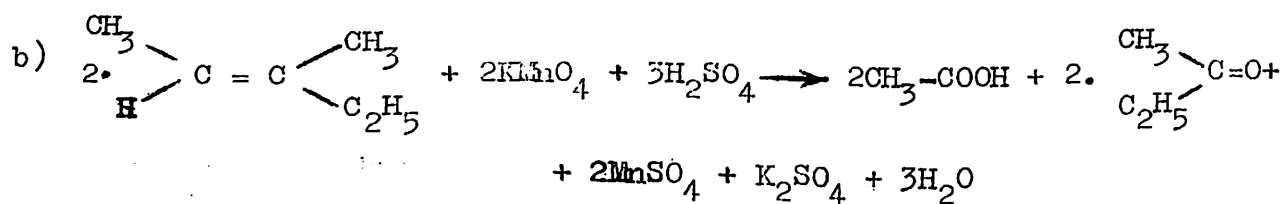
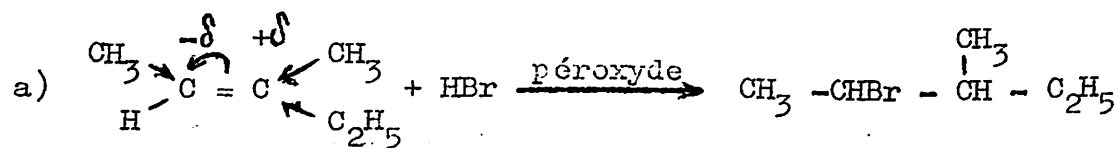
Les deux alcènes : méthyl-2-butène-2 et méthyl-2-butène-1 peuvent être utilisés pour la préparation du méthyl-2-butanol-2

Exercice 7. On dispose d'un alcène en C_6 . Soumis à l'ozonolyse puis à l'hydrolyse, cet alcène donne :

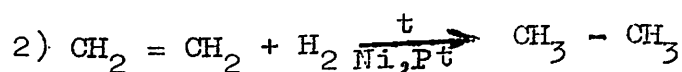
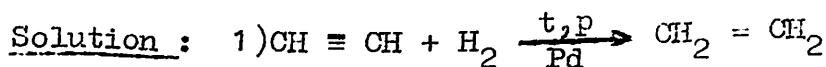




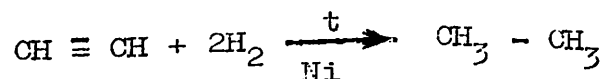
Solution :



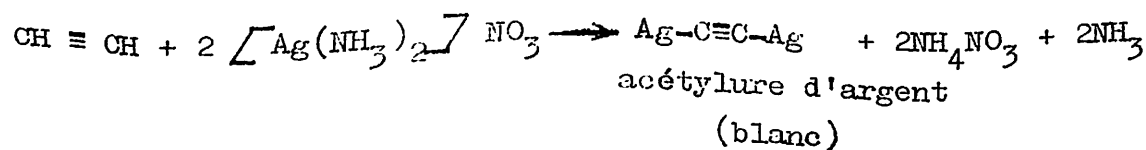
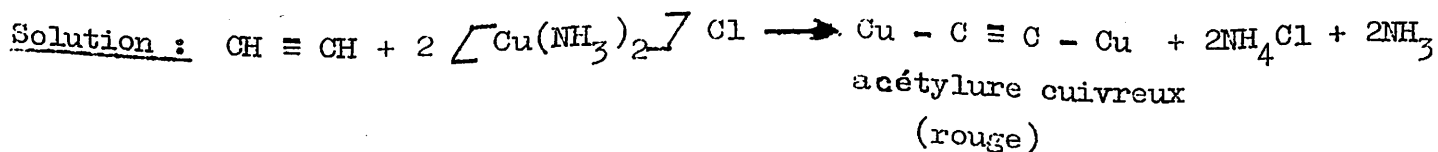
Exercice 11. On veut transformer l'acétylène en éthylène puis en éthane. Comment doit-on opérer ?



ou bien

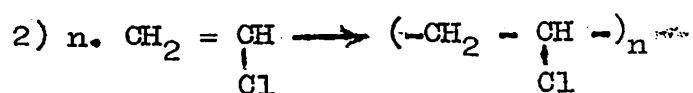


Exercice 12. Quelle est la réaction simple qui permet de distinguer entre C_2H_2 et $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$?

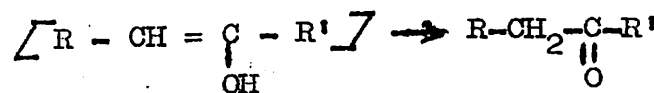
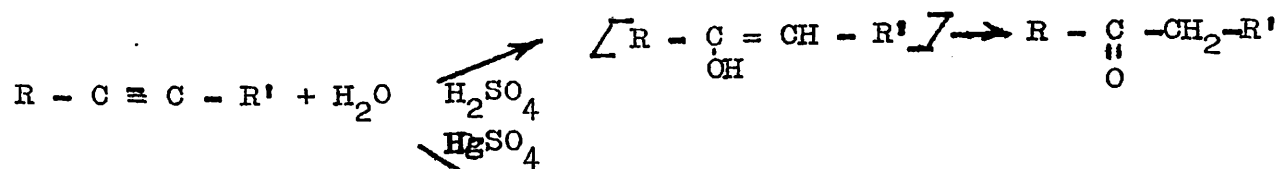
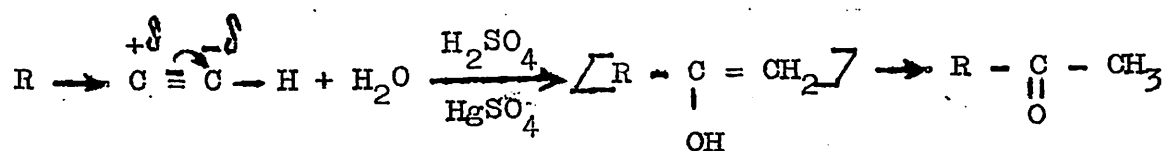
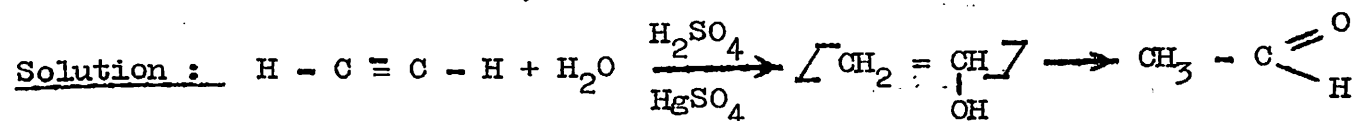


Avec du $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ - pas de réaction.

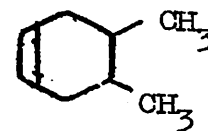
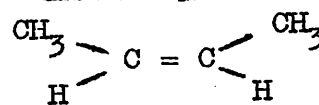
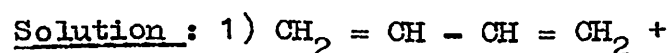
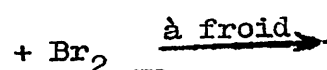
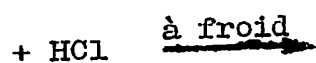
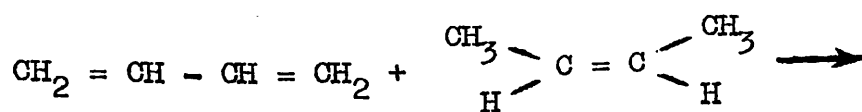
Exercice 13. Comment peut-on préparer à partir de l'acétylène, le chlorure de polyvinyle ?



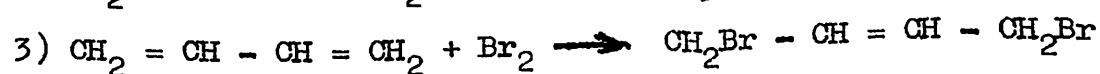
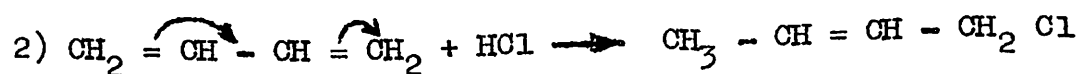
Exercice 14. Ecrire les équations de la réaction d'hydratation des alcynes suivants :



Exercice 15. Compléter et équilibrer les réactions suivantes en précisant les conditions expérimentales :



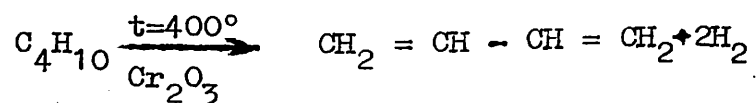
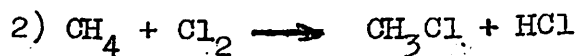
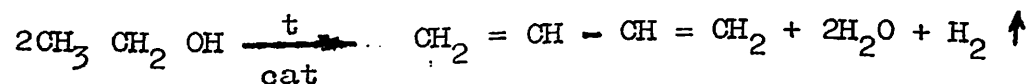
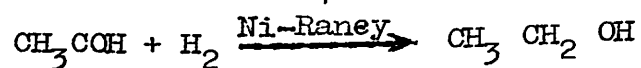
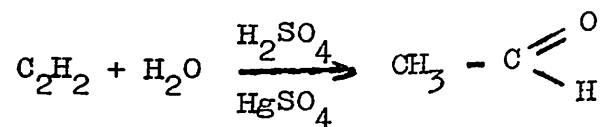
diméthyl-1,2-cyclohexène-4



Exercice 16. Comment peut-on préparer du polybutadiène à partir du méthane ?

Solution : On peut proposer deux voies :





3. Devoirs à domicile

Questions théoriques

[4], pages 42-65

Problèmes et exercices à effectuer

[7], pages 225-230, N° 842, 843, 853, 857, 863, 885, 886.

Plan du TD N° 30.

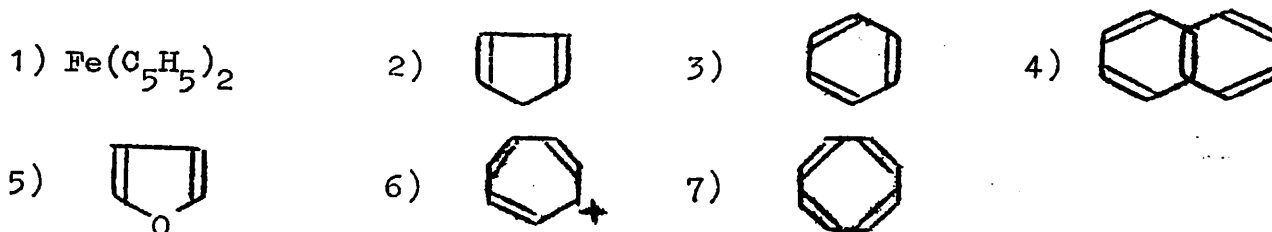
Hydrocarbures aromatiques

1. Questions théoriques.

1. Formule de Kekulé du benzène.
2. Structure de la molécule du benzène.
3. Sources des hydrocarbures aromatiques.
4. Hydrocarbures aromatiques mononucléaires (série homolytique du benzène).
 - a) Préparation du benzène et des ses homologues
 - b) Propriétés chimiques du benzène et des ses homologues : réactions d'additions, réactions de destruction, réactions de substitution
 - c) Règles d'orientation des substitutions successives ou règles de Holleman.
5. Hydrocarbures aromatiques polynucléaires.
 - a) Hydrocarbures aromatiques polynucléaires non-condensés
 - b) Hydrocarbures aromatiques polynucléaires condensés
6. Aromaticité.

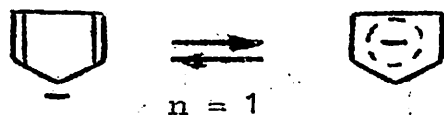
2. Problèmes et exercices.

Exercice 1. Parmi les corps suivants, trouver ceux qui possèdent le caractère aromatique. En quoi consiste le caractère aromatique ?





Solution : L'ensemble des propriétés principales : grande stabilité par rapport aux autres hydrocarbures non-saturés, tendance plus marquée aux réactions de substitution qu'aux réactions d'addition, constitue le caractère aromatique dit aromaticité. L'aromaticité se retrouve dans toute structure cyclique, non-saturée conjuguée, dans laquelle la délocalisation des électrons englobe toutes les liaisons du cycle, à condition que le nombre total des électrons délocalisés soit égal à $4n + 2$ ($n = 1, 2, 3, \dots$).

1) Dans le $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ on a l'anion cyclopentadiényle



le nombre des électrons délocalisés est de 6

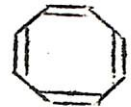
2)  le nombre des électrons délocalisés est égal à 4 donc le corps n'est pas aromatique.

3)  - aromatique
6 électrons délocalisés

4)  - aromatique
10 électrons délocalisés

5)  - aromatique
6 électrons délocalisés

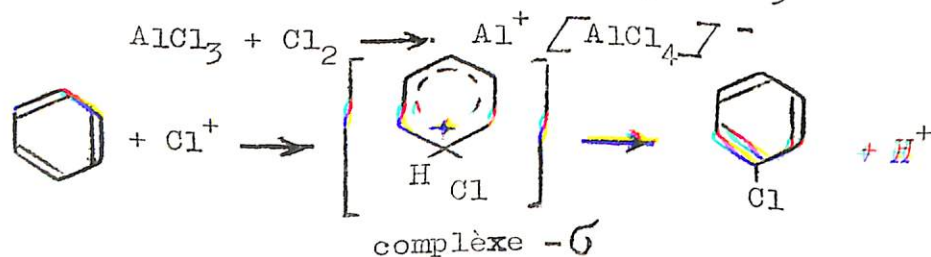
6)  - aromatique
6 électrons délocalisés

7)  - non-aromatique
8 électrons délocalisés

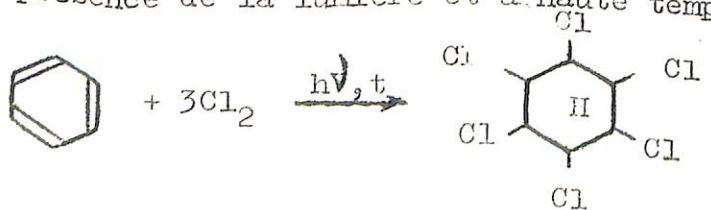
Exercice 2. On veut faire réagir du chlore sur du benzène.

Quels produits peut-on obtenir suivant les conditions expérimentales qu'on précisera ?

Solution : 1) En présence du catalyseur AlCl_3 , FeCl_3

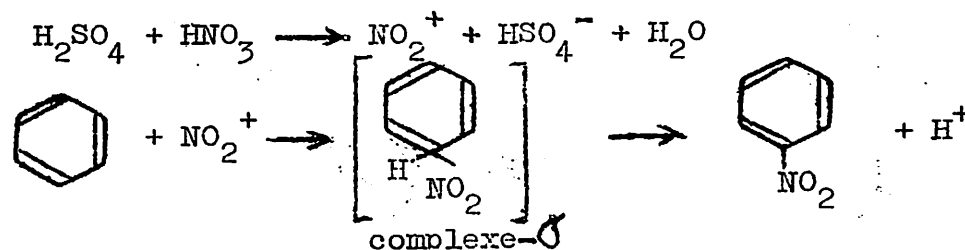


2) En présence de la lumière et à haute température



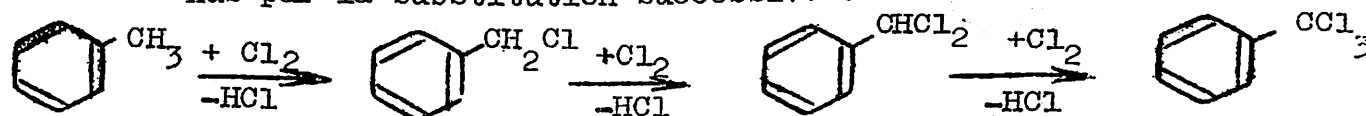
Exercice 3. Quel rôle joue l'acide sulfurique dans la nitration du benzène ?

Solution : La présence de H_2SO_4 concentré facilite la nitration à cause de formation du cation NO_2^+

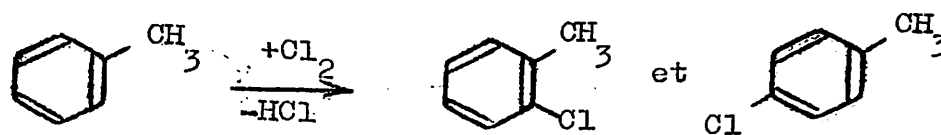


Exercice 4. La réaction du chloré sur du toluène peut donner les différents produits suivant les conditions expérimentales. Donner les produits possibles pouvant être obtenus en précisant pour chaque cas les conditions expérimentales.

Solution : 1) En présence de la lumière la chloration nous donne la substitution en chaîne latérale, on aura donc les produits suivants, obtenus par la substitution successive :

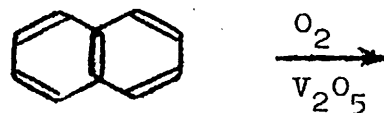
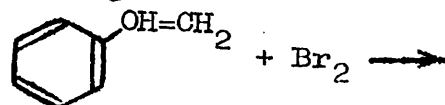
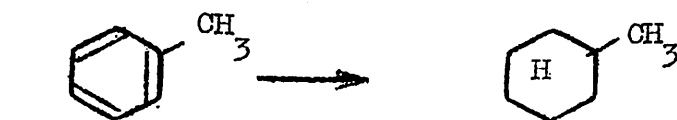
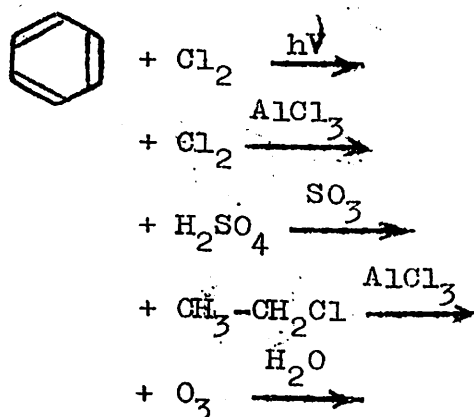


2) En présence des catalyseurs, tels que : $FeCl_3$; $AlCl_3$ on aura la substitution dans le noyau benzénique.

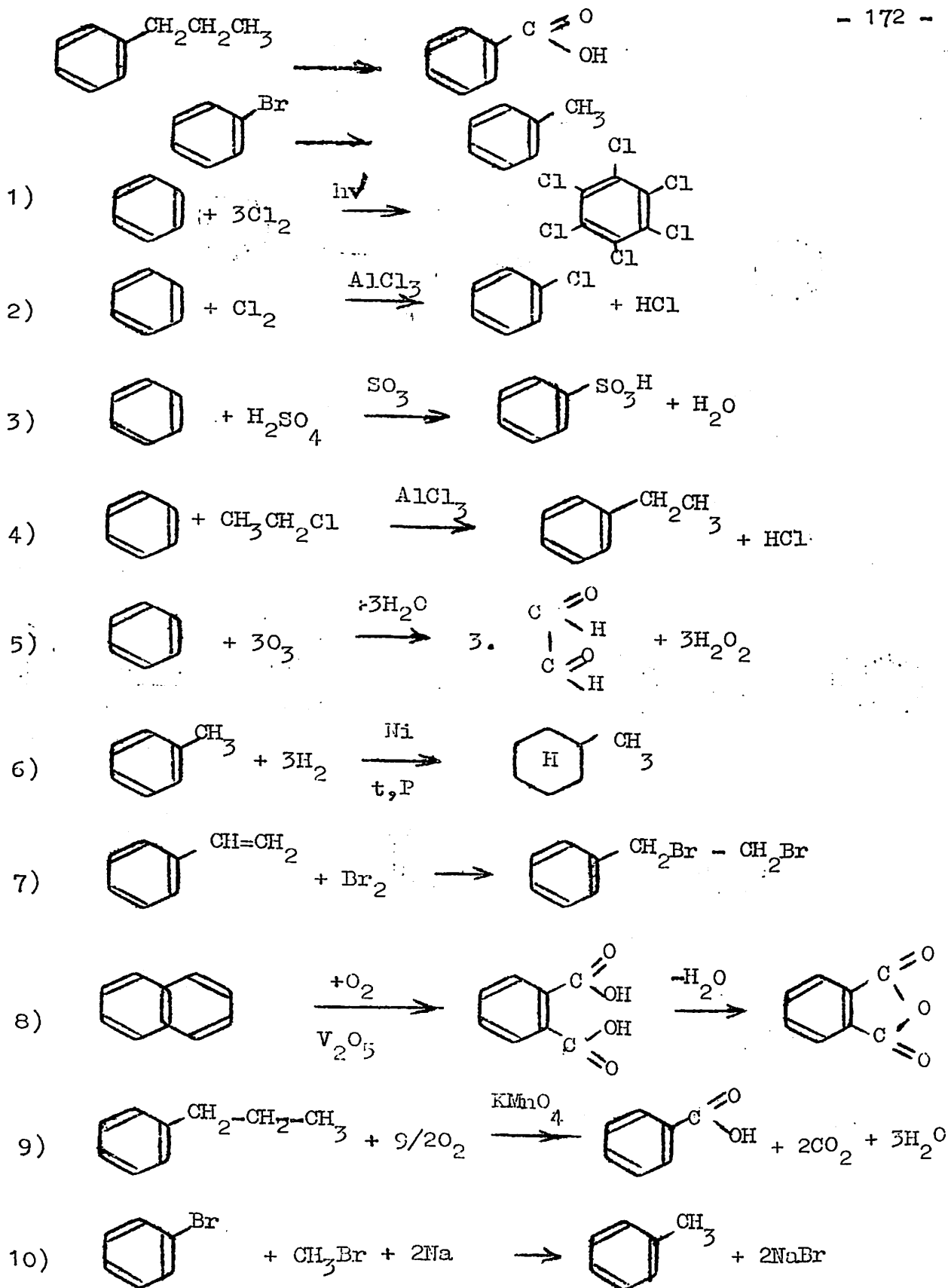


Le groupement CH_3 est un ortho-orienteur

Exercice 5. Compléter et équilibrer les équations des réactions suivantes :



Solution :



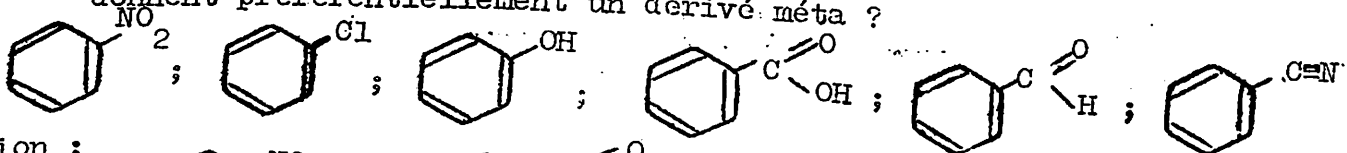
Exercice 6. Donner de façon détaillée une méthode de préparation à partir du benzène :

a) d'un hydrocarbure aromatique à chaîne latérale.

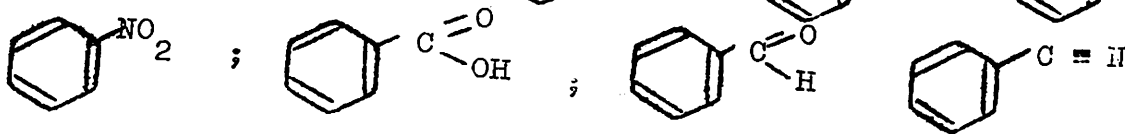
Synthèse de Friedel-Crafts exige la présence du catalyseur (AlCl₃)



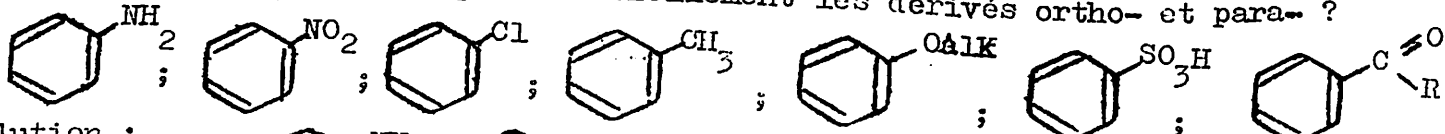
Exercice 9. Parmi les molécules suivantes quelles sont celles qui par nitration donnent préférentiellement un dérivé méta ?



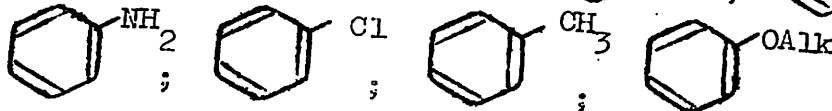
Solution :



Exercice 10. Parmi les molécules suivantes quelles sont celles qui par chloration, donnent préférentiellement les dérivés ortho- et para- ?

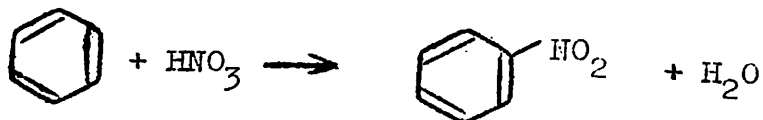


Solution :

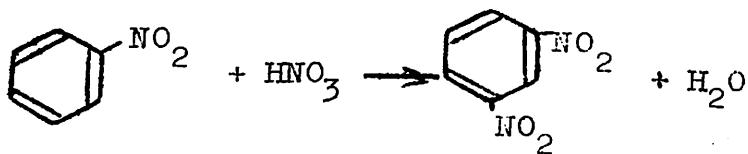


Exercice 11. Comment prépare-t-on le chloro-1-dinitro-3,5-benzène à partir du benzène ?

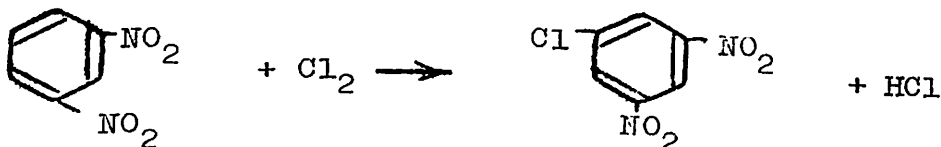
Solution : On nitre d'abord le benzène.



La nitration d'après deuxième étape conduit à un méta-dinitrodérivé, car NO₂ est un méta-orienteur.



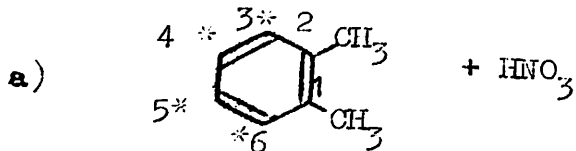
La chloration du méta-dinitrobenzène conduit à chloro-1-dinitro-3,5-benzène



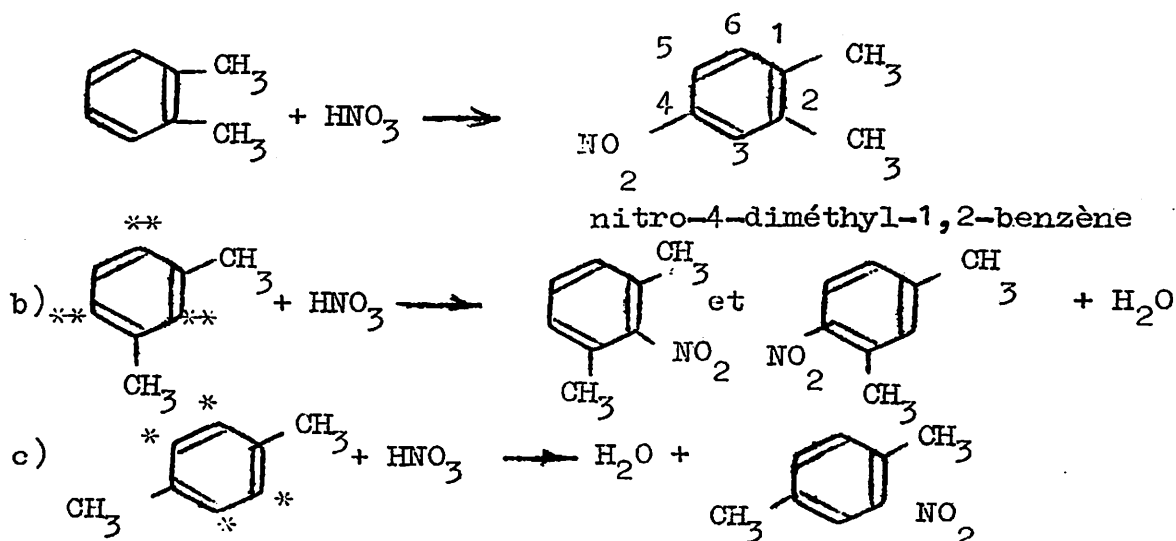
Exercice 12. Quels dérivés nitrés obtient-on avec :

- l'ortho-xylène
- le méta-xylène
- le para-xylène

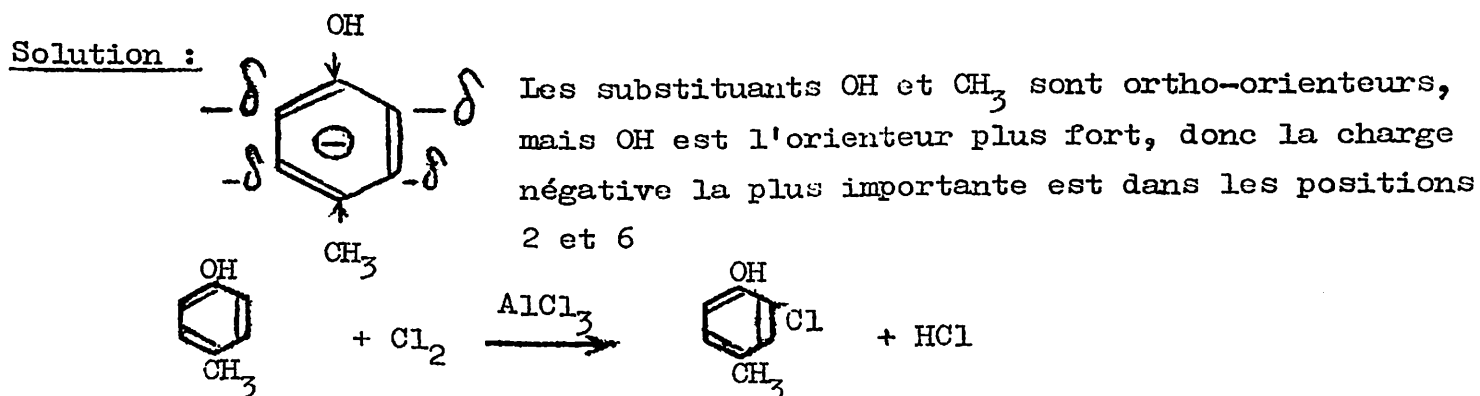
Solution :



L'orientation de deux groupements CH₃ dans la position-ortho égalise les 4 atomes d'hydrogène dans le noyau benzénique, mais par encombrement stérique les positions 4 et 5 sont les plus préférables donc la nitration se produit préférentiellement dans la position 4 et 5.



Exercice 13. Quels sont les produits lors de la chloration du para-méthyl-phénol ?



Problème 1. Quel est le pK_a du phénol si le pH d'une solution contenant 9,4g/l du phénol est de 5,5.

Solution : La dissociation du phénol :



Le phénol se comporte comme acide faible pH = 5,5

pH = -log [H⁺], donc [H⁺] = 3,16.10⁻⁶ ion-g/l

La concentration du phénol est :

$$[C_6H_5OH] = \frac{S}{MG} = \frac{9,4}{94} = 0,1 \text{ mole/l}$$

$$K_a = \frac{[C_6H_5O^-] \cdot [H^+]}{[C_6H_5OH]} = \frac{[H^+]^2}{[C_6H_5OH]}$$

$$K_a = \frac{(3,16 \cdot 10^{-6})^2}{0,1} = 10^{-10}$$

pK_a = -log K_a = 10.

Devoirs à domicile

Questions théoriques

[4] , pages 73 - 90.

Problèmes et exercices à effectuer

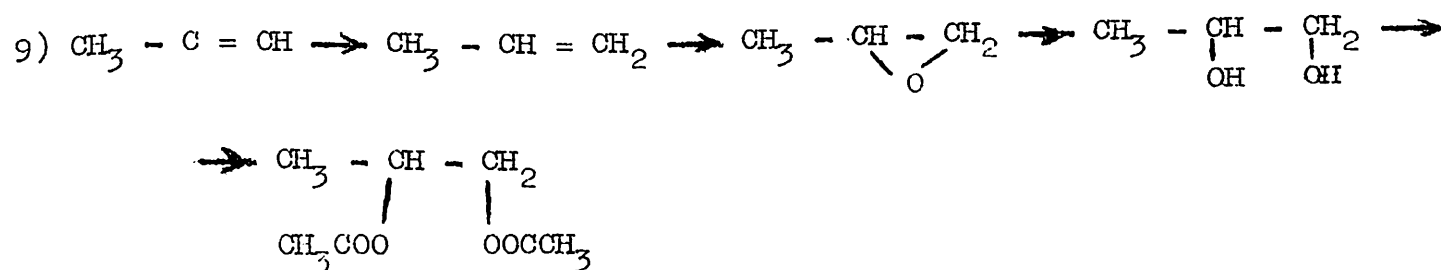
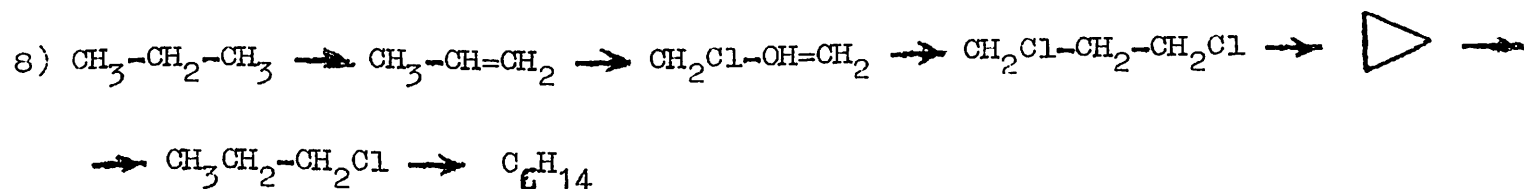
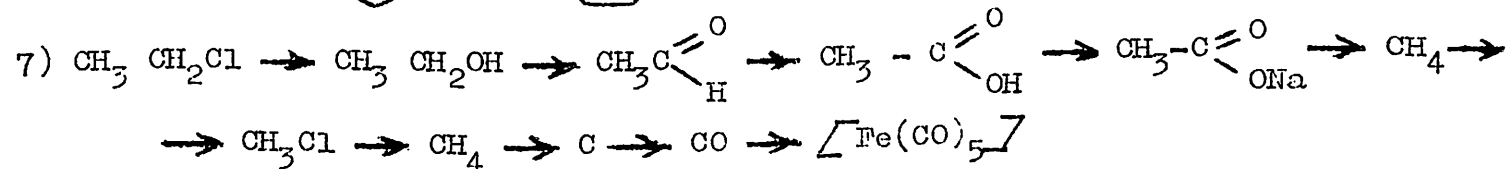
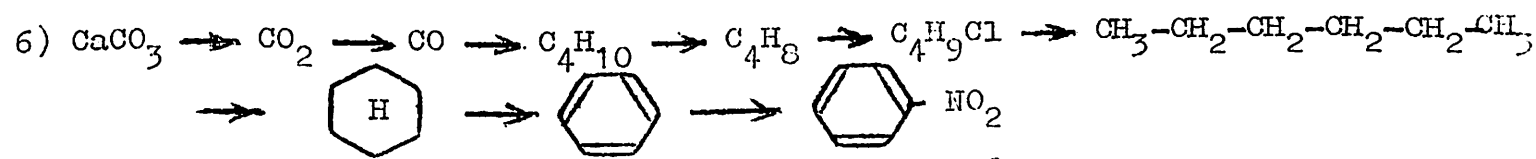
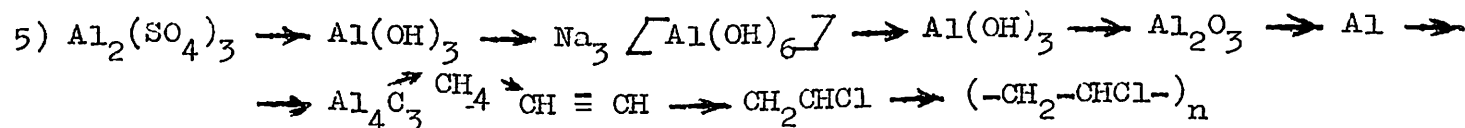
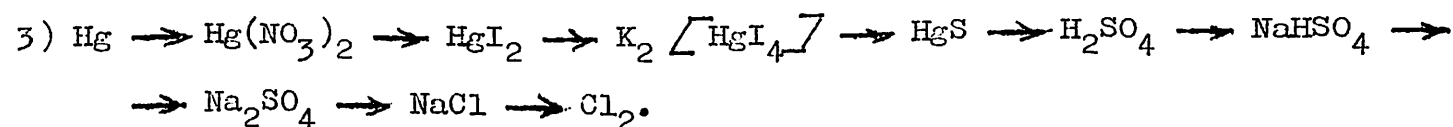
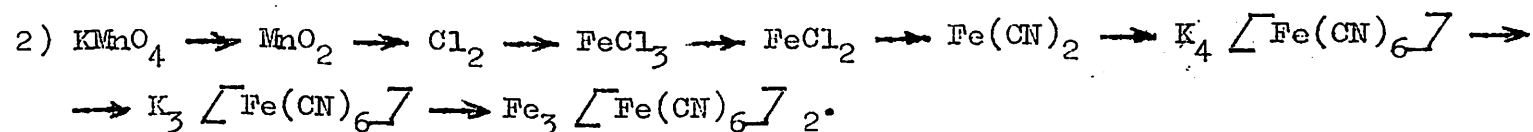
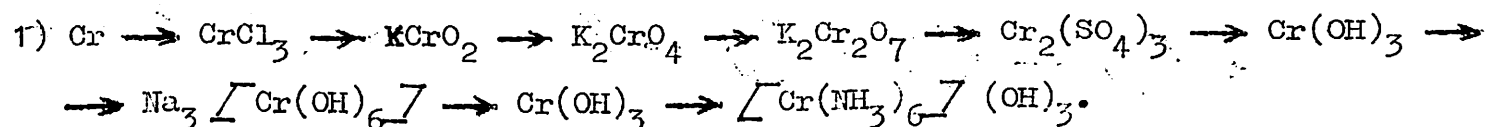
[7] , pages 234-235, N° 911, 915, 921.

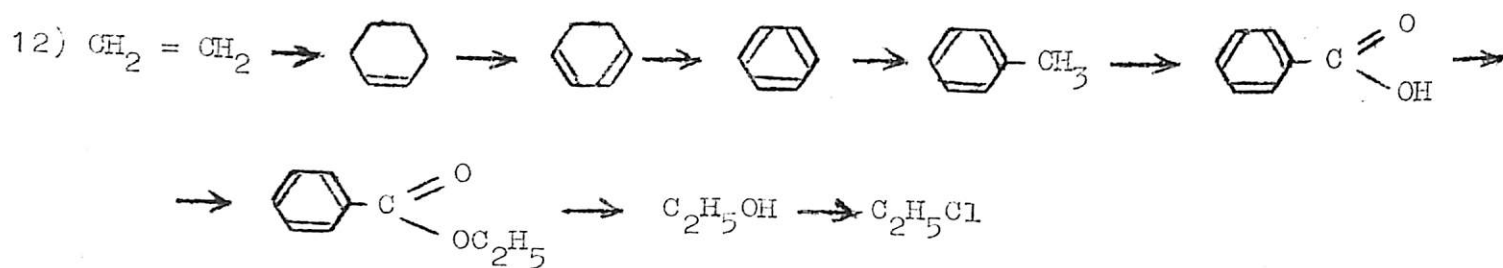
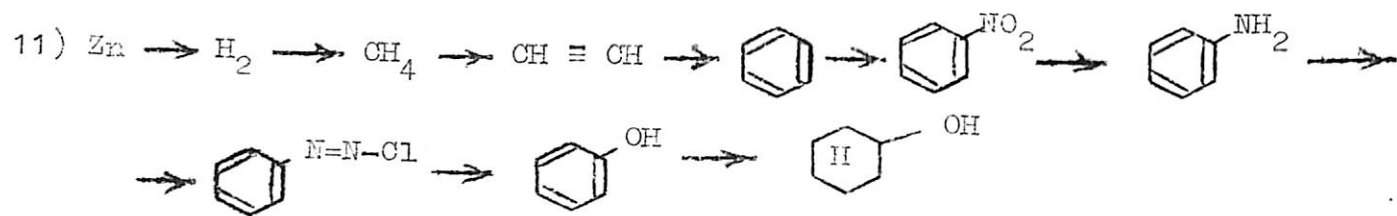
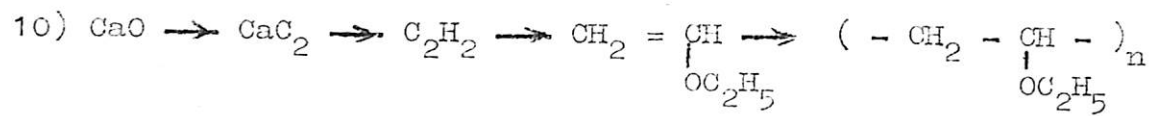
Plan du TD N° 31.

Révision

1. On révisé les questions théoriques les plus difficiles n'ayant pas été assimilées par les étudiants.
2. On fait les exercices sur les transformations chimiques en chimie minérale et organique.

Exercice. Ecrire les équations des réactions chimiques des chaînes de transformations suivantes. Indiquer les conditions des ces réactions chimiques.





LECTURE RECOMMANDÉE

=====

	<u>Côde</u>
1. Ouahes, Devalez. Chimie générale, SNED, 1974	3256
2. Martichious. Chimie. I partie. Chimie générale, INH, 1979.....	3599
3. Avdeenko, Belambri. Chimie. II partie. Electrochimie et chimie descriptive, INH, 1980	3604
4. Belambri, Avdeenko. Chimie. III partie. Chimie organique, INH, 1980..	3612
5. Mechko, Skolosdra. Liaison chimique, INH, 1978	3578
6. Avdeenko, Latypov, Tokseïtov. Guide de chimie, INH, 1979	3598
7. Kariakine, Maltchenko, Belambri. 1001 problèmes de chimie, INH, 1980.....	3605
8. Avdeenko, Latypov. Travaux pratiques de chimie, INH, 1980.....	3609
9. Kariakine. Chapitres choisis de la chimie physique INH, 1981.....	3614.