

TP-cours sur la classification périodique

Objectif du TP-cours :

Il s'agit de montrer que les propriétés chimiques manifestent des analogies dans une même colonne du tableau périodique et évoluent dans une période.

On essaiera de relier qualitativement ces propriétés aux grandeurs définies en cours (potentiel d'ionisation, affinité électronique, électronégativité), même s'il faut être prudent en passant des propriétés atomiques (en phase gaz) à celles des ions ou molécules qui en sont dérivés (cf. l'évolution des affinités électroniques et des potentiels redox standard E° des halogènes).

Sécurité :

- les alcalins sont des métaux extrêmement réactifs. Il faut les manipuler avec précaution, éviter tout contact avec l'eau (y compris sous forme de vapeur d'eau) et prévoir, pour les détruire "en douceur" un alcool (l'éthanol pour le sodium, le butanol pour le potassium).
- les dihalogènes X_2 sont extrêmement réactifs et toxiques (Cl_2 , le moins toxique, a été utilisé comme gaz de combat pendant la première guerre mondiale). Il faut aussi les manipuler avec beaucoup de précautions, sous la hotte, et prévoir une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) pour détruire d'éventuelles traces de dihalogènes.

I) Propriétés réductrice des alcalins

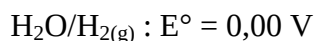
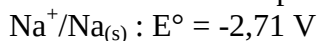
Question préliminaire : comment varie l'énergie de première ionisation dans le tableau périodique ?

1) Sodium Na

La réaction du sodium avec l'eau est très dangereuse : elle est très exothermique et libère du dihydrogène $H_2(g)$ très chaud s'enflammant (explosant !) spontanément. De plus, le métal fond, ce qui accélère encore la réaction.

On peut déposer un petit morceau de sodium directement dans l'eau dans laquelle on a mis de la phénolphtaléine, indicateur coloré acido-basique qui rosit lorsque le milieu devient basique. Observer la démonstration et écrire l'équation bilan.

On donne les potentiels standard des couples redox en jeu :



A l'aide de l'annexe d'oxydoréduction justifier le fait que la réaction est très favorisée thermodynamiquement.

Etait-il prévisible qualitativement que $\text{Na}_{(s)}$ ($Z_{\text{Na}}=11$) soit fortement réducteur

On peut détruire (avec précaution) un excès de sodium dans l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. La réaction (du même type que la précédente) est moins violente. Ecrire l'équation bilan.

La réaction du potassium dans l'eau est encore plus dangereuse. Il ne faut même pas le détruire dans l'éthanol (mais dans un alcool plus lourd, comme le butanol). Par mesure de sécurité, on ne réalisera pas cette manipulation. Cependant, la flamme aurait été de couleur très différente. Pour l'observer, vous pouvez voir facilement sur Internet des vidéos de cette expérience.

De quelle réaction s'agit-il ? Pourquoi qualitativement, la réaction est-elle plus violente ?

Pourquoi la flamme est-elle de couleur différente ?

II) Combustion de corps pur simples dans le dioxygène

L'objectif est de réaliser la combustion de quelques corps purs simples (essentiellement de la troisième période : Na, Mg, S) dans le dioxygène et d'étudier le caractère acide ou basique de l'oxyde obtenu. On va ainsi mettre en évidence l'évolution de ce caractère dans le tableau périodique et en particulier dans la troisième période.

Remarque : le dioxygène O_2 est un peu plus dense que l'air ($d = 1,104$).

1) Combustion du sodium

Eviter absolument la présence d'eau dans l'erlenmeyer !

Observer la couleur jaune de la flamme. Un solide blanc $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ se forme.

Ecrire l'équation bilan de la réaction. De quel type de réaction s'agit-il ?

Comment caractérise-t-on le caractère acide ou basique de l'oxyde formé ?

2) Combustion du magnésium Mg

Ne pas regarder directement la flamme (émission intense d'UV) !

Mêmes questions.

3) Combustion du soufre (sous la hotte !)

Il se forme majoritairement le dioxyde de soufre $\text{SO}_{2(g)}$ mais aussi un peu de trioxyde de soufre $\text{SO}_{3(g)}$.

Ils sont très solubles dans l'eau car ils forment une nouvelle espèce par réaction avec une molécule d'eau. Ecrire les réactions correspondantes :

Comment caractérise-t-on expérimentalement le caractère acide de ces oxydes ?

Comment caractérise-t-on le caractère réducteur de $\text{SO}_{2(g)}$? Est-ce cohérent avec les données thermodynamique données en haut de la page suivante ?

Données : $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$: $E^\circ = 0,16 \text{ V}$

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: $E^\circ = 1,51 \text{ V}$

4) Combustion du fer

Même expérience.

Observer la combustion de la paille de fer.

De quelle réaction s'agit-il ?

L'oxyde formé est amphotère dans ce cas, c'est-à-dire qu'il présente un caractère à la fois acide et basique.

5) Caractère acide ou basique des oxydes : bilan et lien avec d'autres propriétés atomiques

L'étude des propriétés acides, basiques ou amphotères des différents oxydes d'un élément donne la répartition suivante dans le tableau périodique :

1	2	13	14	15	16	17
Li	Be	B				
	Mg	Al	Si			
	Ca	Ga	Ge	As		
		In	Sn	Sb		
			Pb	Bi		

	Oxydes basiques
--	--------------------

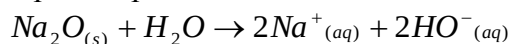
	Oxydes amphotères
--	----------------------

	Oxydes acides
--	------------------

Nous allons chercher à expliquer qualitativement cette évolution dans le tableau périodique à partir des propriétés des éléments

Cas des oxydes basiques

Ces oxydes sont capables d'accepter un proton d'une molécule d'eau. Par exemple :

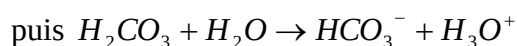
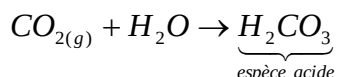


Ils correspondent aux éléments de la gauche et du bas du tableau périodique pour lesquels l'électronégativité est faible.

Ainsi, dans ces solides, la différence d'électronégativité avec l'atome d'oxygène est grande. L'oxyde est donc largement ionique et composé d'anions O^{2-} et de cations M^{p+} .
Il est basique car lorsqu'il est mis en solution, tout se passe comme s'il libérait la base forte O^{2-} qui donne HO^- avec l'eau.

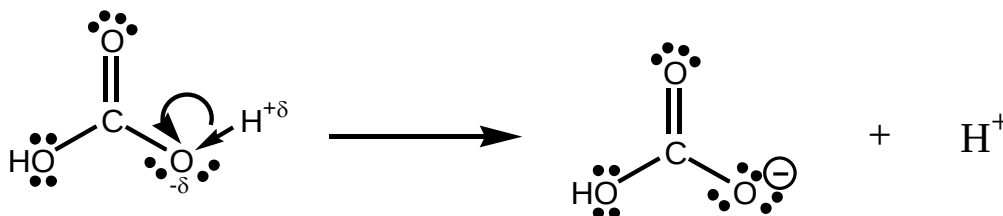
Cas des oxydes acides

Ces oxydes se lient à l'eau et sont capables par la suite de libérer un proton issu de cette molécule fixée. Par exemple :



Ils correspondent aux éléments de la droite et du haut du tableau périodique.

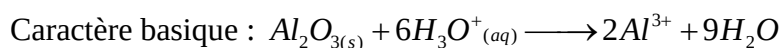
Pour de tels éléments, la différence d'électronégativité avec l'oxygène est faible et on peut donc considérer que la liaison entre l'oxygène et l'élément considéré sera plutôt de nature covalente mais l'oxygène porte également des atomes d'hydrogène qui sont donc naturellement propices à libérer des protons H^+ . Dans le cas de H_2CO_3 , cela donne :



Cas des oxydes amphotères

Certains oxydes qui ont une électronégativité intermédiaire vont pouvoir former à la fois des oxydes acides et basiques.

C'est le cas du fer ou de l'aluminium par exemple. L'oxyde d'aluminium $Al_2O_{3(s)}$, appelé l'alumine, n'est pas soluble dans l'eau mais dans des solutions acides et basiques selon les réactions :



L'alumine est un exemple d'oxyde amphotère.

Il est intéressant de comparer ce caractère acide ou basique des oxydes à celui du caractère métallique ou non de l'élément.

Métal

Bonne conduction électrique et thermique

Eclat métallique

Matériaux malléables : possibilité d'obtention de feuillets par laminage

Matériaux ductiles : possibilité d'obtention de fils

Avec cette définition, on obtient le tableau périodique présenté sur la page suivante.

Conclusion

Le caractère métallique est très bien corrélé avec le caractère basique de l'oxyde et inversement, le caractère non-métallique est bien corrélé avec le caractère acide de l'oxyde.

Cette propriété est à connaître

Il est intéressant de remarquer qu'à l'état natif, à part les quelques métaux nobles (Or, Argent Platine), tous les métaux se trouvent à l'état natif sous forme d'oxydes ce qui traduit qu'ils sont oxydés par l'oxygène de l'air.

On peut en première approche également lier ce caractère à l'électronégativité de ces métaux (en bas à droite du tableau) : ils préfèrent réaliser un transfert complet d'électrons vers l'oxygène plutôt que de faire des liaisons covalentes avec ce dernier.

Caractère métallique croissant ↓	1 H	Métaux										Non-métaux					2 He	
	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
	11 Na	12 Mg	Caractère métallique croissant ←										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
	55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
	87 Fr	88 Ra	89-103 Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Uuu	112 Uub	113	114 Uuq				

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

En gris sont représentés les semi-conducteurs qui ont des propriétés électriques intermédiaires entre les métaux et les non-métaux (isolants électriques)

La définition des métaux et leur place dans le tableau périodique est à connaître

III) Réactivité comparée de quelques métaux

1) Aluminothermie : réaction entre l'aluminium et l'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 .

L'aluminothermie est la réaction entre l'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 (8g, $5 \cdot 10^{-2}$ mol) et l'aluminium Al (1g, 0,11 mol).

Cette réaction est utilisée pour souder en place des rails de grande longueur.

C'est une réaction d'oxydo-réduction par voie sèche.

La réaction est initiée à l'aide d'un ruban de magnésium. Le fer obtenu est liquide. On le caractérise à l'aide de ses propriétés magnétiques.

Schéma de l'expérience et équation bilan :

2) Comparaison des pouvoirs oxydants du cuivre et du zinc.

Dans une solution de CuSO_4 , introduire une aiguille de Zinc. Observer et conclure.

Etait-ce prévisible à partir des données de potentiels standard d'oxydoréduction ?

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)}) = -0,76 \text{ V}$$

IV) Les halogènes et leurs ions

Noter l'état physique et la couleur de Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Comment varie l'affinité électronique dans le tableau périodique ?

1) Propriétés oxydantes des halogènes

1.1) Classement qualitatif des couples redox

On dispose d'eau de chlore, de brome de iode.

Réaliser les expériences suivantes en tube à essai et remplir le tableau suivant.

Conclusion : classer qualitativement les couples redox.

Préciser ce classement en recherchant dans les tables de données les potentiels redox standard des couples $X_2/X_{(aq)}^-$ (fluor compris).

Solution initiale	Couleur initiale	Ion ajouté	Couleur finale	Résultat	Réaction
Eau de chlore		I^-			
		Br^-			
Eau de brome		I^-			
		Cl^-			
Eau iodée		Br^-			
		Cl^-			

1.2) Réactions d'oxydations

- Le potentiel redox standard du couple Fe^{2+}/Fe^{3+} est 0,77 V.

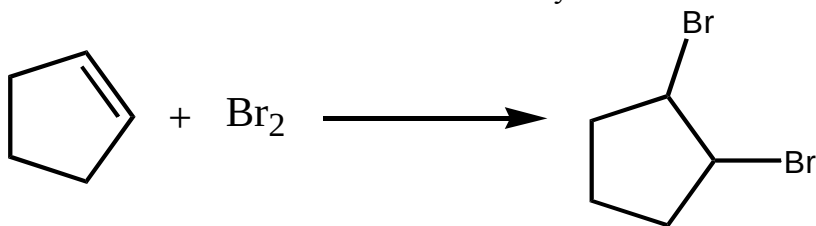
Quels sont les dihalogènes susceptibles d'oxyder les ions Fe^{2+} ? On raisonnera en termes de potentiels d'oxydoréduction E°

Vérifier expérimentalement ces affirmations par des tests en tube à essai. On pourra caractériser la présence des ions Fe^{3+} en ajoutant une solution d'ion thiocyanate SCN^- : il se forme un complexe rouge-sang de couleur très intense, le thiocyanato fer(III) : $[Fe(SCN)]^{2+}$.

- **En chimie organique : addition de Br₂ sur les doubles liaisons C=C**

C'est un test classique de la présence d'une double liaison C=C.

On peut observer la décoloration de l'eau de brome dans du cyclohexène :



- Oxydation par voie sèche de Al par I₂ : on mélange 0,5 g de Al ($1,85 \cdot 10^{-2}$ mol) et 3,5 g de I₂ ($1,4 \cdot 10^{-2}$ mol)..

Ecrire l'équation bilan et observer la réaction **(SOUS LA HOTTE !)**.

2) Propriétés de précipitation des halogénures

Les réactions de précipitations des halogénures X⁻ avec différents cations sont des réactions caractéristiques, très utilisées dans différents dosages.

Observer les réactions avec Ag⁺, Pb²⁺, Cu²⁺. Ecrire les équations bilans.

On peut aussi mettre en évidence que les réactions de Cl⁻ et I⁻ avec Ag⁺ sont successives. Faire l'essai.

Couleur de flamme de différents métaux.

Par pulvérisation de solution d'ions métalliques (Li^+ , K^+ , Cu^{2+} , Na^+), sur une flamme de combustion d'éthanol, on observe la partie visible du spectre d'émission des métaux correspondants.

En effet la flamme est réductrice car la combustion de l'éthanol n'étant pas complète des réducteurs carbonés sont présents dans la flamme et réduisent le cation métallique en atome métallique dont on observe le spectre d'émission.

Longueurs d'onde principales émises par les métaux dans le visible (en nm) :

Li	600	670	
K	470	530	580
Cu	520		
Na	589		

Ecrire la réaction de combustion totale de l'éthanol :

Interpréter les couleurs observées :

Complément d'oxydoréduction

Oxydant : un oxydant est une espèce capable **d'accepter des électrons**.

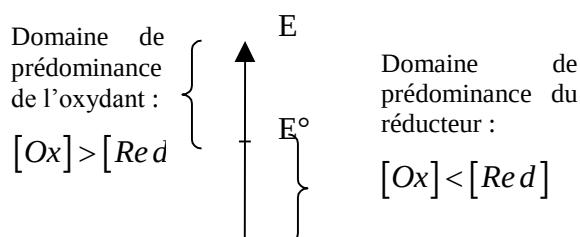
Réducteur : un réducteur est une espèce capable de **céder des électrons**.

Lorsqu'un oxydant accepte un électron, il se transforme en un réducteur. On définit donc ainsi un couple d'oxydoréduction.

Vous verrez en deuxième période que le pouvoir oxydant d'un oxydant ou le pouvoir réducteur d'un réducteur en solution aqueuse peut être caractérisé par le potentiel standard d'oxydoréduction noté E° et qui s'exprime en volts.

Le domaine de prédominance de l'oxydant correspond aux valeurs de potentiel telles que $[Ox] > [Red]$ (dans le cas où les deux formes oxydantes et réductrices sont en solution).

Nous verrons en deuxième période que le domaine de prédominance de l'oxydant correspond aux valeurs de potentiel supérieures à E° et celui du réducteur à celles inférieures à E° .

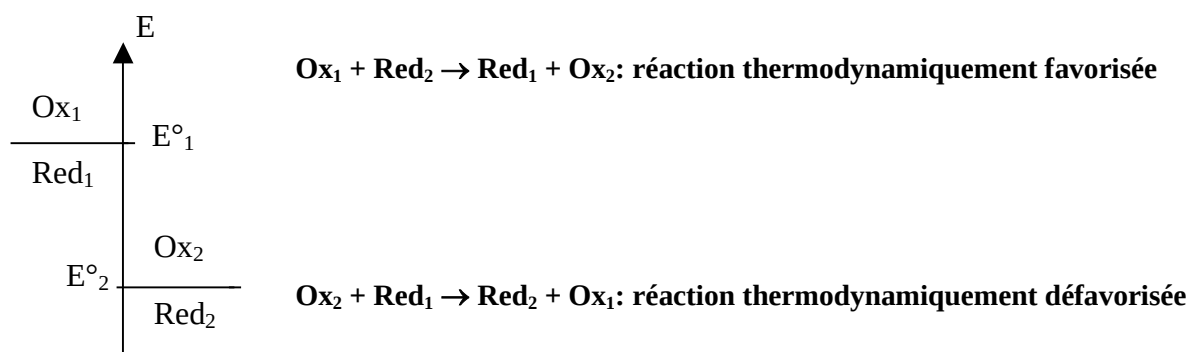


Plus E° est grand et plus l'oxydant sera car cela signifie qu'il a un domaine de prédominance $\Rightarrow$ il est réactif.

Plus E° est petit et plus le réducteur sera car cela signifie qu'il a un domaine de prédominance $\Rightarrow$ il est réactif.

Une réaction d'oxydoréduction entre la forme oxydée du couple 1 et la forme réduite du couple 2 sera thermodynamiquement possible si le potentiel standard d'oxydoréduction du couple 1 est supérieur à celui du couple 2.

Cela signifie en fait que les deux espèces ont des domaines de prédominance disjoints : il n'existe pas de valeurs de potentiel pour lesquelles les deux formes puissent être prédominantes simultanément. Elles doivent donc réagir entre elles.



TP-cours sur la classification périodique : matériel et produits

Sous une sorbonne :

Matériel	Produits
- 2 erlen en pyrex + 1 bouchon + 1 creuset (dont celui réservé au soufre). - 2 briques sur la grande plaque de verre - balance - 3 spatules	- soufre - Fe_2O_3 et Al en poudre fine (nouveaux produits) - I_2 - Magnésium en ruban (le nouveau) - phénolphtaléine et hélianthine - eau permutée

Sur une pailleasse (au fond de la salle)

Matériel	Produits
- 3 erlen en pyrex + bouchons + creusets - 2 couteaux de cuisine - ciseaux - petite plaque de verre (pour découper le sodium) - quelques spatules + deux pinces - cristalliseur en pyrex - papier filtre - chalumeau + briquet ou allumettes - bouteille O_2	- sodium - potassium - paille de fer - phénolphtaléine et hélianthine - flacon de solution de KMnO_4. - éthanol et butan-2-ol : en pissette et dans un grand verre : pour détruire Na et K, et laver le matériel (couteaux, pinces ...)

Sur une deuxième pailleasse (au milieu de la salle)

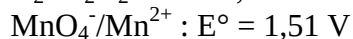
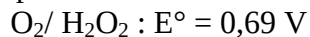
Matériel	Produits
- grands tubes à essai (une bonne dizaine) + support - 4 petits entonnoirs + filtres plissés - agitateurs en verre	- Zn en aiguilles En petits flacons : - eau de dichlore, dibrome, diiode - thiosulfate de sodium - solutions de NaCl, NaBr et NaI à environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 1 mol.L^{-1}. - solutions de Ag^+ et Pb^{2+} à environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. - solution de Cu^{2+} à environ $0,1$ et 1 mol.L^{-1}. - cyclohexène - solution de Fe^{2+} à environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ - solution de KSCN à environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Compléments

Préparation du dioxygène.

En l'absence de bouteille de $O_{2(g)}$, on prépare le dioxygène par réaction rédox entre l'eau oxygénée H_2O_2 et le permanganate de potassium $KMnO_4$.

Les couples rédox sont les suivants :



Faire un schéma du montage et écrire l'équation bilan de la réaction observée.

I) Alcalins

Na ou K sur un papier filtre : brûlent avec la flamme caractéristique (jaune et jaune plus ou moins rouge).

HO^- mis en évidence par la phénolphthaléine.

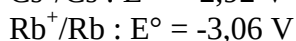
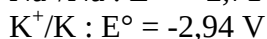
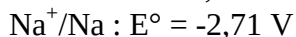
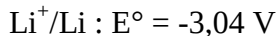
Préparation :

Li et Na préparés par électrolyse de sels fondus ($LiCl + KCl$ fondu pour Li, $NaCl$ fondu pour Na).

K est préparé par action de Na sur KCl à $850^\circ C$.

Be et Ca sont préparés par électrolyse des chlorures. Mg par réaction de $MgCaO$ avec $FeSi(l)$, ce qui donne $Mg(g) + Fe(l) + CaSiO_4(l)$.

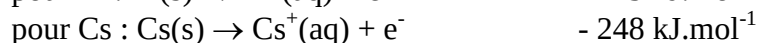
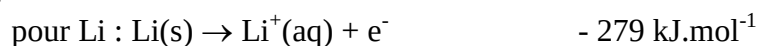
Données sur les alcalins (Shriver-Atkins p 320) :



Evolution "surprisingly uniform" : quand on descend dans la colonne, ΔH_{sublim} et ΔH_{ion} augmentent (càd oxydation plus facile) mais $\Delta H_{\text{solvation}}$ diminue (car la taille de l'ion augmente, càd oxydation plus difficile). Les deux effets se compensent. Exemple :

	$A(s) \rightarrow A(g)$	$A(g) \rightarrow A^+(g) + e^-$	$A^+(g) \rightarrow A^+(aq)$
Li (kJ.mol^{-1})	+ 161	+ 687	- 966
Cs (kJ.mol^{-1})	+ 79	+ 452	-700

Bilan :

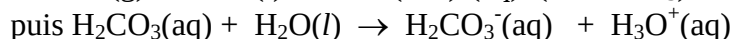


Conclusion : être prudent sur le lien propriétés atomiques - réactivité.

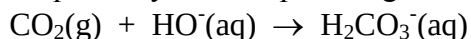
II) Caractère acide ou basique des oxydes

On va considérer le caractère acide ou basique de l'oxyde M_nO de l'élément M. Le caractère acide ou basique de l'oxyde d'un élément est assez bien corrélé avec d'autres propriétés chimiques. A l'inverse, de nombreuses propriétés peuvent être déduites du caractère basique ou acide de l'oxyde. Par exemple, métaux et non-métaux peuvent être différenciés par le caractère basique (pour les métaux) ou acide (pour les non-métaux) de leurs oxydes.

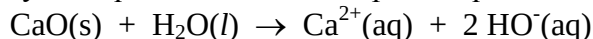
Un **oxyde acide** se lie à l'eau et libère un proton du solvant. C'est le cas de CO_2 :



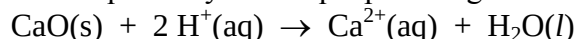
De façon équivalente, on peut dire que l'oxyde acide peut réagir avec une base :



Un **oxyde basique** est un oxyde auquel est transféré un proton quand il est introduit dans l'eau :



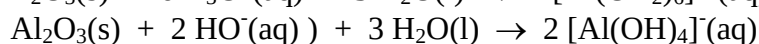
De façon équivalente, on peut dire que l'oxyde basique peut réagir avec un acide :



Le caractère acide ou basique est liée à la différence d'électronégativité entre l'élément M et l'oxygène. Si la différence d'électronégativité est grande (donc si M est à gauche du tableau périodique), l'oxyde est largement ionique et sera basique (tout se passe comme s'il libérait la base forte O^{2-} , qui donne HO^- avec l'eau).

Si la différence d'électronégativité est faible (donc si M est à droite du tableau périodique), l'oxyde est plutôt covalent et sera acide.

Il existe aussi des cas intermédiaires où l'oxyde est amphotère : il peut réagir à la fois avec des acides et des bases :



Les oxydes amphotères sont situés, dans le tableau périodique, à la frontière entre les oxydes basiques et acides.

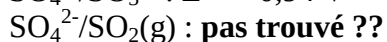
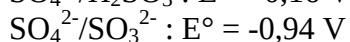
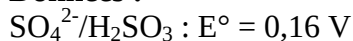
1	2	13	14	15	16	17
Li	Be					
		Al			région	acide
		Ga	Ge	As		
région	basique	In	Sn	Sb		
			Pb	Bi		

On remarque que l'on retrouve bien la ligne de séparation entre métaux et non-métaux.

Les éléments donnant des oxydes amphotères sont non grisés. Parmi ceux-ci, les trois éléments en gras donnent aussi des oxydes acides pour les degrés d'oxydations les plus élevés. Les autres éléments non grisés ont des oxydes amphotères quel que soit le degré d'oxydation.

Certains éléments du bloc d donnent aussi des oxydes amphotères : on observe de nombreux comportements différents en fonction des degrés d'oxydations. De manière générale, les degrés d'oxydations faibles (Ti^{2+} , V^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) donnent des oxydes basiques, les degrés intermédiaires des oxydes amphotères (V^{4+} , Mn^{4+}) sont amphotères et les degrés très élevés sont acides (Mn^{+V} à $+VII$). Cependant tous les degrés d'oxydations du cobalt, du cuivre et du nickel sont amphotères, et il n'y a pas de moyen simple de prédire ce caractère amphotère pour les éléments du bloc d.

Données :



à pH = 14 apparemment

III) Métaux

E° de Cu^{2+}/Cu : 0,34 V	$\chi = 1,9$	$\text{PI}_1 = 7,7 \text{ eV}$	$\text{PI}_2 = 20,3 \text{ eV}$	$\text{AE} = \text{--- pas déf ?}$
Zn^{2+}/Zn : - 0,76 V	$\chi = 1,6$	$\text{PI}_1 = 9,4 \text{ eV}$	$\text{PI}_2 = 17,8 \text{ eV}$	$\text{AE} = 0,9 \text{ eV}$

IV) Dihalogènes :

Préparation :

Cl_2 par électrolyse de NaCl (avec $2 \text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ et $\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = 2 \text{OH}^- + \text{H}_2$)

F_2 par électrolyse de KF dans HF liquide.

Br_2 par oxydation chimique (avec $\text{Cl}_2(\text{g})$) de Br^- de l'eau de mer.

I_2 par oxydation chimique (avec $\text{Cl}_2(\text{g})$) de certains minerais.

Données sur les X_2 :

1) E°

$\text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-(\text{aq})$: $E^\circ = 2,87 \text{ V}$

$\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$: $E^\circ = 1,36 \text{ V}$

$\text{Br}_2(\text{l})/\text{Br}^-(\text{aq})$: $E^\circ = 1,07 \text{ V}$

$\text{I}_2(\text{s})/\text{I}^-(\text{aq})$: $E^\circ = 0,54 \text{ V}$

$\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$: $E^\circ = 1,39 \text{ V}$

$\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})$: $E^\circ = 1,09 \text{ V}$

$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$: $E^\circ = 0,62 \text{ V}$

$\text{I}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$: $E^\circ = 0,54 \text{ V}$

AE :

F : 334 kJ.mol^{-1}

Cl : 355 kJ.mol^{-1}

Br : 325 kJ.mol^{-1}

I : 295 kJ.mol^{-1}

AE de F est "trop" basse : cf. la petite taille de F^- . Pour relier à E° , c'est compensé par la faiblesse de la liaison F-F (toujours la petite taille de F : répulsion des doublets n.l) et la bien meilleure solvation de F^- (liaison H ?).

Exemple : bilan pour $1/2 \text{X}_2(\text{g}) + \text{Na}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$

	$1/2 \text{X}_2(\text{g}) + \text{Na}(\text{s}) \rightarrow 1/2 \text{X}_2(\text{g}) \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$	$\dots \rightarrow \text{X}(\text{g}) + \dots$	$\dots \rightarrow \text{X}^-(\text{g}) + \text{Na}^+(\text{g})$	$\rightarrow \text{X}^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq})$
F	609,36	78,99	-334,38	- 926,72
Cl	609,36	121,68	- 354,81	- 783,50

Bilan : $-572,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour F et $-402,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour Cl.

- solubilité ??

2) Les autres ions

Exemple de l'eau de Javel : hypochlorite ClO^- .

Faire rechercher le E° du couple ClO^-/Cl_2 et écrire la réaction de formation du dichlore en milieu acide.

Et ClO_3^- ? ClO_4^- ?

3) pKs

	Cl^-	Br^-	I^-
Ag^+	9,75	12,3	16,08
Cu^{2+}	?	?	?
Pb^{2+}	4,8	4,4	8,2