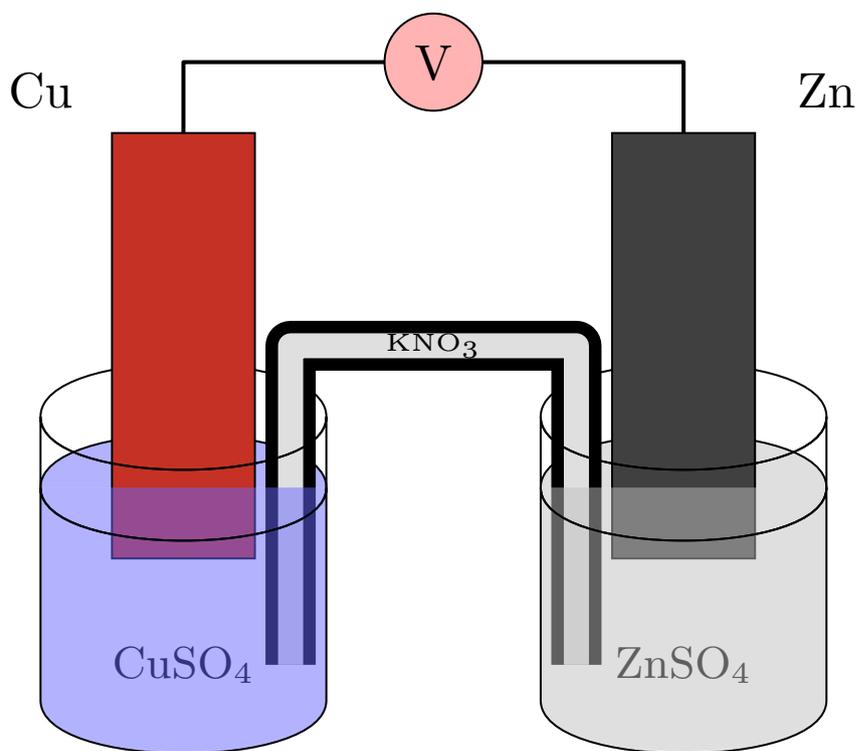

Cours de Chimie
Pol F

Chimie

Yves A. Delhaye

24 mars 2016



Copyright (c) 2004-2016 Yves Delhayé

Ce document est sous licence Creative Common CC BY-NC-SA

Paternité-Pas d'Utilisation Commerciale-Partage des Conditions Initiales à l'Identique 2.0 France

- Vous êtes libres :
 - de reproduire, distribuer et communiquer cette création au public,
 - de modifier cette création.
- Selon les conditions suivantes :
 - Paternité : Vous devez citer le nom de l'auteur original de la manière indiquée par l'auteur de l'oeuvre ou le titulaire des droits qui vous confère cette autorisation (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'ils vous soutiennent ou approuvent votre utilisation de l'oeuvre).
 - Pas d'Utilisation Commerciale : Vous n'avez pas le droit d'utiliser cette création à des fins commerciales.¹
 - Partage des Conditions Initiales à l'Identique : Si vous modifiez, transformez ou adaptez cette création, vous n'avez le droit de distribuer la création qui en résulte que sous un contrat identique à celui-ci.
- voir [http ://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/fr/legalcode](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/fr/legalcode)

1. Vous pouvez cependant faire des copies et les distribuer à prix coutant (par exemple à vos élèves).

Sommaire

I De la structure de l'atome aux liaisons chimiques	1
1 Le tableau périodique	3
2 La structure de l'atome	9
3 Les ions	25
4 Les liaisons	37
5 Introduction à la chimie organique	63
II La mole et la chimie quantitative	83
6 La mole	85
7 Les lois des gaz	89
8 Les concentrations	97
9 La mole : synthèse	101
10 La stœchiométrie	103
III Les mécanismes de la réaction chimiques	107
11 Les solutions aqueuses	109
12 Calorimétrie	117
13 Les réactions spontanées	123
14 L'équilibre chimique	127
15 La vitesse des réactions	131
IV Polymères et plastiques	135
16 La polymérisation	137
17 Les plastiques	143

V Acides et bases	147
18 Mesure de l'acidité : le PH	149
19 Réactions Acide - Base	159
VI Oxydo-réduction	165
20 Réactions d'oxydo-réduction	167
21 Technologies et réactions d'oxydo-réduction	177
VII Précipitation	179
22 Réactions de précipitation	181
23 Constante de solubilité	187
VIII Annexes	191
A Listes diverses	193
Bibliographie	205

Première partie

De la structure de l'atome aux liaisons chimiques

Chapitre 1

Le tableau périodique

Sommaire

1	Introduction	4
2	Découverte du tableau par Mendéléev	4
	A Les familles	4
	B Les périodes	5
3	Analyse du tableau périodique complet	5
	A Les familles	5
	B Les périodes	6
4	Caractère métallique	6

1 Introduction

Grâce à la classification qui porte son nom, Mendéléev (1834 - 1907), figure parmi les fondateurs de la chimie moderne. Son fameux tableau n'est pas le résultat d'une intuition géniale, mais résulte d'observations minutieuses et d'une longue réflexion.

Nous allons ici chercher

- à comprendre la démarche de Mendéléev dans l'élaboration de la classification qui porte son nom,
- à comprendre et prévoir les propriétés des éléments en fonction de leur emplacement dans le Tableau de Mendéléev.

2 Découverte du tableau par Mendéléev

A Les familles

A l'époque, seulement 63 éléments étaient connus et on avait remarqué que certains d'entre-eux présentaient des analogies en ce qui concernent leurs propriétés chimiques.

Définition 1 (Famille). Une Famille sera donc définie comme un groupe d'éléments présentant des similitudes de propriétés.

a) Premier exemple : Li, Na, K et La famille Ia

Tous les trois présentent les caractéristiques suivantes :

Ils sont

- moins denses que l'eau (Ils flottent.),
- mous (Nous les coupons au canif.),
- très réactifs. Ils ont des réactions violentes avec l'oxygène, l'eau et le chlore :
 - Ils forment des hydroxydes corrosifs.
 - Exemple de réaction avec l'eau : $2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$ (Explosion au contact de O_2)

b) Deuxième exemple : Mg, Ca, Sr, Ba et la famille IIa

Tous présentent également des propriétés chimique semblables.

- Chauffés en présence d' O_2 -> Ils s'enflamment et donnent des oxydes ;
- ils ont des réactions lentes avec H_2O -> hydroxydes ($Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$)

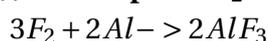
Ce sont les métaux alcalino-terreux. (Car on les trouve dans les terres alcalines.)

c) Troisième exemple : F, Cl, Br et la famille VIIa

- Tous trois sont très réactifs autant avec les métaux qu'avec les non-métaux.
- Ils forment des molécules biatomiques : F_2 Cl_2 Br_2

Ce sont les halogènes (= qui engendrent des sels.)

(i) Exemples $F_2 + 2Na \rightarrow 2NaF$



B Les périodes

Mendéléév eut l'idée de classer les éléments par ordre croissant de masse atomique. Il remarque alors que les propriétés chimiques évoluent progressivement d'un élément au suivant, pour subir brusquement une modification nette, à partir de laquelle les éléments qui suivent présentent à nouveau des propriétés analogues à celles des éléments de la série précédente.

C'est ce qu'il appela la périodicité. Elle apparaît clairement si nous rangeons les éléments sur des rangées ou périodes :

Li Be B C N O F (Ne)

Na Mg Al Si P S Cl (Ar)

Les propriétés des éléments de Li à F se répètent de Na à Cl.

Mendéléév ignorait l'existence des gaz rares (ou nobles), il entama donc une nouvelle période avec K, placé sous Li et Na, les trois ayant des propriétés similaires.

Son idée de génie a été de disposer les éléments en périodes, de masse atomique croissante en laissant des cases vides pour respecter la périodicité. Ces cases correspondent à des éléments inconnus à cette époque. Il prédit ainsi l'existence de nombreux éléments.

a) Un instrument de découverte

Il laisse deux cases vides entre Zn et As.

Il préfère placer As sous P car il a des propriétés comparables, et il prédit l'existence de 2 éléments manquants et leurs propriétés avant leur découverte : le gallium et le germanium.

3 Analyse du tableau périodique complet

La classification périodique présente à la fois un arrangement :

1. *Vertical* en familles, numérotées de I à VIII;
Attention : chiffres latins
2. *Horizontal* en périodes, numérotées de 1 à 7;
Attention : chiffres arabes

A Les familles

a) Les familles a

8 familles "a" dites familles principales

- 3 familles regroupant des éléments à caractère métallique :
 - Ia : les alcalins (de l'arabe alcali : qui vient de la cendre (la soude))
ex. : *Li, Na, K, Fr* mais aussi *H*
 - IIa : les alcalino-terreux (dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des alcalins et celles des terreux)
ex. : *Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra*
 - IIIa : les terreux (L'aluminium est un des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre.)
ex. : *B, Al, Ga*
- 4 familles regroupant des éléments à caractères non-métalliques :

- IVa : les carbonides (Famille du carbone)
ex. : *C, Si, Ge, Sn, Pb*
- Va : les azotides (Famille de l'azote)
ex. : *N, P, As, Sb, Bi*
- VIa : les sulfurides (Famille du soufre)
ex. : *O, S, Se*
- VIIa : les halogènes (étymologie : qui forment des sels)
ex. : *F, Cl, Br, I*
- Une famille rassemblant des éléments qui se distinguent par une absence presque totale de réactivité :
 - Les gaz inertes (ou nobles ou rares car ne s'associent pas avec les autres et présents dans l'air en très faibles quantités.).
He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

b) Les familles b

Les éléments des familles "b" sont appelés les *éléments de transition* car ils font la transition entre métaux et non-métaux. En règle générale, nous allons considérer qu'ils se comportent comme des métaux et qu'ils sont susceptibles d'avoir plusieurs valences.

B Les périodes

La période "1" ne comprend que l'hydrogène et l'hélium.

Les périodes "2" et "3" comprennent huit éléments.

Les périodes "4" et "5" comprennent dix-huit éléments.

Les périodes "6" et "7" comprennent trente deux-éléments.

a) Lanthanides et actinides

Les lanthanides et actinides appartiennent aux périodes "6" et "7" . Ils sont placés "sous" ces périodes pour des raisons pratiques : Le tableau serait semblable à un long parchemin plein de vide si on les plaçaient "correctement".

Les lanthanides devraient être placés entre le baryum et le lanthane. Les actinides devraient être placés entre le radium et l'actinium.

4 Caractère métallique

À l'exception des gaz rares, le caractère métallique des éléments va en augmentant de la droite vers la gauche et du haut vers le bas dans le tableau.

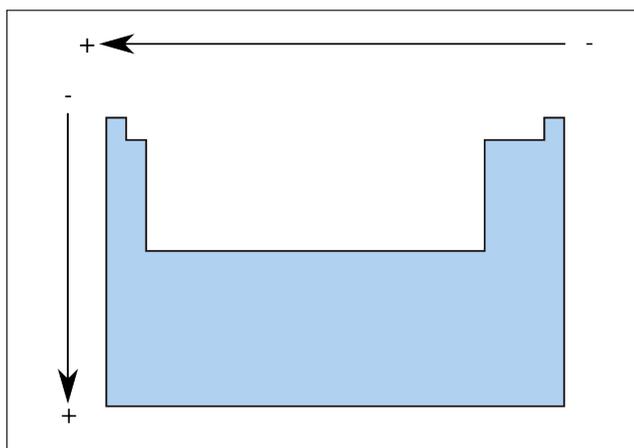


FIGURE 1.1 – Évolution du caractère métallique dans le tableau périodique.

L'élément le moins métallique est donc le fluor.

L'élément le plus métallique sera le francium.

Chapitre 2

La structure de l'atome

Sommaire

1	Rappel : Le modèle de Rutherford-Chadwick	10
A	Notion d'isotope	10
2	Faits expérimentaux	11
A	Flammes colorées	11
B	Le rayonnement du corps noir	11
C	Constat	11
3	Le modèle de Bohr	11
A	Les niveaux d'énergie des électrons	11
B	Le modèle de Bohr (1913)	13
4	Au-delà du modèle de Bohr	16
A	Les quatre nombres quantiques : n, l, m, s	16
B	Le remplissage des couches selon les quatre nombres quantiques	18
C	Les règles de remplissage des orbitales	18
D	Structure électronique des atomes	20
5	La structure du tableau périodique et la mécanique quantique	23
A	Répartition des électrons dans les atomes des périodes 1, 2, et 3	23
B	Le tableau périodique et le modèle de Bohr	23
C	Et les périodes suivantes?	23
D	Notation des structures électroniques BIS	24

Introduction

Nous allons ici revoir rapidement le modèle atomique tel qu'il existait au tout début du vingtième siècle : le modèle dit de Rutherford-Chadwick. Nous irons ensuite jusqu'à faire une très courte introduction de mécanique quantique pour expliquer quelques aspects des orbitales électroniques. Ces quelques notions de la structure des atomes nous serviront dans les chapitres ultérieurs à mieux comprendre les mécanismes de formations des molécules.

1 Rappel : Le modèle de Rutherford-Chadwick

Selon ce modèle, l'atome constitué

- d'un noyau :
 1. au centre de l'atome
 2. constitué de p^+ et n^0
 3. n_{p^+} fixe identité de l'atome
 4. $m_{p^+} \simeq m_{n^0}$
 5. $m_{\text{atome}} \simeq m_{\text{noyau}}$
 6. $\varnothing_{\text{atome}} \simeq 10^4 \cdot \varnothing_{\text{noyau}}$
- d'un (ou d') électron(s) :
 1. en orbite autour du noyau (cfr. système planétaire)
 2. $|q_{e^-}| = q_{p^+}$
 3. $n_{e^-} = n_{p^+}$: atome électriquement neutre
 4. $m_{e^-} \simeq \frac{1}{1000} m_{p^+}$

A Notion d'isotope

C'est le nombre de protons qui donne l'identité chimique d'un élément. Le nombre de neutrons peut être variable.

Définition 2. Des *isotopes* différents d'un même élément sont des atomes (ou groupes d'atomes) qui ont le même nombre de protons mais des nombres différents de neutrons.

(i) **Exemple :** Le carbone courant est le carbone 12 : 6 p^+ et 6 n^0 . Mais tout le monde connaît le carbone 14 : 6 p^+ et 8 n^0 .

Reprécisons quelques notations :

a) Isotopes : Z, A

L'isotope d'un élément X va désormais s'écrire de la manière suivante :

$${}^A_Z X \quad (2.1)$$

où :

- X est le symbole chimique de l'élément tel qu'utilisé dans le tableau périodique ;
- Z est le numéro atomique (= le nombre de p^+ = la "place" dans le tableau périodique) ;
- A est le nombre de masse (= le nombre de nucléons = le nombre de p^+ + le nombre de n^0).

b) Masse atomique

La notion d'isotope permet de comprendre les valeurs parfois surprenantes des masses atomiques trouvées dans le tableau périodique.

Celles-ci sont en effet la moyenne pondérée des masses atomiques des isotopes d'un même élément. La proportion des différents isotopes change selon les éléments.

2 Faits expérimentaux

Certains faits expérimentaux ne peuvent pas s'expliquer par le modèle atomique de Rutherford.

A Flammes colorées

En effet, certaines substances chauffées émettent un rayonnement lumineux caractéristique du métal qu'elles contiennent.

- *NaCl* chauffé conduit à l'apparition d'une lumière *orange*.
- *LiCl* chauffé conduit à l'apparition d'une lumière *pourpre*.
- *KCl* chauffé conduit à l'apparition d'une lumière *violette*.

B Le rayonnement du corps noir

De même, au début du 20^{ème} siècle, les ingénieurs cherchent à déterminer la température des métaux en fusion grâce à la couleur du rayonnement lumineux émis.

C Constat

Cette émission de lumière ne s'explique pas par le modèle de Rutherford !

3 Le modèle de Bohr

Bohr a proposé un modèle qui, lui, permet d'expliquer ces observations.

A Les niveaux d'énergie des électrons

a) Exemple des alcalins

Li, *Na* et *K* font tous trois partie de la famille des *alcalins*.

Ils possèdent donc des propriétés similaires. Pourtant, ils se comportent différemment dans une flamme !

b) Niveaux fondamental et excité

Avant d'être mis dans la flamme, les atomes sont dans un état stable, appelé *état fondamental*.

Dans la flamme, l'énergie calorifique reçue par le métal n'est pas suffisante pour perturber le noyau de l'atome.

Mais les électrons, eux, absorbent cette énergie calorifique. Ils sont alors excités c'est-à-dire qu'ils sont passés d'un niveau d'énergie fondamental (E_a) à un niveau d'énergie supérieure

Or, suivant un principe de physique élémentaire, plus un corps possède de l'énergie, plus il a tendance à la perdre.

C'est pourquoi les électrons excités reviennent à leur niveau fondamental d'énergie en restituant l'énergie absorbée sous forme d'énergie lumineuse.

c) Niveaux d'énergie et couleurs

Mais alors, pourquoi une coloration caractéristique pour chaque métal ?

Nous savons que la lumière blanche peut être

- assimilée à de l'énergie ;
- décomposée dans un prisme en une série de raies de lumières colorées, chacune des couleurs correspondant à une énergie bien précise .

Représentons ici le spectre des couleurs et schématisons les énergies associées.

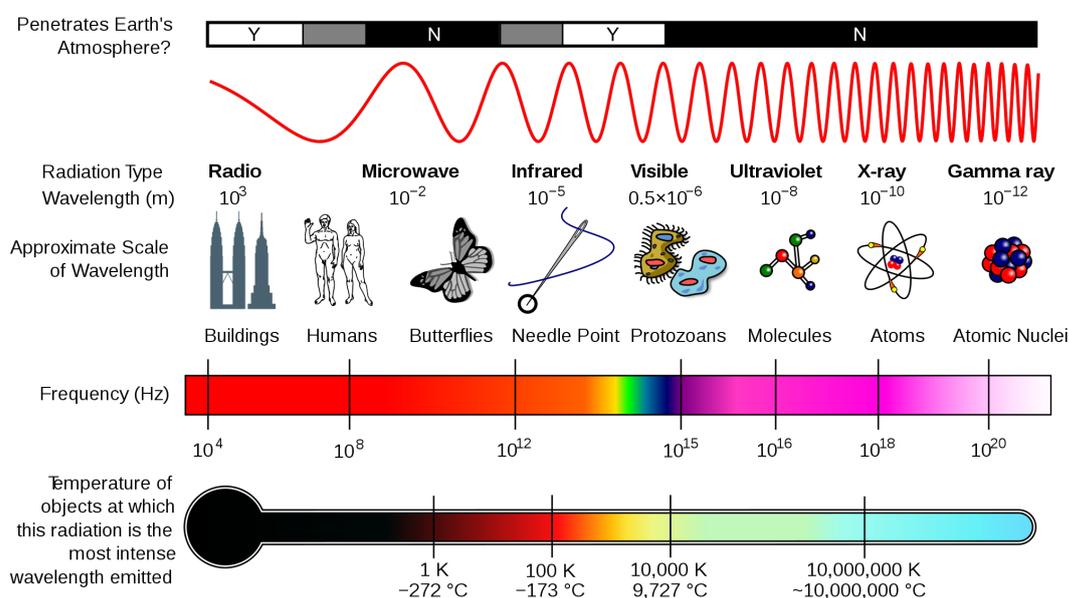


FIGURE 2.1 – Spectre de la lumière et des ondes électromagnétiques Source : Wikipedia

Donc, la coloration pourpre propre au *lithium* traduit une restitution d'énergie moins importante que celle, orange du *sodium*, qui elle-même est moins importante que celle violette du *potassium*.

Si la quantité d'énergie restituée est différente, c'est que la quantité d'énergie absorbée était différente dans les trois cas.

Les électrons excités peuvent atteindre des niveaux d'énergie différents.

En conséquence, il faut admettre que les électrons sont situés à différents niveaux d'énergie dans les atomes!

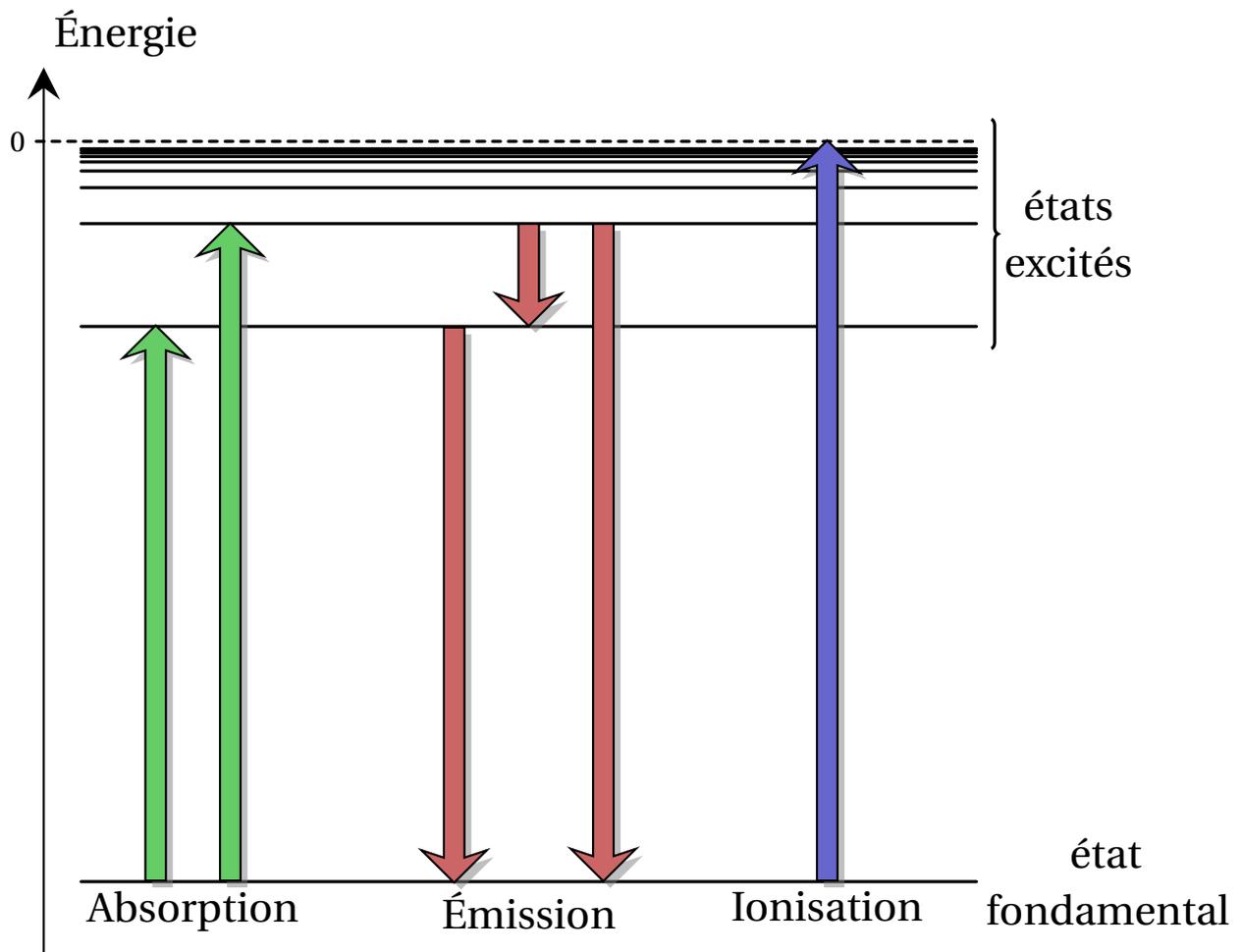


FIGURE 2.2 – Transitions électroniques dans l'atome de Bohr.

d) Modification du modèle de Rutherford-Chadwick

Le modèle de Rutherford-Chadwick doit donc être modifié, et il faut admettre que les atomes se différencient non seulement par leur nombre total d'électrons, mais aussi par les différents niveaux d'énergie occupés par ces électrons.

En fait, on peut concevoir ces niveaux d'énergie comme les marches d'un escalier au pied duquel se trouve le noyau. L'électron peut être sur une marche, mais pas entre deux marches. A chaque marche, correspond un niveau d'énergie bien précise, et les énergies intermédiaires n'existent pas !

L'énergie est donc *quantifiée* et non continue.

Dans la flamme, grâce à l'énergie reçue, l'électron monte l'escalier, puis il redescend d'une marche en émettant un rayonnement lumineux caractéristique.

B Le modèle de Bohr (1913)

Atome constitué de

- noyau t.q.
 1. au centre de l'atome
 2. constitué de p^+ et n^0
 3. n_{p^+} fixe identité de l'atome
 4. $m_{p^+} \simeq m_{n^0}$
 5. $m_{atome} \simeq m_{noyau}$

$$6. \varnothing_{\text{atome}} \simeq 10^4 \cdot \varnothing_{\text{noyau}}$$

- électrons t.q.

1. $|q_{e^-}| = q_{p^+}$

2. $n_{e^-} = n_{p^+}$: atome électriquement neutre

3. $m_{e^-} \simeq \frac{1}{1000} m_{p^+}$

4. en orbite autour du noyau

5. situés sur des couches distinctes correspondant à des niveaux d'énergie

L'électron ne peut donc se trouver que sur une marche, une « couche » bien précise, correspondant chacune à un niveau d'énergie : son énergie est donc quantifiée.

a) Les couches K, L et M

A partir du noyau, on trouvera :

- la couche *K* où se trouvent les électrons de niveau d'énergie $n = 1$ (niveau d'énergie le plus bas);
- la couche *L*, où se situent les électrons de niveau d'énergie $n = 2$;
- la couche *M* où se situent les électrons de niveau d'énergie $n = 3$;
- et ainsi de suite...

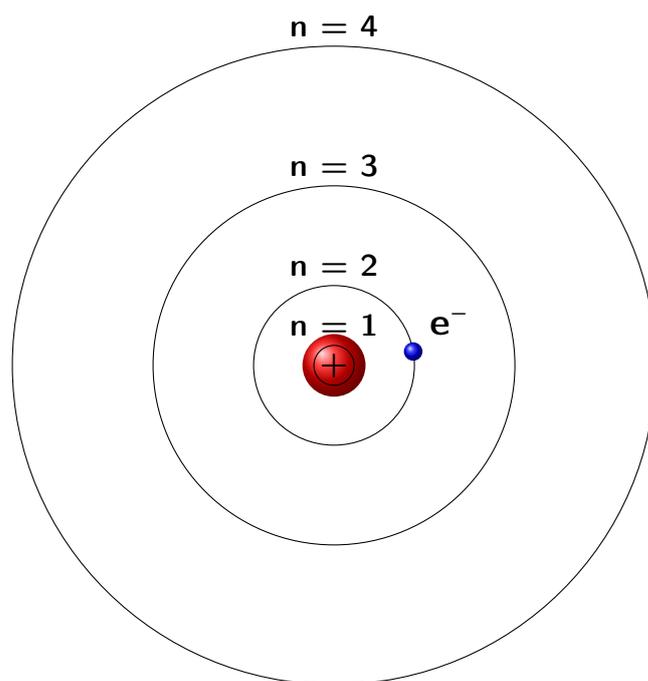


FIGURE 2.3 – L'atome de Bohr.

b) Nombre d'électrons par couche

Selon ce modèle, chacune des couches est occupée par un ou plusieurs électrons.

Les électrons de même charge négative exercent des forces de répulsion entre eux. Il ne peut pas y avoir plus de $2n^2$ électrons par couche. D'autres règles entrent en jeu que nous étudierons plus tard.

Couche K : $n=1 \Rightarrow 2 \times 1^2 = 2$ électrons

" M : $n=2 \Rightarrow 2 \times 2^2 = 8$ électrons

" L : $n=3 \Rightarrow 2 \times 3^2 = 18$ électrons

Pour un atome au repos, les électrons occupent les niveaux énergétiques les plus bas, c'est-à-dire les niveaux les plus proches du noyau.

Plus l'atome est lourd, plus le remplissage des dernières couches peut devenir irrégulier, car l'attraction du noyau se fait moins sentir.

Un apport d'énergie égal à la différence d'énergie entre deux niveaux peut provoquer le passage d'un électron à un niveau d'énergie supérieur : l'atome est alors excité. Il retombera au niveau fondamental quand l'électron regagnera son niveau d'énergie initial en restituant l'énergie excédentaire sous forme de lumière.

4 Au-delà du modèle de Bohr

Le modèle de Bohr fut élaboré vers 1912. Très vite, il a montré ses limites et, vers 1924, un modèle plus complet fut proposé.

Pour décrire l'état d'un électron en mécanique quantique, il faut quatre nombres quantiques.

Ainsi, on voit apparaître des "sous-couches" que nous appellerons désormais "orbitales". Ces orbitales sont les zones de l'espace où l'électron a la probabilité maximale de se trouver pour des valeurs données de ces quatre nombres quantiques.

A Les quatre nombres quantiques : n , l , m , s

Passons maintenant en revue ces quatre nombres quantiques de l'électron ainsi que leurs caractéristiques.

a) Le nombre quantique principal : n

n décrit le niveau d'énergie de l'électron.

n est un nombre naturel non nul : $n \in \mathbb{N}_0$

Retenons que $n = \{1, 2, 3, \dots\}$

b) Le nombre quantique de moment angulaire : l

l décrit la forme de l'orbitale de l'électron.

Les formes des orbitales peuvent s'expliquer par les harmoniques sphériques.

l est un naturel : $l \in \mathbb{N}$

l est lié à n par la relation suivante : $0 \leq l \leq n - 1$

Retenons que $l = \{0, \dots, n - 1\}$

c) Le nombre quantique magnétique : m

m décrit l'orientation de l'orbitale de l'électron.

Ceci est associé au fait qu'un électron en mouvement peut être identifié à un courant et qu'un courant provoque l'apparition d'un champ magnétique.

m est un entier : $m \in \mathbb{Z}$

m est lié à l par la relation suivante : $-l \leq m \leq +l$

Retenons qu'il existe $2l + 1$ possibilités différentes.

Les orbitales s, p, d, f Des noms "traditionnels" de la spectroscopie sont encore donnés selon le nombre de possibilités.

Ainsi, si l vaut 0, il y a 1 seule valeur possible pour m et on parlera d'orbitale "s". (s pour "sharp" ¹)

Si l vaut 1, il y a 3 valeurs possibles pour m et on parlera d'orbitale "p" (pour "principal").

Si l vaut 2, il y a 5 valeurs possibles pour m et on parlera d'orbitale "d" (pour "diffuse").

Si l vaut 3, il y a 7 valeurs possibles pour m et on parlera d'orbitale "f" (pour "fundamental").

Les orbitales suivantes sont données par l'ordre alphabétique : "g, h ..."

1. Cette signification et les suivantes sont données à titre informatif.

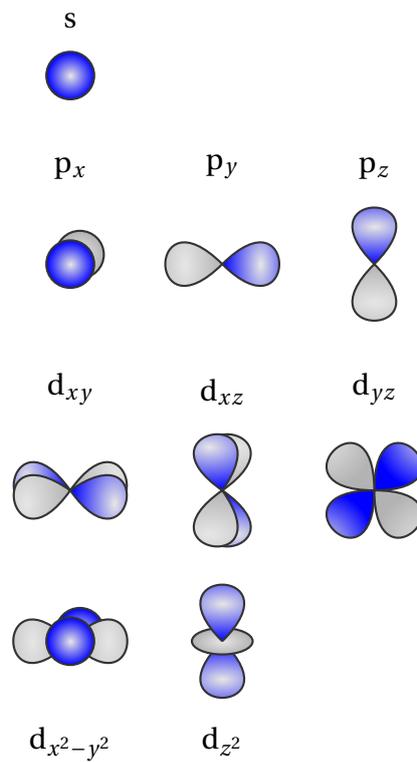


FIGURE 2.4 – La forme des orbitales "s", "p" et "d"

d) Le nombre quantique de spin : s

Le nombre quantique de spin s est dû au fait que l'électron, indépendamment de son mouvement autour du noyau, se comporte comme un petit aimant.

"s" pour l'électron ne peut avoir que deux valeurs : $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. On dit que le spin de l'électron est "demi-entier". D'autres valeurs de "s" sont possibles pour d'autres particules.

Retenons qu'il existe 2 possibilités différentes : $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, et qu'on les écrit aussi comme suit : $\uparrow\downarrow$. On parle de spin "up" \uparrow et "down" \downarrow .

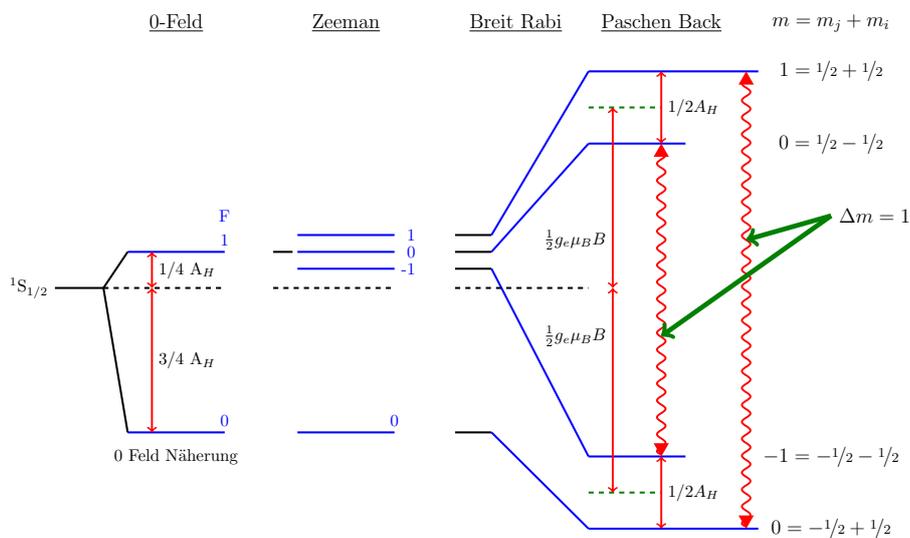


FIGURE 2.5 – Les couches se résolvent en orbitales sous l'action d'un champ magnétique.

B Le remplissage des couches selon les quatre nombres quantiques

Résumons le remplissage des couches électroniques dans un tableau. Nous y indiquerons les quatre nombres quantiques.

Précisons de suite que le nombre d'électrons dans une orbitale est indiqué en exposant d'une de ces lettres et que l'on met devant la lettre le chiffre indiquant la couche.

Ainsi, si n vaut trois et l vaut un, on peut avoir au maximum six électrons, cette orbitale remplie au maximum s'écrira : $3p^6$

n (= n° de couche) $n = \{1, 2, 3, \dots\}$	l forme $0 \leq l \leq n - 1$	m orientation $m = 2l + 1$	s spin max.=2	notation	nbre. max d' e^- par orbitale	nbre. max d' e^- par couche
1	s (l=0)	1 (m=1)	$\uparrow\downarrow$	$1s^2$	2	2
2	s (l=0)	1 (m=1)	$\uparrow\downarrow$	$2s^2$	2	8
	p (l=1)	3 (m=2.1+1)	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$2p^6$	6	
3	s (l=0)	1 (m=1)	$\uparrow\downarrow$	$3s^2$	2	18
	p (l=1)	3 (m=2.1+1)	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$3p^6$	6	
	d (l=2)	5 (m=2.2+1)	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$3d^{10}$	10	
4	s	1	$\times 2$	$4s^2$	2	32
	p	3	$\times 2$	$4p^6$	6	
	d	5	$\times 2$	$4d^{10}$	10	
	f	7	$\times 2$	$4f^{14}$	14	

TABLE 2.1 – Le nombre d' électrons par couches selon les quatre nombres quantiques

C Les règles de remplissage des orbitales

Étudions maintenant comment les orbitales se remplissent. Pour ce faire, il faut faire appel à trois règles.

a) Le principe d'exclusion de Pauli

En 1925, Pauli a formulé une règle pour les électrons qui fut étendue par la suite à toutes les particules de spin "demi-entier" ou fermions : les électrons mais aussi les protons, neutrons, neutrinos et quarks.

Cette règle affirme que deux fermions ne peuvent se trouver en même lieu dans un même état quantique.

Retenons que deux électrons ne peuvent pas se trouver dans un même atome avec exactement les mêmes nombres quantiques.

b) La règle de Klechkowski et le mélange des couches

L'étude des spectres d'émission des atomes a amené les scientifiques à réaliser que les niveaux d'énergie des orbitales étaient mélangés selon des règles bien précises.

La règle applicable est appelée la règle de Klechkowski

Règle 1. *Les orbitales se remplissent selon " $n + l$ " croissant (En cas d'égalité, l'orbitale avec le plus petit n est remplie en premier lieu.)*

Concrètement, cette règle se traduit par le diagramme de Klechkowski.

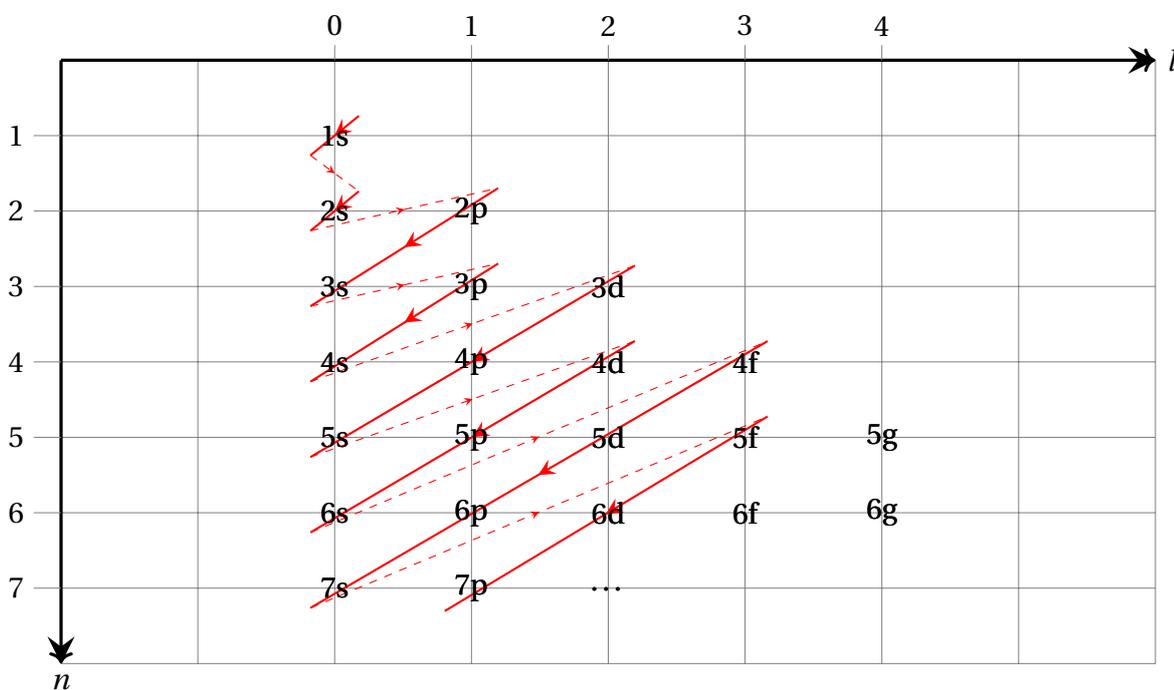


FIGURE 2.6 – Le diagramme de Klechkowski.

c) La règle de Hund

Bien qu'il existe en réalité plusieurs règles de Hund, nous résumerons ces règles comme une règle unique.

Règle 2. *Dans une configuration électronique donnée, l'énergie minimale correspond au spin total qui est maximum.*

Rappelons qu'un système est dans son état le plus stable lorsque son énergie totale est minimale.

Les couches remplies ne sont pas prises en compte puisque leur énergie est aussi basse que possible.

Mais, lorsqu'une sous-couche ne sera pas complètement remplie, on la remplira d'abord avec des électrons de spin "up".

Nous reparlerons de cette règle lorsque nous discuterons de la règle de l'octet.

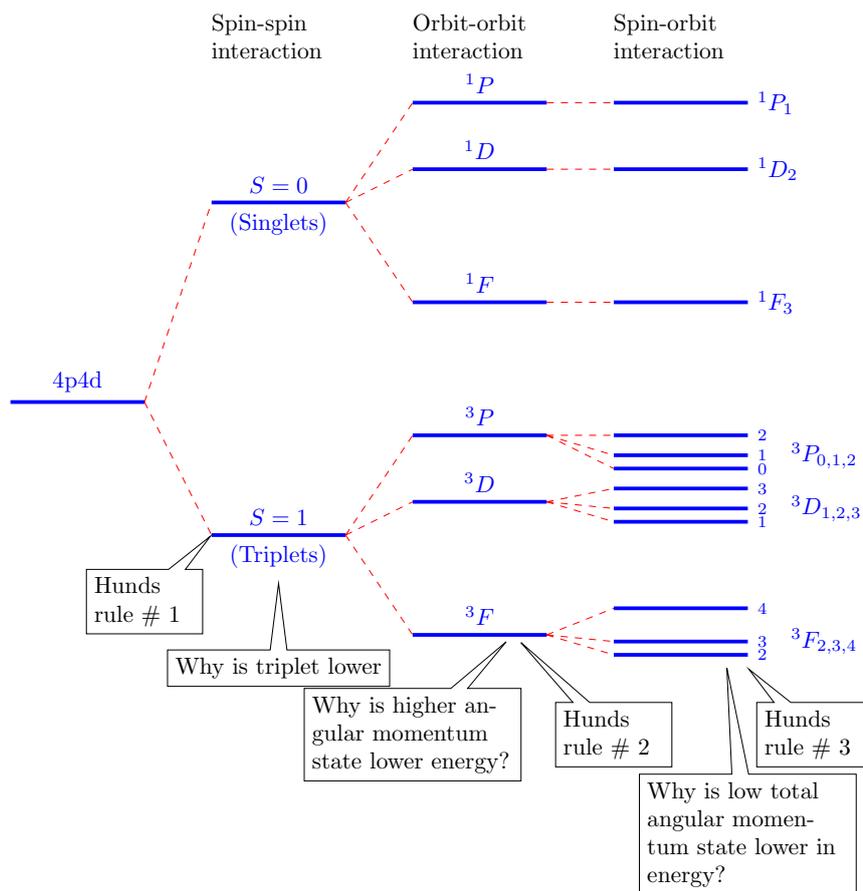


FIGURE 2.7 – Application des règles de Hund.

D Structure électronique des atomes

Si nous considérons que, pour les atomes dans leur état fondamental, les électrons vont remplir les orbitales électroniques en progressant d'abord à partir de celles d'énergie la plus basse vers celles d'énergie immédiatement supérieure, nous pouvons déduire la structure électronique des atomes en suivant les règles énoncées jusque ici.

a) Nombre d'électrons par orbitales

Utilisons pour déterminer la structure électronique des atomes le diagramme de Klechkowski (voir 2.6 p. 19) et disposons les orbitales "s" en colonnes.

Les électrons vont donc remplir les orbitales dans l'ordre suivant :

1s,
 2s, 2p,
 3s, 3p,
 4s, 3d, 4p,
 5s, 4d, 5p,
 6s, 4f, 5d, 6p,
 7s, 5f, 6d, 7p,

TABLE 2.2 – L'ordre de remplissage des orbitales

Nous pouvons utiliser le tableau du nombre d'électrons par orbitales (voir B p. 18) pour voir comment le tableau précédent se remplit en y indiquant le nombre maximum d'électrons pour chaque orbitales.

$1s^2,$			
$2s^2,$	$2p^6,$		
$3s^2,$	$3p^6,$		
$4s^2,$	$3d^{10},$	$4p^6,$	
$5s^2,$	$4d^{10},$	$5p^6,$	
$6s^2,$	$4f^{14},$	$5d^{10},$	$6p^6$
$7s^2,$	$5f^{14},$	$6d^{10},$	$7p^6,$

TABLE 2.3 – Le nombre maximum d'électrons lors du remplissage des orbitales

b) Notation

(i) **Premier exemple** Prenons un premier exemple.

Soit l'élément de numéro atomique $Z=14$: le silicium (Si). Si son Z vaut 14, c'est que son noyau contient 14 protons. Cet atome a donc 14 électrons sur ses orbitales. À l'état fondamental, ces électrons vont donc se répartir sur les orbitales en les remplissant pour occuper l'état d'énergie le plus bas possible.

La première orbitale qui se remplit est donc $1s$ avec 2 électrons et qui devient $1s^2$.

Ensuite, c'est l'orbitale $2s$ aussi avec 2 électrons et elle devient $1s^2$.

Puis vient le tour de $2p$ avec 6 électrons : $2p^6$.

Deux électrons vont remplir l'orbitale $3s$: $3s^2$

Nous en sommes à 12 électrons ($2 + 2 + 6 + 2$).

Les deux électrons restant vont se disposer sur l'orbitale suivante : $3p^2$

On dit que la configuration électronique du silicium est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

(ii) **Écriture complète** De la même manière, écrivons la configuration électronique de quelques éléments et esquissons ces configurations.

$Z=19$ le potassium (K) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

$Z=26$ le fer (Fe) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

$Z=53$ l'iode (I) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$

$Z=90$ le thorium (Th) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$

(iii) **Écriture condensée** Comme les deux derniers exemples le démontrent amplement, cette écriture devient vite très lourde.

Nous reviendrons et expliquerons ce point mais affirmons simplement ici que la configuration électronique des gaz rares est particulière. Notre étude du tableau périodique nous a montré que les propriétés chimiques des éléments évoluaient lentement dans une période du caractère métallique vers un caractère de plus en plus non métallique jusqu'au gaz rare puis on "remettait les compteurs à zéro" et on recommençait avec un élément de caractère métallique.

Pour écrire donc la structure électronique des éléments on résume la structure correspondant aux périodes précédentes en écrivant le symbole du gaz rare précédant l'élément qu'on désire représenter.

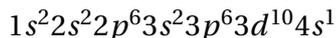
(iii).1 **Le bore** Ainsi, pour représenter le bore, plutôt que d'écrire la première orbitale $1s^2$, on va écrire le symbole du gaz rare précédant c.à.d. l'hélium : He.

Puis on va indiquer les orbitales suivantes : $2s^2$ et $2p^1$.

On écrira donc : $[He]2s^2 2p^1$

(iii).2 Le cuivre Pour illustrer ceci prenons encore un exemple, celui du cuivre (Cu).

Son Z vaut 29 et donc :



Ce qu'on résume comme $[Ar]3d^{10}4s^1$.

c) L'hybridation des orbitales atomiques

Il nous reste à envisager un dernier phénomène : l'hybridation des orbitales atomiques.

Considérons une orbitale 2s et une orbitale 2p.

La première a une symétrie sphérique. La deuxième a une symétrie axiale (plus sur ce sujet plus loin!) et une forme de "poire".

La pointe de la poire va être plus proche du noyau que la sphère de l'orbitale 2s.

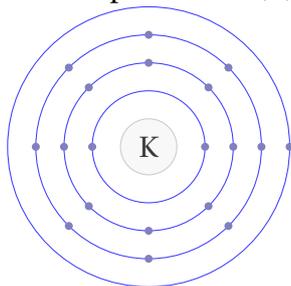
Un électron de l'orbitale 2p va donc "passer" une fraction de son temps plus proche du noyau que les électrons de l'orbitale 2s!

Sans rentrer dans les détails, un électron de l'orbitale 2p est donc susceptible d'avoir une énergie inférieure, égale ou supérieure à un électron d'une orbitale 2s.

Les deux orbitales vont se "mélanger" et donner lieu à une orbitale unique dite "hybride" : $2sp$. Celle-ci peut héberger les $2 e^-$ de l'orbitale 2s et les $6 e^-$ de l'orbitale 2p : $8 e^-$ au total donc.

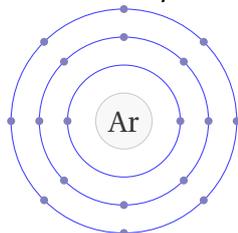
(i) Représentation simplifiée Reprenons un des exemples précédents et représentons les orbitales comme des cercles concentriques sur lesquels vont venir se disposer les électrons.

Z=19 le potassium (K) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$



(ii) La notation condensée Et pour illustrer la notation condensée, comparons le potassium et le gaz rare précédant : l'argon.

Ar : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$



On va donc noter le potassium $[Ar]4s^1$.

5 La structure du tableau périodique et la mécanique quantique

A Répartition des électrons dans les atomes des périodes 1, 2, et 3

Grâce au modèle de Bohr et à la mécanique quantique, on peut proposer une répartition des électrons par niveau d'énergie (par orbitale). Les électrons se répartissent en saturant d'abord le premier niveau, la première orbitale (là où l'attraction du noyau est la plus forte) puis ils remplissent la seconde orbitale et ainsi de suite.

	Couche K ($n = 1$)	Couche L ($n = 2$)	Couche M ($n = 3$)	Couche N ($n = 4$)	lumière
<i>H</i>	$1e^-$				
<i>He</i>	$2e^-$				
<i>Li</i>	$2e^-$	$1e^-$			pourpre
<i>Be</i>	$2e^-$	$2e^-$			
<i>B</i>	$2e^-$	$3e^-$			
↓					
<i>F</i>	$2e^-$	$7e^-$			
<i>Ne</i>	$2e^-$	$8e^-$			
<i>Na</i>	$2e^-$	$8e^-$	$1e^-$		orange
↓					
<i>Ar</i>	$2e^-$	$8e^-$	$8e^-$		
<i>K</i>	$2e^-$	$8e^-$	$8e^-$	$1e^-$	violette

B Le tableau périodique et le modèle de Bohr

Existe-t'il une correspondance entre la structure atomique des différents atomes et leur position dans le tableau ?

En effet,

- tous les alcalins possèdent $1e^-$ sur leur couche externe;
- tous les alcalino-terreux possèdent $2e^-$ sur leur couche externe;
- ...
- tous les halogènes possèdent $7e^-$ sur leur couche externe;
- tous les gaz rares (sauf He) possèdent $8e^-$ sur leur couche externe.

Les atomes d'une même famille *a* possèdent donc tous le même nombre d'électrons externes. Le numéro de la famille correspond à ce nombre d'électrons.

Remarque : On comprend mieux à présent la situation de l'hydrogène situé dans la première famille, bien qu'il ne soit pas un alcalin, car il ne possède qu'un seul électron sur sa couche externe. Les similitudes de propriétés des éléments d'une même famille sont liées à la similitude de la structure électronique de leur couche externe.

Définition 3 (couche de valence). La couche la plus externe de la structure électronique d'un atome est appelée sa *couche de valence*.

Définition 4 (électrons de cœur). Les électrons d'un atome qui ne sont pas sur la couche de valence sont appelés les "*électrons de cœur*".

C Et les périodes suivantes?

Les explications relativement qualitatives données jusqu'ici ne suffisent plus. Il faut faire les calculs de la mécanique quantique.

D Notation des structures électroniques BIS

Vu la périodicité des propriétés et des structures électroniques dans le tableau périodique, il est assez clair que les électrons de cœur ont la structure électronique du gaz rare qui précède l'élément considéré dans le tableau périodique. C'est ce qui justifie la notation vue au point [\(iii\)](#) (p. 21).

Chapitre 3

Les ions

Sommaire

1	Introduction	26
A	Mise en situation	26
2	L'électrisation des atomes	26
A	Les ions dans les solutions aqueuses	26
B	Les ions dans la plupart des solides ioniques	28
3	L'électronégativité	32
A	Éléments électropositifs et électronégatifs	32
B	L'électronégativité ϵ^-	32
C	Variation de l'électronégativité	32
D	Énergie d'ionisation et électronégativité	33
4	Le modèle de l'octet	34
A	Les cations : nombre d'électrons perdus lors de l'ionisation	35
B	Les anions : nombre d'électrons acquis lors de l'ionisation	35
C	Règle de l'octet	36

1 Introduction

· Nous allons chercher à comprendre pourquoi dans la nature, on trouve rarement du chlore, du sodium, de l'aluminium à l'état atomique. Nous allons apprendre comment et pourquoi ces atomes existent essentiellement sous forme d'ions stables Cl^- , Na^+ , Al^{3+} , dans différents composés. ·

Théoriquement, les atomes sont électriquement neutres et donc :

$$n_{p^+} = n_{e^-}$$

Mais en fait, dans la nature, la plupart des atomes ne se rencontrent pas dans cet état neutre.

A Mise en situation

Si tu regardes une étiquette de bouteille d'eau minérale, tu peux y voir :

Cations	mgL ⁻¹	Anions	mgL ⁻¹
Ca^{2+}	...	Cl^-	...
Na^+	...	F^-	...
Fe^{2+}			

TABLE 3.1 – Les ions dans l'eau minérale

2 L'électrisation des atomes

Comme nous avons pu le constater, les différentes eaux des bouteilles d'eau minérale contenaient des ions.

A Les ions dans les solutions aqueuses

a) Notion d'ion

Si l'atome est électriquement neutre¹, l'apparition d'une charge + ou - ne s'explique que par :

- soit l'apparition ou la disparition d'un *proton* p^+ ;
- soit l'apparition ou la disparition d'un *électron* e^- .

Étudions les différents mécanismes envisageables :

- ion chargé positivement :
 - soit l'apparition d'un (ou plusieurs) *proton(s)* p^+ ;
 - soit la disparition d'un (ou plusieurs) *électron(s)* e^- .
- ion chargé négativement :
 - soit la disparition d'un (ou plusieurs) *proton(s)* p^+ ;
 - soit l'apparition d'un (ou plusieurs) *électron(s)* e^- .

1. $n_{p^+} = n_{e^-}$

Mais la variation du nombre de protons du noyau implique la mise en jeu d'une quantité d'énergie considérable, appelée énergie nucléaire, inaccessible dans les conditions habituelles.

L'ionisation ne peut donc s'expliquer que par le déplacement des électrons.

On donnera le nom d'ion à tout atome chargé électriquement.

Remarque : Les groupements SO_4^{2-} , NO_3^- , ... sont aussi des ions.

b) Anions et cations : les deux types d'ions

Regardons à nouveau les étiquettes de bouteille d'eau. Sur certaines étiquettes, les ions sont classés en deux colonnes.

$Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, \dots$		$SO_4^{2-}, Cl^-, HCO_3^-, \dots$
Ions chargés positivement		Ions chargés négativement
Cations		Anions

Remarque : Si nous plongeons deux électrodes dans de l'eau, alors, soumis à un courant électrique, les cations iront vers la cathode, négative et les anions iront vers l'anode, positive.

c) Nombre de charge des ions

- Na^+ et K^+ possèdent 1 charge +.
- Ca^{2+} et Mg^{2+} possèdent 2 charges +.
- Cl^- et F^- possèdent 1 charge -.

Pour expliquer le nombre de charge d'un ion, on ne peut admettre que la perte ou le gain d'un électron e^- .

Observons ce que cela implique dans les deux tableaux suivants :

			<u>Cations</u> :			
atome	p^+	e^-	\Rightarrow	p^+	e^-	ion
<i>Na</i>	11	11	$-1e^-$	11	10	Na^+
<i>K</i>	19	19	$-1e^-$	19	18	K^+
<i>Mg</i>	12	12	$-2e^-$	12	10	Mg^{2+}
<i>Al</i>	13	13	$-3e^-$	13	10	Al^{3+}
<i>Ca</i>	20	20	$-3e^-$	13	10	Ca^{2+}

Attention : en vertu de la loi de Lavoisier², les électrons ne disparaissent pas. Nous ne pouvons donc pas les soustraire mais uniquement les additionner.

Nous écrirons donc :

- $Na \rightarrow Na^+ + 1e^-$
- $Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e^-$
- $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$

			<u>Anions</u> :			
atome	p^+	e^-	\Rightarrow	p^+	e^-	ion
<i>F</i>	9	9	$+1e^-$	9	10	F^-
<i>O</i>	8	8	$+2e^-$	8	10	O^{2-}
<i>Cl</i>	17	17	$+1e^-$	17	18	Cl^-

Nous écrirons donc :

- $F + 1e^- \rightarrow F^-$
- $O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

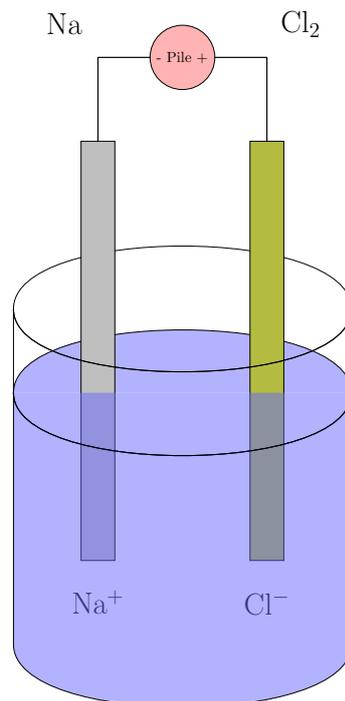
2. Rien ne se crée; rien ne se perd; tout se transforme.

B Les ions dans la plupart des solides ioniques

Nous allons nous limiter à un seul cas.

a) Le sodium et le chlore dans $NaCl$

Pour savoir si Na et Cl sont sous forme atomique ou ionique dans $NaCl$. On réalise l'électrolyse de $NaCl$ fondu (température de fusion très élevée, procédé industriel).



1

FIGURE 3.1 – Électrolyse de $NaCl$

(i) Résultat de l'expérience On constate à l'électrode négative (cathode) l'apparition de Na métallique.

À l'électrode positive (anode) on observera un dégagement de gaz Cl_2 .

(ii) Attraction électrique Ceci prouve que le $NaCl$ est formé de Na^+ et de Cl^- . Les ions Na^+ sont attirés par la cathode chargée négativement et les ions Cl^- sont attirés par la borne +.

(iii) Neutralisation des ions aux électrodes**(iv) Équations d'ionisation et de neutralisation****b) Ions**

Si les ions sont une forme de la matière plus stable que les atomes, pourquoi ne trouve-t-on pas, dans la nature, de bloc de Na^+ ?

Lorsque nos cheveux se dressent sur la tête parce que nous touchons un objet chargé électrostatiquement c'est parce que des charges électriques se déposent sur eux.

Or nous le savons des charges identiques se repoussent et des charges opposées s'attirent.

Les forces électriques sont parmi les plus puissantes :

Nous connaissons la charge d'un électron : $1,6 \cdot 10^{-19} C$. Pour arriver à une charge d'un coulomb, il faut donc approximativement $6 \cdot 10^{18} e^-$. Ceci représente un cent millième ($\frac{1}{100000}$) du nombre d'Avogadro. Un μg d'hydrogène contient ce nombre d'électrons. Si l'on pouvait ioniser complètement cette masse d'hydrogène et écartier les protons et les électrons d'un mètre, la force les attirant les protons vers les électrons pourrait soulever une locomotive de cent tonnes !

La force de répulsion entre deux ions Na^+ est immense. (de même entre 2 ions Cl^-). Ceux-ci vont se repousser très rapidement à grande distance l'un de l'autre. Ce qui explique que jamais on ne trouve de "bloc" de Na^+ !

(i) Cristal ionique La force électrique est très puissante, nous venons de le voir. L'attraction entre ions de charges opposées est tout aussi grande. Voyons comment ceux-ci s'organisent dans l'espace.

(ii) Structure de $NaCl$ Le $NaCl$ est donc bien composé d'ions Na^+ et Cl^- .

C'est l'attraction électrostatique entre ions de signes opposés qui permet d'expliquer la structure d'un cristal de sel.

Des ions de même charge vont se repousser. Par contre des ions de charges opposées vont s'attirer. Les ions Na^+ et Cl^- vont donc se disposer en s'alternant. Un équilibre se réalise entre forces attractives et répulsives. Dans le cas du $NaCl$, ceci aboutit à une structure cubique.

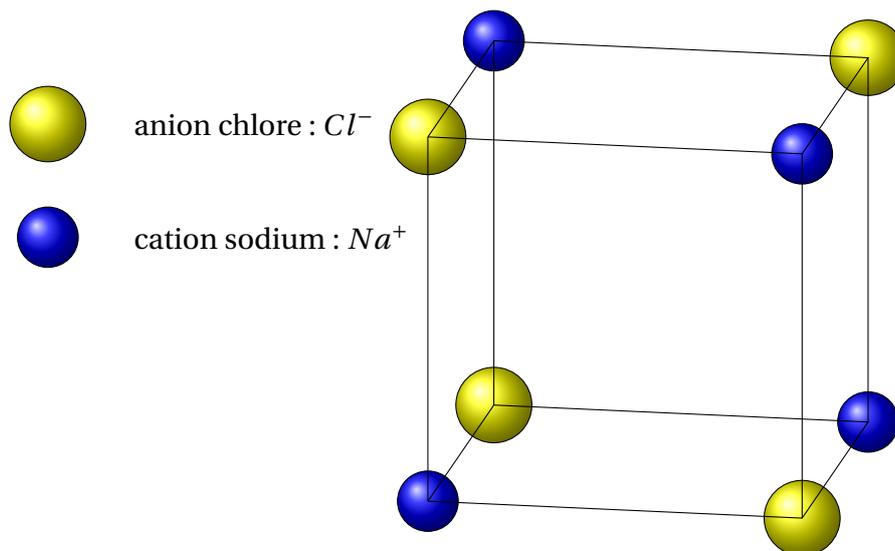


FIGURE 3.2 – Structure de base de Na Cl.

Cette structure de base est appelée une cellule élémentaire. Si ce motif se répète on voit la structure du cristal apparaître.

L'observation d'un grain de sel fait apparaître cette structure cubique.

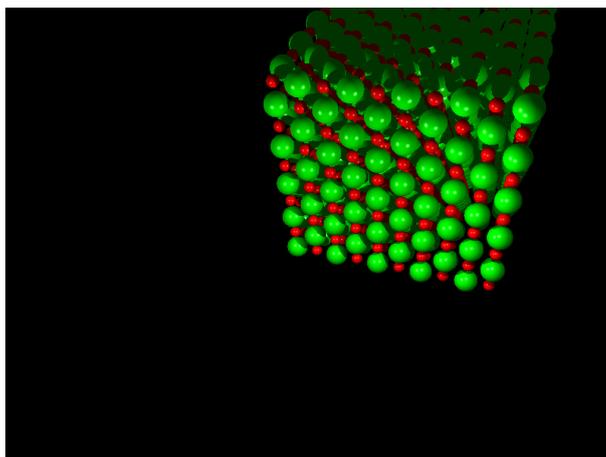


FIGURE 3.3 – Structure de Na Cl : Les ions chlore sont représentés en vert, les ions sodium en rouge.

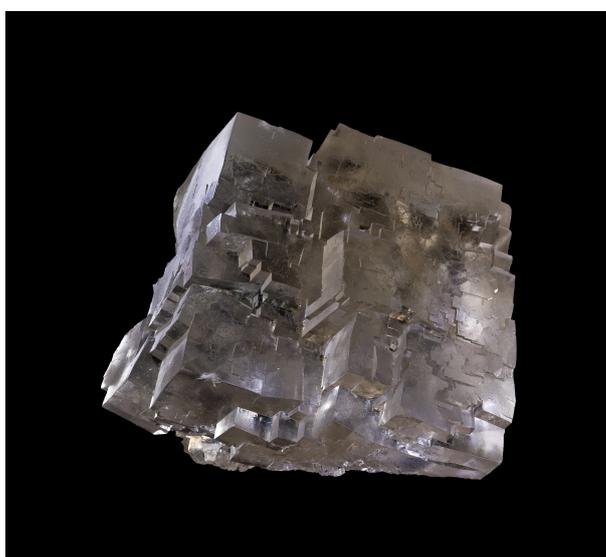


FIGURE 3.4 – Un grain de sel. Source : [Wikipedia](#)

c) Formule empirique d'un composé ionique

Le mot clé est "Electroneutralité" !

Comme le cristal est électriquement neutre, le nombre de charges + et de charges – doit être identique. Dans le cas du $NaCl$, le nombre de Na^+ et de Cl^- est donc le même.

Les ions ne forment donc pas à priori des molécules. C'est pour des raisons pratiques de proportionnalité que l'on écrit $NaCl$ et pas $Na_{N_{Av}}Cl_{N_{Av}}$.

La formule empirique du chlorure de sodium est $NaCl$.

Définition de la liaison ionique : la liaison ionique (ou électrovalence) est la liaison causée par l'attraction électrostatique entre les ions.

Les liaisons ioniques s'établissent en général entre les cations formés par les éléments des familles I_a , II_a et III_a et les anions formés par les éléments des familles VI_a et VII_a .

(i) Détermination de la formule empirique d'un composé ionique

□ Détermination de la formule empirique d'un composé formé de Ca et de Cl :

- chercher la configuration électronique du Ca et du Cl : Ca^{2+} et Cl^- ;

- chercher le rapport entre les ions pour former une association électriquement neutre : 1 Ca^{2+} et 2 Cl^{-} .

La formule empirique est donc $CaCl_2$.

□ Détermination de la formule empirique d'un composé formé de Al et de O :

- chercher la configuration électronique du Al et du O : Al^{3+} et O^{2-} ;
- chercher le rapport entre les ions pour former une association électriquement neutre : 2 Al^{3+} et 3 O^{2-} .

La formule empirique est donc Al_2O_3 .

3 L'électronégativité

A Éléments électropositifs et électronégatifs

a) Définitions

Définition 5 (Éléments électronégatifs). Tous les éléments qui capturent des électrons sont appelés *électronégatifs*. Il s'ioniseront en *anions*.

Définition 6 (Éléments électropositifs). Tous les éléments qui perdent des électrons sont appelés *électropositifs*. Il s'ioniseront en *cations*.

b) Électropositifs et électronégatifs dans le tableau périodique

Les éléments qui ont *peu* d'électrons sur leur couche de valence sont *électropositifs*. Ce sont les métaux.

Les éléments qui ont *beaucoup* d'électrons sur leur couche de valence (à l'exception des gaz rares) sont *électronégatifs*. Ce sont les non-métaux.

B L'électronégativité ϵ^-

Comme les caractères électropositifs et électronégatifs sont complémentaires, nous classeront les éléments selon leur électronégativité.

Définition 7 (Électronégativité). L'*électronégativité* d'un élément est la mesure de la tendance (ou capacité) de cet élément à capturer un (ou plusieurs) électron(s).

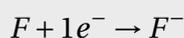
Exemple 1 (Le francium). L'élément le plus électropositif (et donc le moins électronégatif) est le francium.

Le francium se transformera très facilement en cation :



Exemple 2 (Le fluor). L'élément le plus électronégatif (et donc le moins électropositif) est le fluor.

Le fluor se transformera très facilement en anion :



C Variation de l'électronégativité

Étudions les valeurs de l'électronégativité dans le tableau périodique.

Exemple 3 (électronégativité du francium). L'électronégativité du francium est la plus petite : $\epsilon^-(\text{Fr}) = 0,65$

Exemple 4 (électronégativité du fluor). L'électronégativité du fluor est la plus grande : $\epsilon^-(\text{Fr}) = 4$

Les valeurs de l'électronégativité augmentent de gauche à droite dans les familles et du bas vers le haut dans les périodes.

D Énergie d'ionisation et électronégativité

Il faut dépenser de l'énergie pour enlever un électron à un atome.

C'est cette énergie qui permet de calculer l'électronégativité ϵ^- . Moins il faut dépenser d'énergie pour enlever un électron à un atome plus cet atome aura tendance à perdre un électron. À contrario, plus il faut dépenser d'énergie pour enlever un électron à un atome plus cet atome aura tendance à capturer un électron.

Définition 8 (énergie d'ionisation). L'énergie minimale nécessaire pour enlever un électron à un élément à l'état gazeux est appelée l'énergie d'ionisation : E_n

Si on enlève un *premier* électron, c'est l'énergie de *première ionisation* E_1 .

Si on enlève un *deuxième* électron, c'est l'énergie de *deuxième ionisation* E_2 .

etc

a) Variation de E_1 dans les familles

L'étude des valeurs de E_1 dans une même famille montre que E_1 diminue quand on descend dans la famille. Réciproquement, le rayon atomique augmente.

Exemple 5 (Variation de E_1 chez les alcalins). Étudions l'exemple des alcalins.

- Li : $E_1 = 5,39 \text{ eV}$ et $R \simeq 160 \text{ pm}$
- Na : $E_1 = 5,14 \text{ eV}$ et $R \simeq 170 \text{ pm}$
- K : $E_1 = 4,34 \text{ eV}$ et $R \simeq 216 \text{ pm}$

Il est assez logique que l'augmentation du rayon atomique cause une diminution de l'énergie de première ionisation.

En effet, chez les alcalins un seul électron de valence se trouve sur la couche de valence. Pour chaque alcalin de numéro atomique " Z ", Les " $Z - 1$ " électrons de cœur "neutraliseront" l'attraction de tous les protons (au nombre de Z) sauf un. (" $Z - 1$ " électrons neutralisent " $Z - 1$ " protons.) Nous pouvons donc considérer qu'en première approximation, chez les alcalins, un seul proton "retient" un seul électron de valence.

Si on descend dans la famille, on passe donc à une nouvelle couche de valence qui est chaque fois plus éloignée du noyau et l'unique électron de valence est chaque fois plus éloigné du noyau.

La force d'attraction électrostatique qui agit entre le proton et l'électron est la force de Coulomb.

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2} \quad (3.1)$$

Celle-ci décroît comme l'inverse du carré de la distance entre le proton et l'électron : $F \sim \frac{1}{d^2}$.

Si la distance entre le proton et l'électron augmente, la force "retenant" l'électron à l'atome diminue et l'énergie nécessaire pour "arracher" l'électron diminue.

(i) En résumé , l'électronégativité des éléments diminue du haut vers le bas dans une même famille.

b) Variation de E_1 dans les périodes

Dans les périodes Le rayon atomique va en diminuant de la gauche vers la droite. Comme on peut s'y attendre en suivant le raisonnement précédent, l'énergie de première ionisation E_1 évolue alors en augmentant.

(i) **Effet d'écran** La diminution du rayon atomique de la gauche vers la droite dans les familles s'expliquent par un phénomène nommé "effet d'écran".

On considère que les électrons de cœur font "écran" à l'attraction des protons sur les électrons de valence.

Si le nombre d'électrons de valence augmente, le nombre de protons susceptibles de les attirer augmente aussi. Dans une même période, le nombre d'électrons de cœur reste le même. La proportion de protons par rapport au nombre d'électrons de cœur va donc augmenter dans une même période. À "Z" croissant, dans une même période, l'attraction des protons va donc aller en augmentant sur les électrons de valence.

Pour une même période, ces électrons de valence seront certes tous sur une même couche mais, comme ils vont subir une attraction croissante avec leur nombre, le diamètre de l'orbitale va diminuer avec l'augmentation du "Z".

Il est donc logique le diamètre de l'atome diminuant, la force d'attraction des protons sur les électrons de valence va augmenter et il faudra plus d'énergie pour enlever un électron.

(ii) **En résumé** L'électronégativité des éléments augmente de la gauche vers la droite dans une même période.

c) Résumé sous forme de tableau

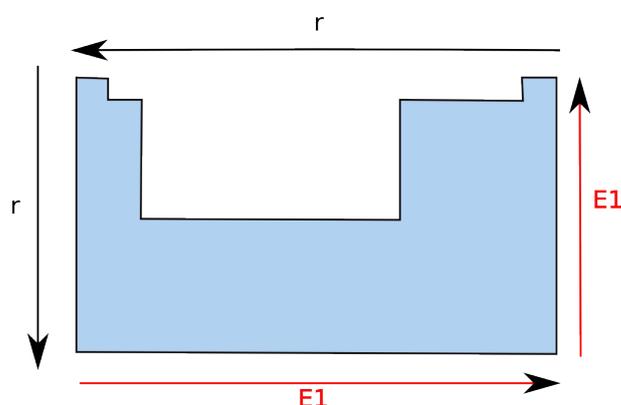


FIGURE 3.5 – Lien entre le rayon atomique, l'énergie de première ionisation E_1 et l'électronégativité dans le tableau périodique.

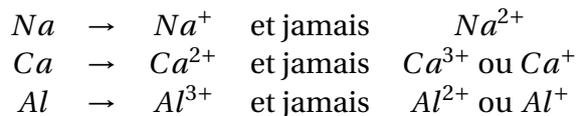
4 Le modèle de l'octet

Si les atomes s'ionisent c'est qu'ils atteignent ainsi un état plus stable. Il s'agit en effet d'un principe physique général : les systèmes ont tendance à évoluer *spontanément* depuis des états moins stables vers des états plus stables.

Nous nous limiterons à l'étude des familles "a", le comportement des familles "b" étant beaucoup plus complexe.

A Les cations : nombre d'électrons perdus lors de l'ionisation

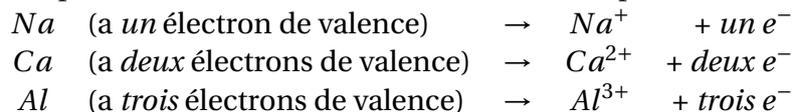
a) Le nombre d'électrons perdus est toujours le même pour un métal donné



Ces métaux perdent donc un nombre précis d'électrons.

b) Comparaison du nombre d'électrons perdus et du nombre d'électrons de valence

Comparons maintenant le nombre d'électrons perdus au nombre d'électrons de valence.



Les métaux acquièrent un nombre de charge qui est le même que leur nombre d'électrons de valence.

On peut donc supposer que ce sont ces électrons de valence qui sont perdus lors de l'ionisation.

c) Structure électronique des ions formés : l'octet

	K	L	M	N
Na^+	$2e^-$	$8e^-$		
Ca^{2+}	$2e^-$	$8e^-$	$8e^-$	
Al^{3+}	$2e^-$	$8e^-$		

Tous ces cations ont *huit* électrons sur leur dernière couche.

Ils acquièrent ainsi la structure électronique d'un gaz rare.

Le sodium et l'aluminium ionisés ont la structure électronique du *néon*.

Le calcium ionisé a la structure électronique de l'*argon*.

Le noyau des métaux lui reste inchangé lors de l'ionisation. Le déficit de charge *moins* et le nombre de charge plus restant inchangé correspond donc à un excès de charge *plus* : la charge du cation.

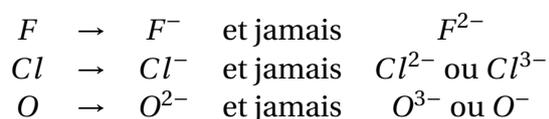
d) Conclusion

Les gaz rares sont inertes du point de vue de la réactivité chimique et donc particulièrement stables. Nous avons affirmé, par ailleurs, qu'un principe physique disait que les systèmes tendaient spontanément vers des états plus stables. Il est donc raisonnable d'affirmer que les métaux s'ionisent pour acquérir une structure plus stable.

Règle 3. Les éléments métalliques s'ionisent en perdant un ou plusieurs électrons pour acquérir la structure électronique du gaz rare qui les précède dans le tableau périodique ce qui leur donne une stabilité maximale.

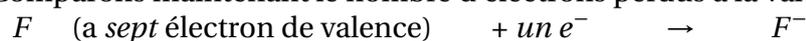
B Les anions : nombre d'électrons acquis lors de l'ionisation

a) Le nombre d'électrons gagnés est toujours le même pour un élément donné



b) Comparaison du nombre d'électrons acquis et du nombre de valence

Comparons maintenant le nombre d'électrons perdus à la valence du non métal.



Ces non-métaux acquièrent un nombre de charge qui est le même que leur numéro de valence.

On peut donc supposer que ce sont ces électrons de valence qui sont acquis lors de l'ionisation sont des électrons de valence .

c) Structure électronique des ions formés

	K	L	M	N
F^-	$2e^-$	$8e^-$		
Cl^-	$2e^-$	$8e^-$	$8e^-$	
O^{2-}	$2e^-$	$8e^-$		

Tous ces anions ont *huit* électrons sur leur dernière couche.

Ils acquièrent ainsi la structure électronique d'un gaz rare.

Le fluor et l'oxygène ionisés ont la structure électronique du *néon*.

Le chlore ionisé a la structure électronique de l' *argon*.

Le noyau des non-métaux lui reste inchangé lors de l'ionisation. L'excès de charge *moins* et le nombre de charge plus restant inchangé correspond donc à un excès de charge *moins* : la charge de l'anion.

d) Conclusion

Ici aussi, il est donc raisonnable d'affirmer que les non-métaux s'ionisent pour acquérir une structure plus stable.

Règle 4. Les éléments non-métalliques s'ionisent en gagnant un ou plusieurs électrons pour acquérir la structure électronique du gaz rare qui les suit dans le tableau périodique ce qui leur donne une stabilité maximale.

C Règle de l'octet

La règle de l'octet peut s'articuler en trois parties :

Règle 5. Les éléments des familles I_a , II_a et III_a s'ionisent en perdant un ou plusieurs électrons pour acquérir l'octet c'est-à-dire la structure électronique du gaz rare qui les précède dans le tableau périodique. Ce nombre d'électrons étant égal à leur valence.

Règle 6. Les éléments des familles VI_a et VII_a s'ionisent en gagnant un ou plusieurs électrons pour acquérir l'octet c'est-à-dire la structure électronique du gaz rare qui les suit dans le tableau périodique. Ce nombre d'électrons étant égal à leur valence.

Règle 7. Les éléments des familles IV_a et V_a vont acquérir l'octet par un autre mécanisme que l'ionisation.

Remarque 1 (Règle du duet). Pour les éléments comme le lithium qui vont acquérir la structure électronique de l'hélium, on parle de règle du *duet*.

Chapitre 4

Les liaisons

Sommaire

1	Octet et représentation de Lewis	38
A	Liaison ionique et représentations de Lewis	38
B	Représentation de Lewis et molécules	39
2	Les liaisons chimiques	39
A	Introduction	39
B	Différence d'électronégativité	39
C	Liaison ionique	40
D	Liaison covalente	40
E	Liaison hydrogène	43
F	Liaisons covalentes datives	47
3	Hybridation	48
A	Rappel	48
B	Illustration : remplissage de l'orbitale $2sp$	48
C	Orbitales σ et π	51
D	Hypervalence : l'hybridation dsp	56
E	Influence sur la géométrie des orbitales	56
4	Liaison de van der Waals	61

1 Octet et représentation de Lewis

A Liaison ionique et représentations de Lewis

a) La représentation des atomes selon Lewis

L'américain Lewis (1875-1946) a proposé une représentation des atomes souvent utilisée par les chimistes. Celle-ci permet de modéliser la couche externe des atomes des familles "a".

Dans la représentation de Lewis, le noyau et les couches électroniques "internes" sont représentées par une croix de Saint-André (X) contenant 1 à 8 électrons selon la famille.

Il faut placer un électron par quadrant pour les familles I_a à IV_a .



FIGURE 4.1 – Représentation de Lewis pour les familles I_a à IV_a

Exemple :

Le sodium



Il faut placer ajouter un électron par quadrant pour les familles V_a à VII_a .

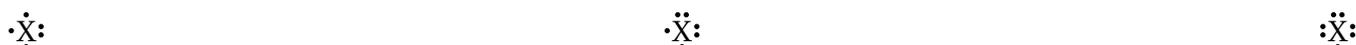


FIGURE 4.2 – Représentation de Lewis pour les familles V_a à VII_a

Exemple :

Le chlore



(i) **Seules les couches externes sont intéressantes** Cette disposition se justifie par le fait que seules les couches externes interviennent dans les liaisons chimiques.

b) Structure électronique des orbitales : les doublets

Lorsque nous avons exploré la structure électronique des atomes, nous avons utilisé la formule $2n^2$ qui nous donnait le nombre maximum d' e^- par couche selon le nombre quantique n .

La disposition des électrons sur les orbitales selon Lewis rend compte d'autres propriétés des électrons. Entre autres, ceux-ci se repoussent. Ils vont donc se répartir le plus loin possible les uns des autres. Au maximum, ils peuvent "vivre" en paire. Les électrons vont donc s'efforcer d'être le plus "solitaires" possible, ensuite comme "deuxième choix", ils vont s'associer en paires.

c) Représentation de Lewis pour la troisième période

(i) De Na à Si

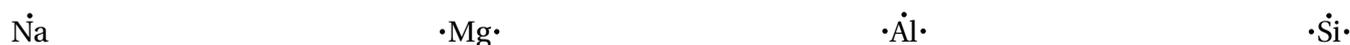


FIGURE 4.3 – Représentation de Lewis pour Na, Mg, Si

(ii) De P à Ar : les doublets

FIGURE 4.4 – Représentation de Lewis pour P, S, Cl, Ar

B Représentation de Lewis et molécules**a) Justification par les doublets non-liants**

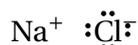
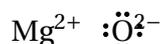
Les doublets d'électrons dans la représentation de Lewis correspondent au nombre maximum d'électrons possibles par quadrant.

Ces doublets sont incapables d'accueillir des électrons supplémentaires.

Par contre, les électrons célibataires eux peuvent passer d'un atome à autre.

Rappelons que, par ailleurs, les atomes cherchent à atteindre la stabilité des gaz rares selon la *règle de l'octet*.

Le nombre d'électrons célibataires d'un élément va donner la valence de cet élément.

b) 2 exemples simples**(i) NaCl****(ii) MgO****2 Les liaisons chimiques**

Quid de CO_2 , de Cl_2 ... ?

A Introduction

Clairement, O_2 , Cl_2 , H_2 ne peuvent s'expliquer par des liaisons ioniques. Nous allons voir ici ce qu'il en est.

En chimie, une liaison chimique est un lien stable entre atomes voisins.

Les principaux types de liaisons chimiques sont :

- liaison ionique,
- liaison covalente,
- liaison hydrogène,
- liaison de van der Waals.

Comment prévoir le type de liaison ?

B Différence d'électronégativité

La différence d'électronégativité se note $\Delta\epsilon^-$. Elle permet de déterminer le type de liaison chimique qui va s'établir entre deux éléments. Il faut faire la différence entre la plus grande valeur d' ϵ^- et la plus petite.

C Liaison ionique

Définition 9. Si $\Delta\epsilon^- \geq 1,9$:

On appelle liaison ionique le lien causé par le transfert d'un ou de plusieurs électrons de valence (de la couche électronique externe) entre un atome (donneur) et un autre atome (receveur).

La liaison ionique peut se décrire simplement par l'interaction électrostatique (attraction coulombienne de charges électriques opposées) entre des ions. Les sels sont formés par des ions qui sont liés par une liaison ionique.

D Liaison covalente

Définition 10. Si $1,9 \geq \Delta\epsilon^- \geq 0$, les éléments peuvent former des liaisons covalentes. En chimie, une liaison covalente est une liaison chimique (càd. "permanente") entre deux atomes dans la quelle chacun des deux atomes impliqués dans la liaison met en commun un des ses électrons célibataires. Les deux électrons forment alors un doublet liant. L'attraction entre les atomes est causée par ce doublet liant.

a) Mécanisme

La liaison covalente implique généralement le partage équitable d'une seule paire d'électrons, chaque atome fournissant un électron : La paire d'électrons est délocalisée entre les deux atomes. Le partage de deux ou trois paires d'électrons s'appelle liaison double ou liaison triple. Les liaisons triples sont relativement rares dans la nature, on le trouve par exemple dans le monoxyde de carbone CO. Parfois, des électrons sont délocalisés sur plusieurs atomes, comme dans le cas des cycles aromatiques et d'autres structures résonnantes, telles que le benzène.

(i) Liaison covalente et autres liaisons

Les liaisons covalentes se produisent le plus fréquemment entre des atomes d'électro-négativité semblables. La différence de niveau d'énergie entre les deux atomes n'est pas suffisante pour produire « le vol » d'électrons d'un atome vers l'autre. Les liaisons covalentes sont plus communes entre non-métaux, tandis que la liaison ionique est plus fréquente lorsqu'un des deux atomes est un métal. Lorsque, chez les métaux, les électrons sont délocalisés sur de très nombreux¹ atomes, on a une liaison métallique. Cette "mer d'électrons" explique la conductivité électrique des métaux.

(ii) Caractéristiques des liaisons covalentes

Les liaisons covalentes tendent à être plus forte que d'autres types de liaison, telle que la liaison ionique. De plus, au contraire des liaisons ioniques où les atomes sont liés par une attraction coulombienne non-directionnelle, les liaisons covalentes sont fortement directionnelles. En conséquence, les molécules liées par covalence tendent à former des formes caractéristiques possédant des angles de liaison spécifiques.

b) Types de liaisons covalentes

On distingue deux grands types de liaisons covalentes.

(i) Liaisons covalentes parfaites

Définition 11 (Liaison covalente normale). Si $0,5 \geq \Delta\epsilon^- \geq 0$, la liaison est dite covalente parfaite (ou normale ou pure).

La mise en commun des électrons du doublet liant est symétrique entre les deux atomes impliqués.

1. De l'ordre du nombre d'Avogadro.

La liaison covalente parfaite est représentée par une barre entre les symboles des deux éléments.

Exemple 6 (Deux hydrogènes). $\text{H}\cdot\cdot\text{H}$

Les deux "H" vont mettre en commun leur électron de valence.



Ceci aboutit à la formation d'une orbitale moléculaire avec mise en commun des électrons.

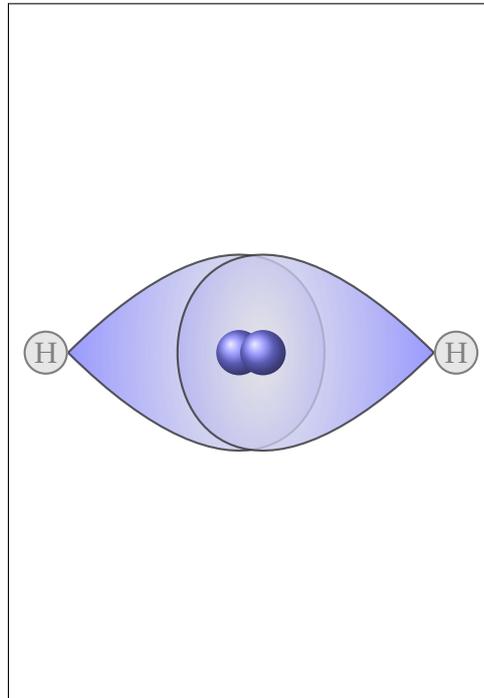


FIGURE 4.5 – H_2 : Orbitale moléculaire et mise en commun des électrons

Cette orbitale moléculaire a une énergie plus basse que celle des atomes isolés.

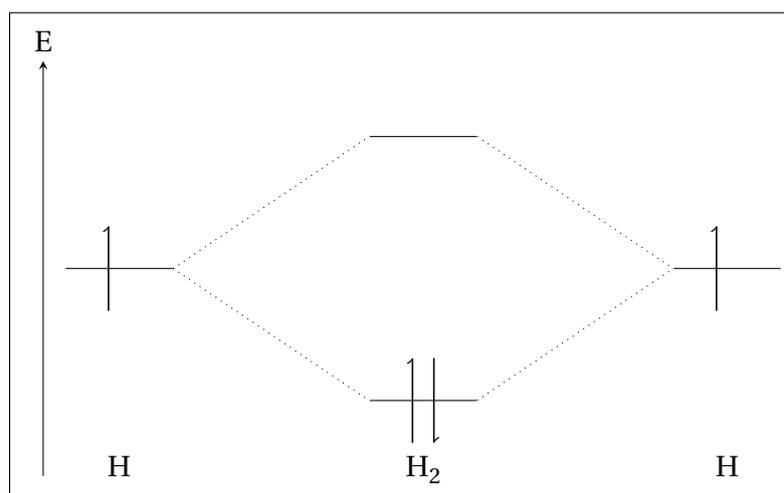
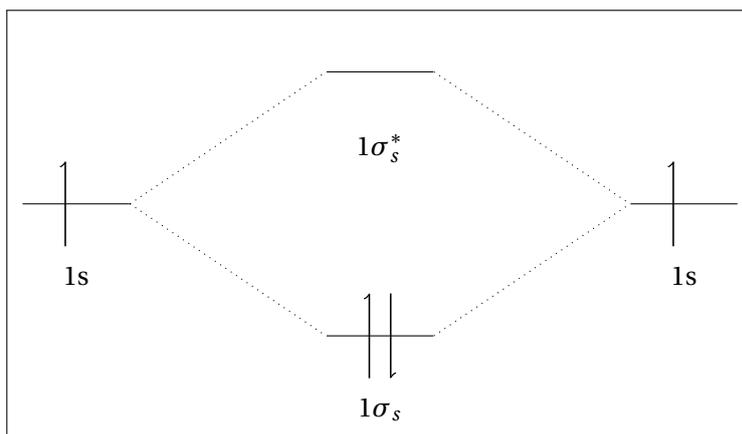


FIGURE 4.6 – H_2 : Orbitale moléculaire et niveaux d'énergie

L'orbitale moléculaire avec doublet liant est appelée une orbitale σ . Il y a aussi formation d'une orbitale dite "anti-liante" σ^* .

Dans une orbitale anti-liante, les électrons sont mis aussi en commun. Mais comme l'énergie de cette orbitale est supérieure à celle de l'orbitale atomique des atomes isolés on aboutit à une situation instable et il n'y a pas de liaison.

FIGURE 4.7 – H₂ : Orbitale liante σ

(ii) Liaisons covalentes polarisées

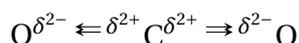
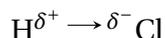
Définition 12 (Liaison covalente polarisée). Si $1,9 \geq \Delta\epsilon^- \geq 0,5$, la liaison est dite covalente polarisée.

Il y a toujours partage d'électrons mais le partage des électrons est asymétrique entre les deux atomes. L'atome le plus électronégatif va attirer vers lui le doublet liant formé et être, de ce fait, porteur d'une charge partielle négative. L'atome le moins électronégatif va être porteur d'une charge partielle positive.

Schéma 1. La liaison covalente polarisée va être représentée par une flèche allant de l'atome le moins électronégatif (ici "A") vers l'atome le plus électronégatif (ici "B"). La flèche va donc dans le sens du déplacement des électrons. La charge partielle est représentée par un δ accompagné d'un "+" ou d'un "-".



(iii) Exemples



c) Molécules polaires

Une des conséquences des liaisons covalentes polarisées est l'existence de molécules dites polaires (ou dipolaires). Si nous représentons la liaison covalente polarisée comme un vecteur, les molécules où la somme de ces vecteurs est différente de zéro vont présenter une asymétrie permanente de charge électrique.

L'exemple immédiat est HCL.

La molécule d'eau est aussi dipolaire.

La molécule de CO₂ ne l'est pas!

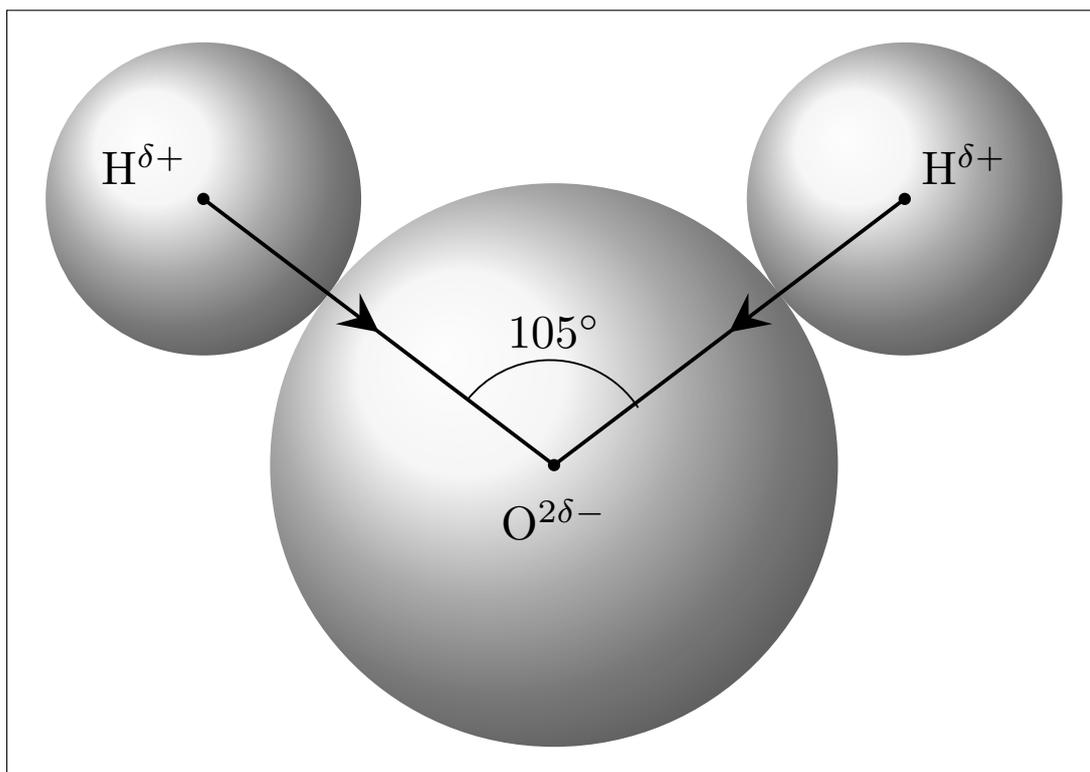


FIGURE 4.8 – Dipole électrique dans la molécule d'eau

d) Exercices

E Liaison hydrogène

Lorsque des molécules présentent des dipôles électriques, une attraction peut exister entre molécules et aboutir à la création d'une liaison chimique (de faible intensité).

La partie chargée négativement d'une molécule va attirer la partie chargée positivement d'une autre.

Cette attraction implique souvent des hydrogènes, d'où son nom.

L'attraction entre molécules d'eau est un bon exemple. L'oxygène d'une molécule, chargé négativement, va attirer l'hydrogène (chargé positivement) d'une autre molécule.

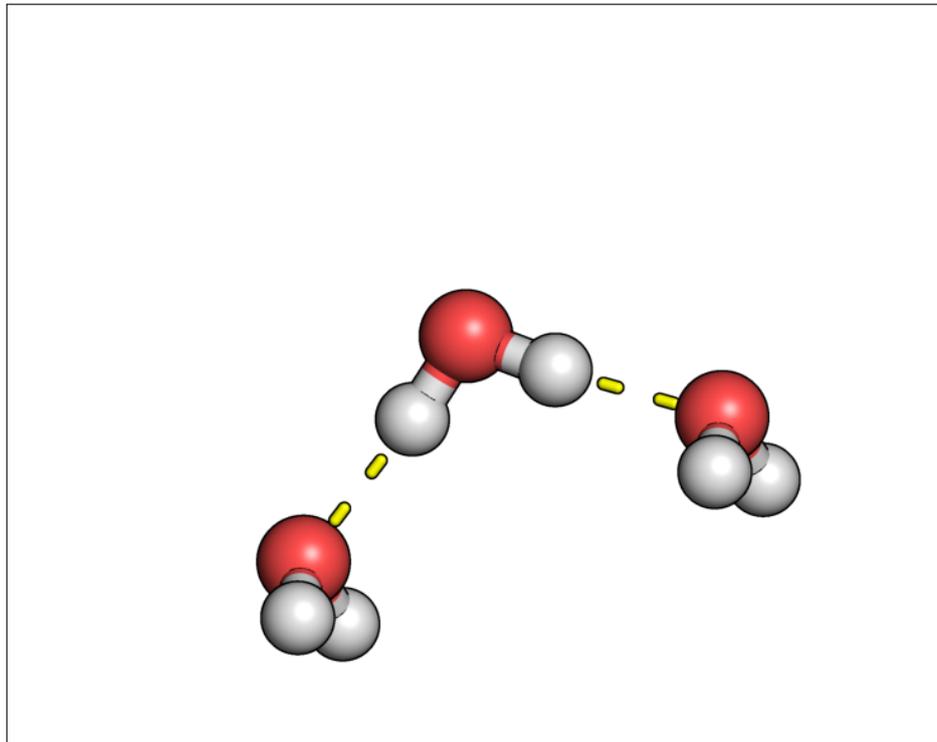


FIGURE 4.9 – Ponts hydrogène (en jaune) entre trois molécules d'eau

De véritables chaînes et structures peuvent apparaître ainsi.

On rencontre aussi ce type de liens dans des molécules contenant du soufre. On parle alors de "pont soufre".

Les ponts hydrogène sont déterminants dans la géométrie de molécules comme les protéines.

Les ponts hydrogène donnent aussi leur rigidité à des fibres synthétiques comme le Kevlar®.

a) Pourquoi la glace flotte-t-elle ?

Ce sont aussi ces liaisons qui donnent à la glace, sous pression atmosphérique, sa structure hexagonale, et font que le volume de la glace est supérieur à celui de l'eau liquide à 0°C.

L'explication du phénomène s'explique en suivant une série d'étapes :

- Les liaisons de la molécule sont des liaisons polarisées : L'oxygène a une liaison covalente polarisée avec chacun des deux hydrogènes.
- La molécule est polarisée : Les deux liaisons covalentes font un angle d'approximativement 105° entre elles ; La répartition des charges partielles aboutit donc à avoir des charges positives auprès des hydrogènes et une charge négative du côté oxygène.
- Il y a formation de pont H : les charges positives d'une molécule peuvent être attirées par la charge négative d'une autre.
- La température est une mesure de l'agitation des molécules.
- Si température > à 0 degré, l'agitation des molécules est telle que les ponts hydrogène se font et se défont sans cesse.

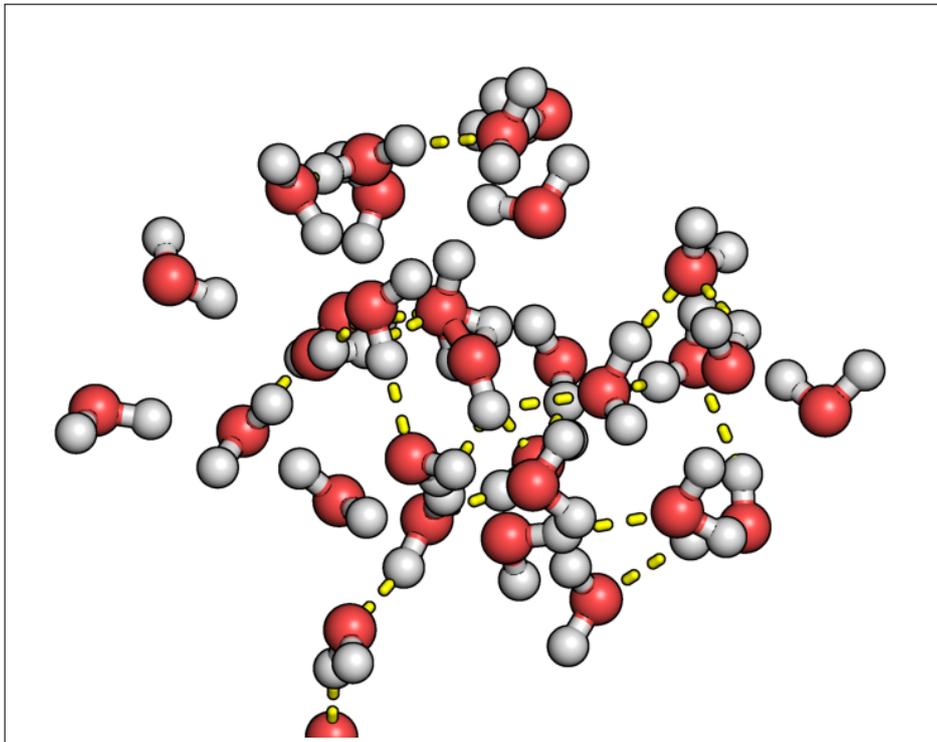


FIGURE 4.10 – Ponts hydrogène dans l'eau liquide

- Si température < à 0 degré, les ponts hydrogène deviennent permanents.

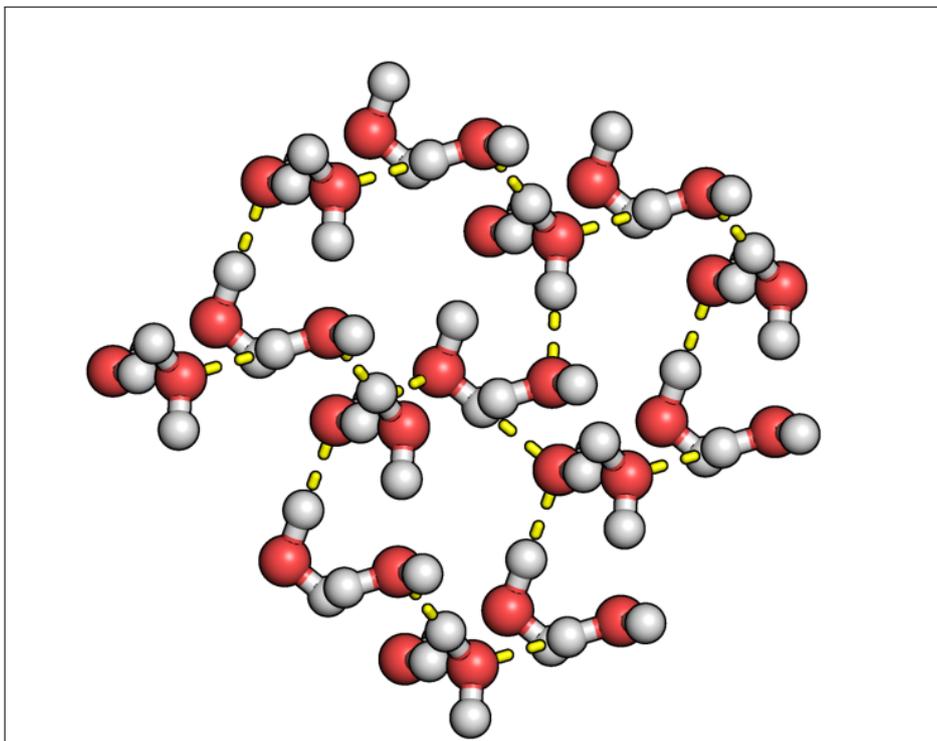


FIGURE 4.11 – Ponts hydrogène dans la glace (1)

- Dans ce dernier cas, il y a formation de cristaux de glace : ils ont une structure hexagonale avec un vide au centre des mailles .

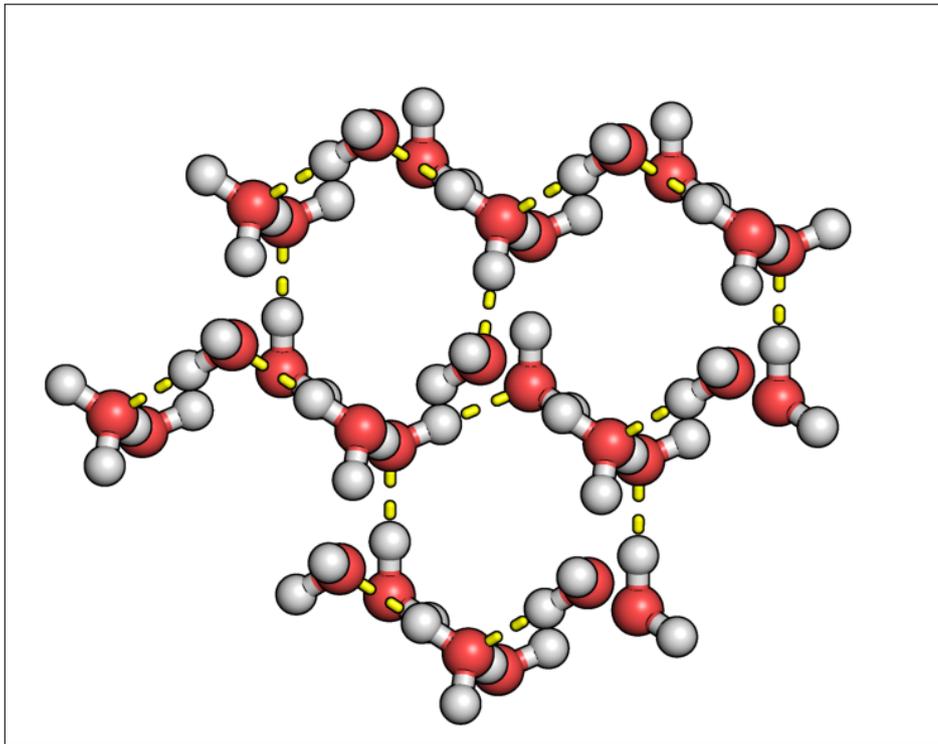


FIGURE 4.12 – Ponts hydrogène dans la glace (2)

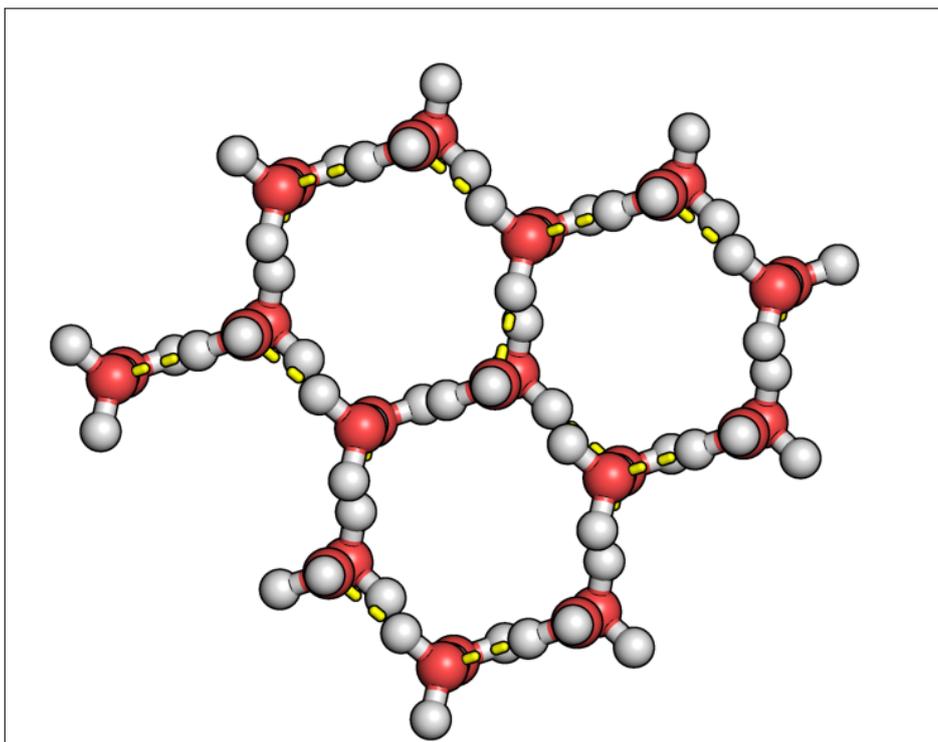


FIGURE 4.13 – Ponts hydrogène dans la glace (3)

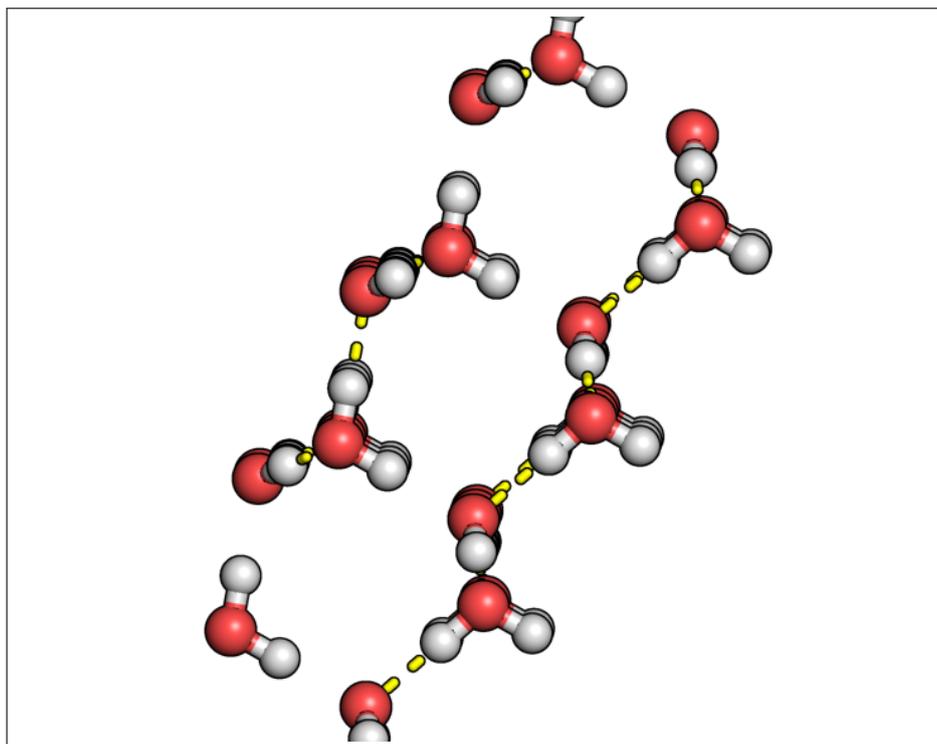


FIGURE 4.14 – Ponts hydrogène dans la glace (4)

- Ce vide fait que le même nombre de molécules va occuper un volume supérieur que dans le cas de l'eau liquide; la densité de la glace est donc inférieure à celle de l'eau.
- Par application du principe d'Archimède, si la glace a un densité inférieure à celle de l'eau, la glace flotte sur l'eau.

Une excellente visualisation de ceci peut être consultée sur le site de John Kyrk² :
<http://www.johnkyrk.com/H2O.fr.html>.

F Liaisons covalentes datives

Définition 13 (Liaison covalente dative). Une liaison covalente dative est une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente où les deux électrons mis en commun sont issus d'un seul atome.

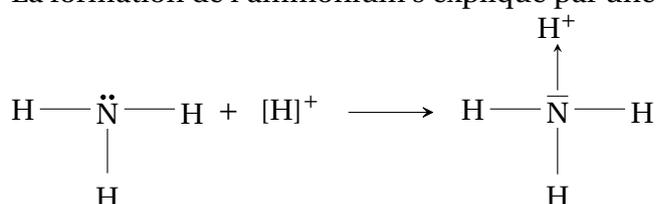
- Le fournisseur d'électrons est appelé la "base de Lewis";
- l'accepteur d'électrons est appelé l' "acide de Lewis".
- L'électronégativité de l'acide de Lewis est toujours inférieure à celle de la base.

Principe 1. L'atome receveur doit parfois réarranger sa configuration électronique pour "accepter" le doublet d'électrons.

Schéma 2. La liaison covalente dative se représente par une barre correspondant au doublet sur l'atome donneur (ici "B") et une flèche en direction de l'orbitale vide de l'atome receveur (ici "A").

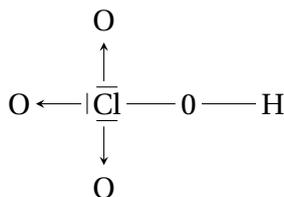


La formation de l'ammonium s'explique par une liaison dative :



2. Attention, flash doit être installé sur votre ordinateur pour consulter ce site.

Voici (sans en détailler la formation) la structure du perchlorate d'hydrogène :



Remarque 2 (Types de liaisons datives). Les remarques suivantes sont données sans justification.

- Les bases de Lewis appartiennent uniquement aux familles V,VI ou VII.
- Il existe deux types de liaisons datives :
 - les liaisons covalentes datives coordinatives
 - et les liaisons covalentes datives semi polaires.

3 Hybridation

Introduction

La théorie de l'hybridation permet d'expliquer la géométrie des molécules dans l'espace.

A Rappel

Rappelons la règle de Hund :

"Dans une configuration électronique donnée, l'énergie minimale correspond au spin total qui est maximum."

B Illustration : remplissage de l'orbitale $2sp$

Considérons les orbitales $2s$ et $2p$. Elles vont former des orbitales hybrides $2sp$. Ajoutons un par un des électrons. Nous allons ainsi avancer d'un élément au suivant dans la période 2.

a) État fondamental

Commençons par l'état fondamental des atomes.

(i) Les deux premiers électrons

Les deux premiers électrons se placent sur l'orbitale $2s$.

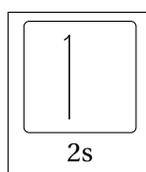


FIGURE 4.15 – Premier électron : $2s^1$

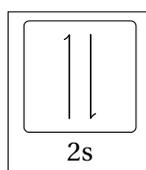


FIGURE 4.16 – deuxième électron : $2s^2$

(ii) Les électrons 3 à 5

Ensuite un électron UP est susceptible de se placer sur chacune des trois orbitales $2p$.

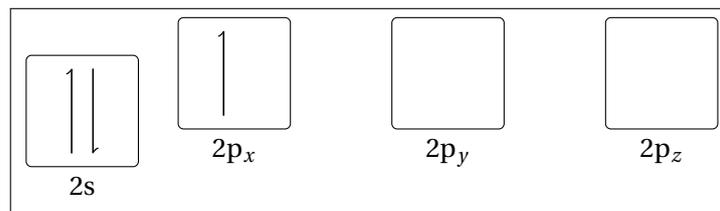


FIGURE 4.17 – troisième électron : $2s^2 2p^1$

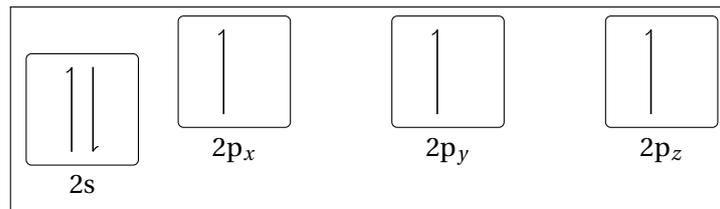


FIGURE 4.18 – cinquième électron : $2s^2 2p^3$

(iii) Les trois derniers électrons

Les trois derniers éléments seront de spin "DOWN" et vont se disposer successivement sur les trois orbitales $2p$.

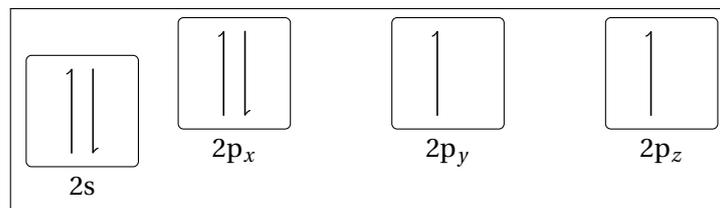


FIGURE 4.19 – sixième électron : $2s^2 2p^4$

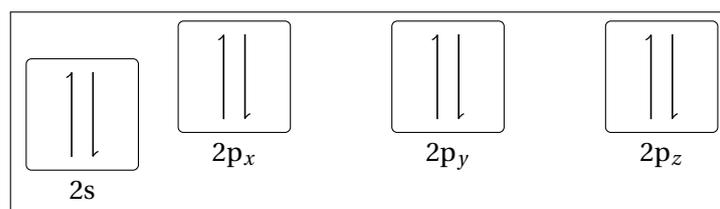


FIGURE 4.20 – huitième électron : $2s^2 2p^6$

b) Promotion : le cas du carbone

En pratique, une hybridation des orbitales a lieu et, à l'état excité, les quatre électrons de valence du carbone vont se répartir sur une orbitale hybridée $2sp^3$. Chacun des électrons sera UP et occupera une des orbitales sp . Ce mécanisme est appelé la "promotion".



FIGURE 4.21 – Hybridation du carbone : promotion

Remarque 3 (Notation des orbitales sp). Attention, l'exposant au dessus du p des orbitales sp n'indique pas le nombre d'électron dans l'orbitale mais le nombre d'orbitales p qui participent à l'hybridation. sp^2 signifie qu'il y a 2 orbitales p hybridées avec une orbitale s . Ceci fournit une orbitale à trois lobes.

L'orbitale sp^3 du carbone correspond à quatre lobes.

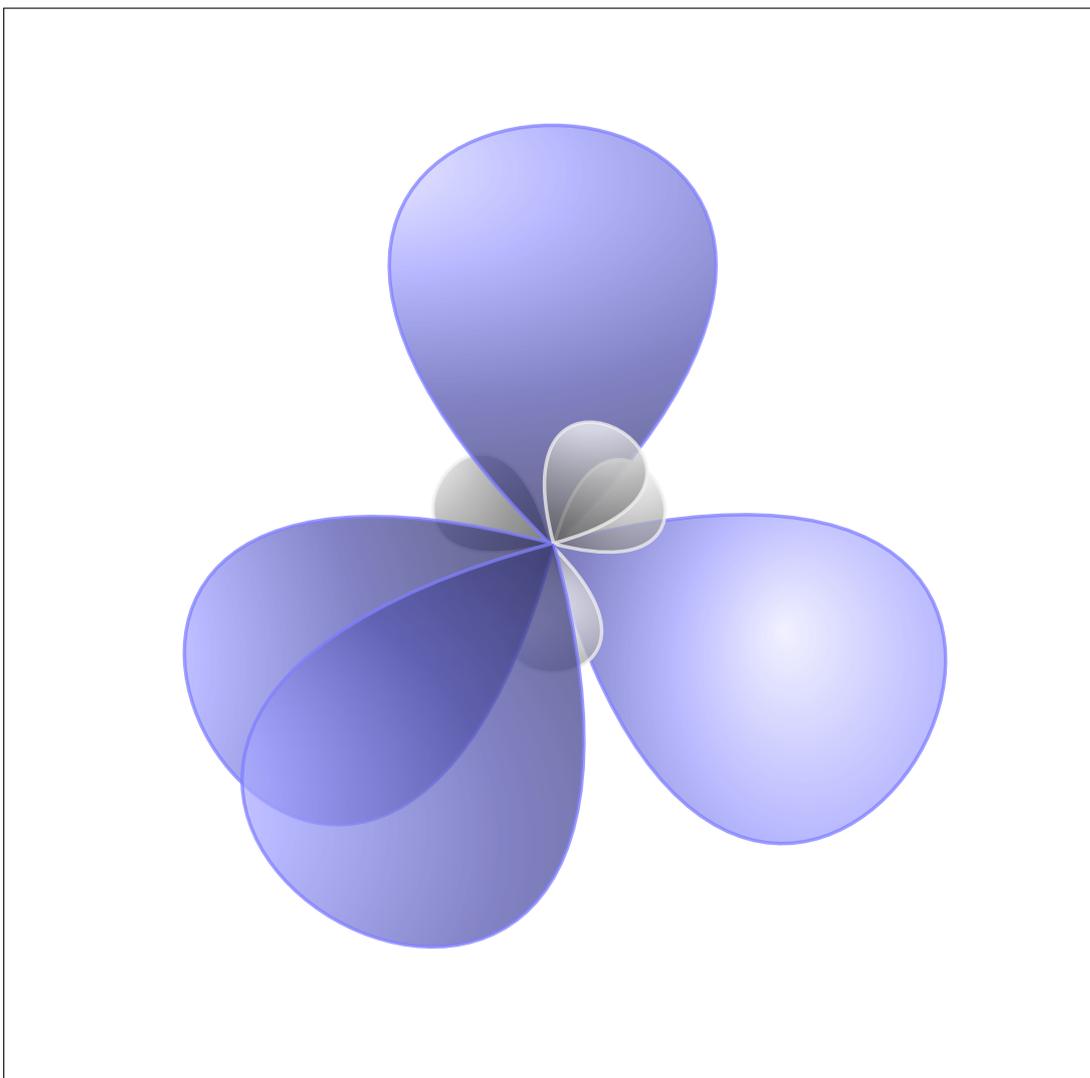


FIGURE 4.22 – Structure tétragonale des quatre orbitales hybridées sp^3 du carbone

Ceci explique la structure tétragonale présente dans de nombreuses molécules où le carbone est présent.

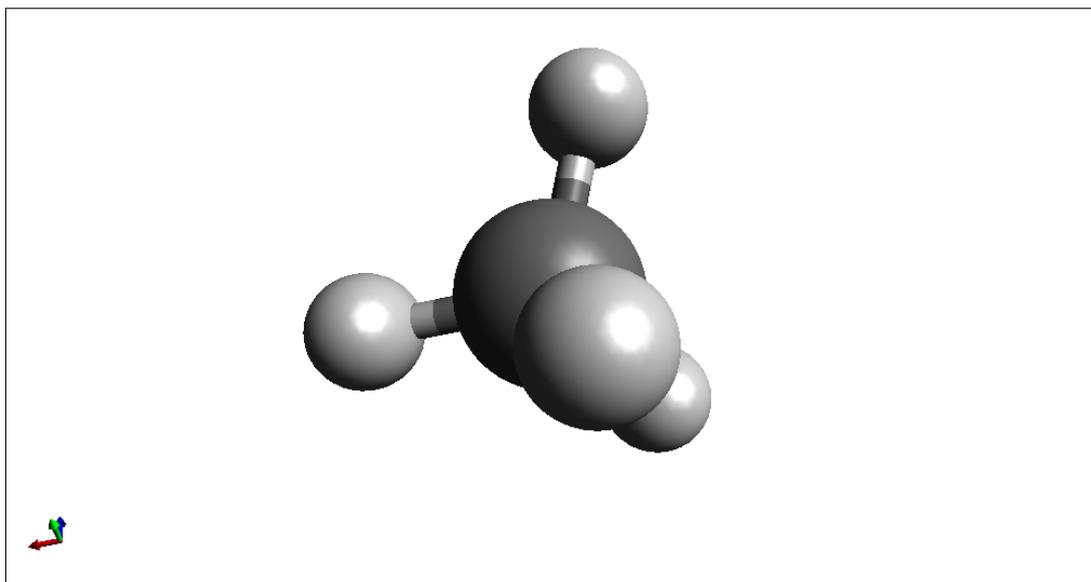


FIGURE 4.23 – Modèle tétraédrique du méthane

Remarquons enfin qu'une orbitale sp a une forme asymétrique avec un grand lobe et un petit situés de chaque côté du noyau.

C Orbitales σ et π

L'hybridation des orbitales s et p peut se dérouler selon différents scénarios. Nous avons vu que, dans le cas du carbone, elle pouvait aboutir à la structure tétraédrique $2sp^3$ avec quatre orbitales .

D'autres scénarios aboutissent à

1. 3 orbitales $2sp^2$ et une orbitale $2p$,
2. 2 orbitales $2sp$ et deux orbitales $2p$.

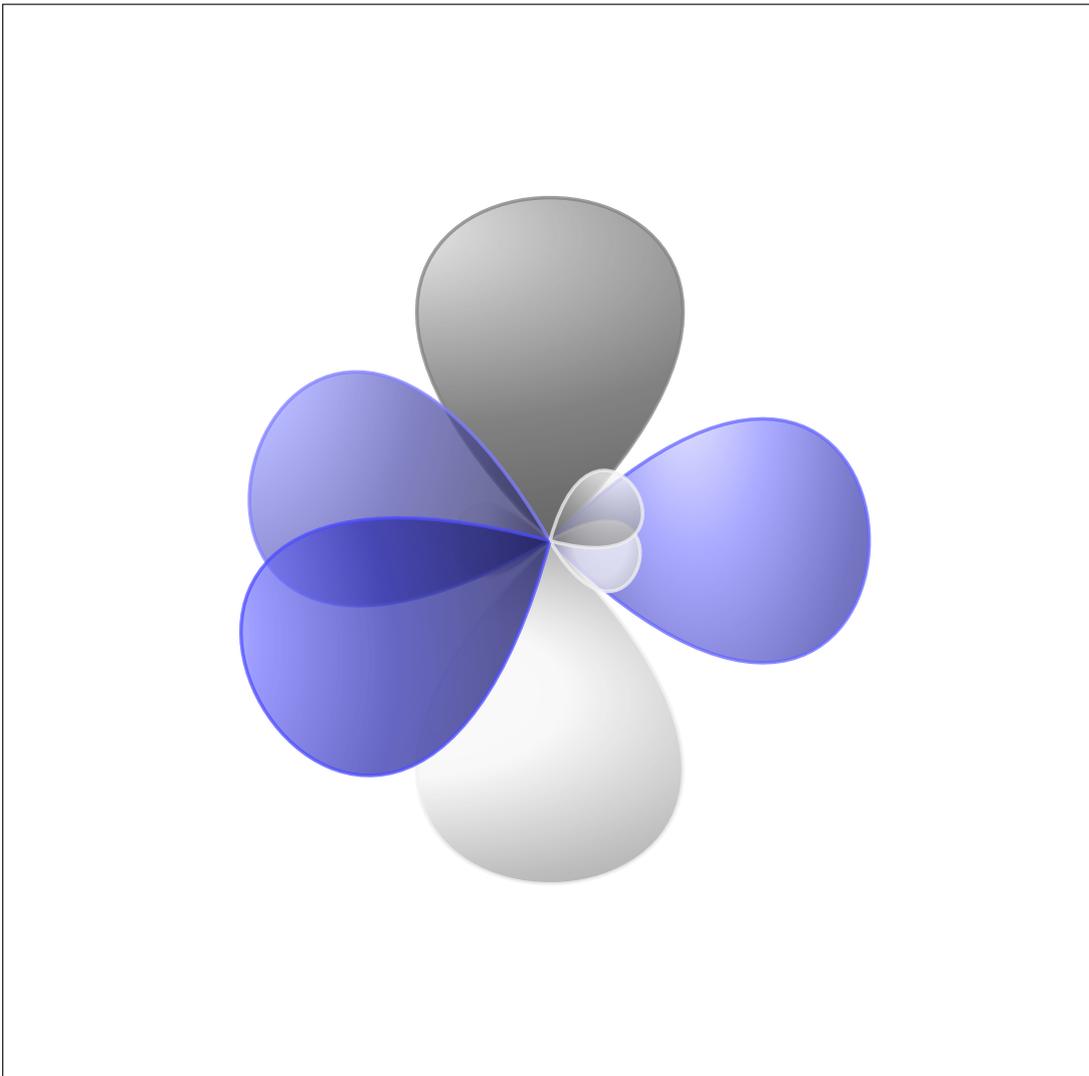


FIGURE 4.24 – Hybridation $2sp^2$ du carbone : 3 orbitales $2sp$, une $2p$ (2 lobes verticaux)

Cette orbitales $2p$ (rappelons qu'elles forment deux "lobes") va se disposer perpendiculairement aux orbitales sp .

a) Liaisons simples et orbitales σ

Les orbitales σ et π sont des orbitales moléculaires. Elles correspondent à des liaisons entre atomes.

Les orbitales sp vont former des liaisons covalentes à symétrie axiale. On parle d'orbitale et d'électrons σ .

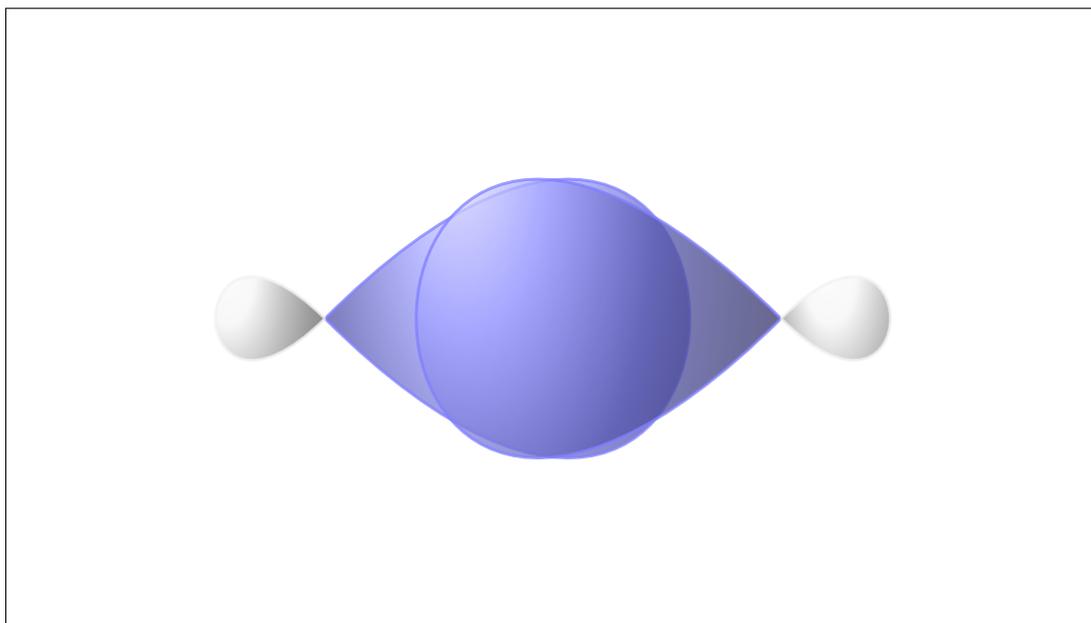


FIGURE 4.25 – Orbitale moléculaire σ entre deux carbones résultant de la mise en commun d'électrons de deux orbitales sp

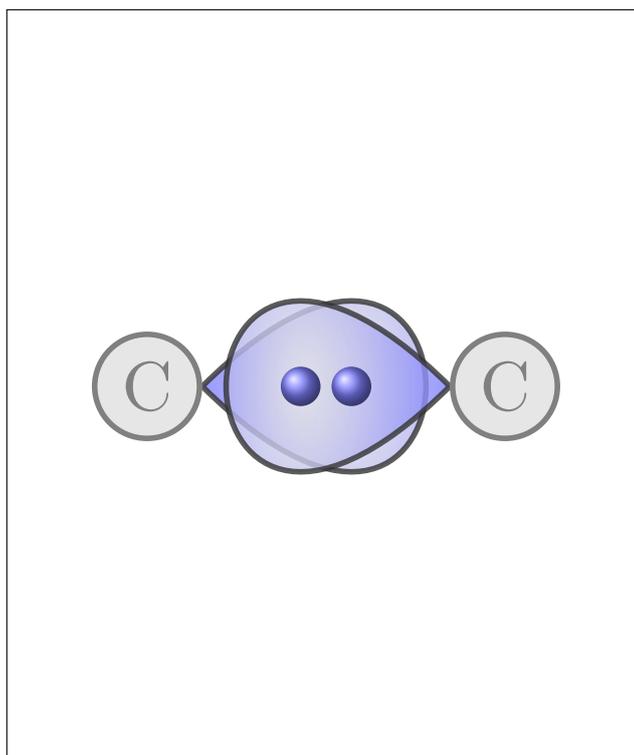


FIGURE 4.26 – Hybridation du carbone : Mise en commun d'électrons dans une orbitale σ

b) Liaisons π

Les orbitales p vont former des liaisons covalentes. Mais elles vont découler du recouvrement latéral de deux orbitales p . Elles seront formées de deux zones de l'espace occupées par le doublet d'électron. Les électrons π sont fortement délocalisés (ils peuvent facilement passer d'une liaison à une autre : cfr. C_6H_6) et peuvent se trouver beaucoup plus loin des noyaux.

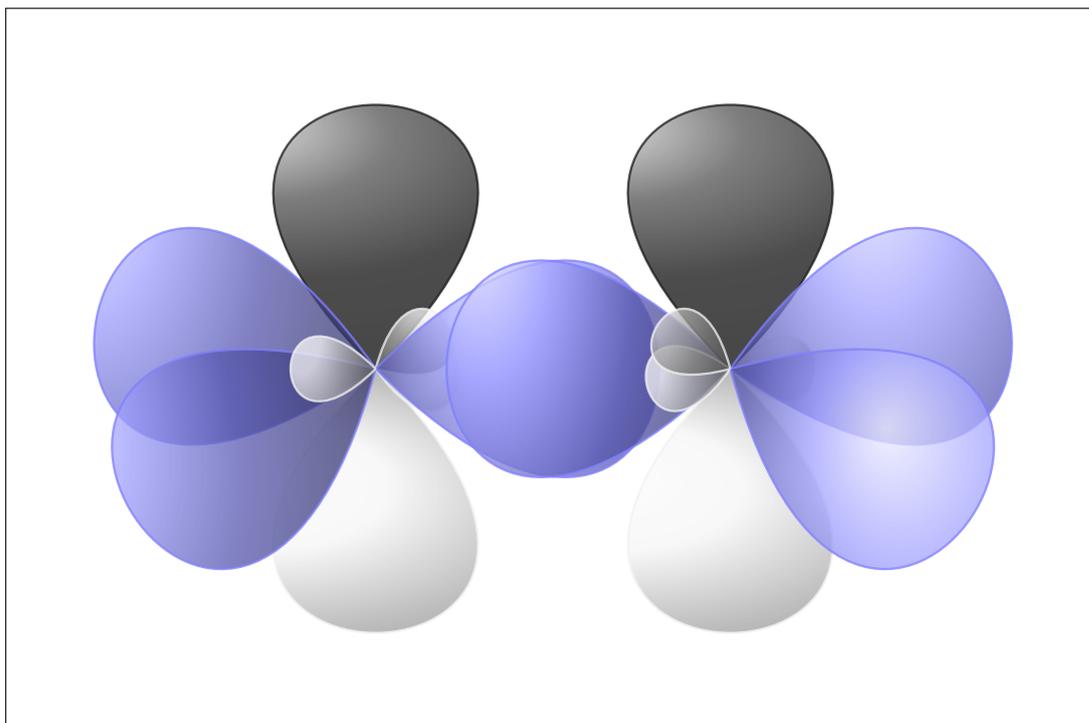


FIGURE 4.27 – Les orbitales p des deux carbones vont pouvoir former une liaison π .

(i) liaisons doubles

Ainsi, la liaison double carbone-carbone du C_2H_4 est constituée par une liaison σ et une liaison π .

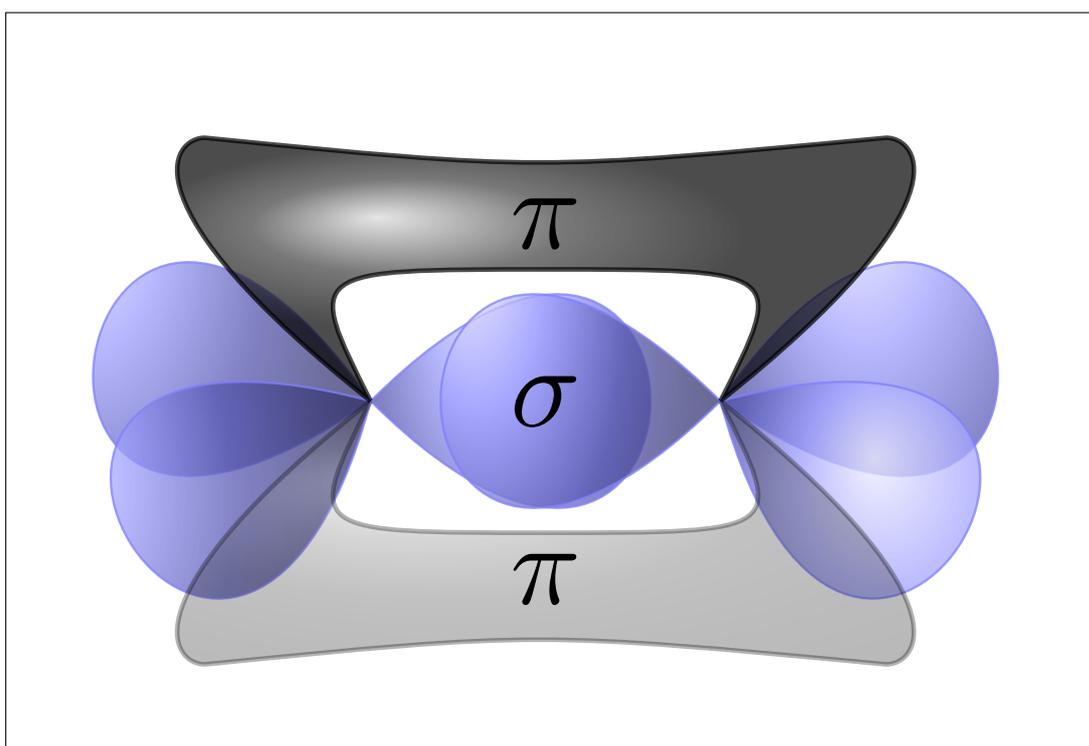


FIGURE 4.28 – Liaison double entre 2 carbones : une liaison σ axiale, une liaison π

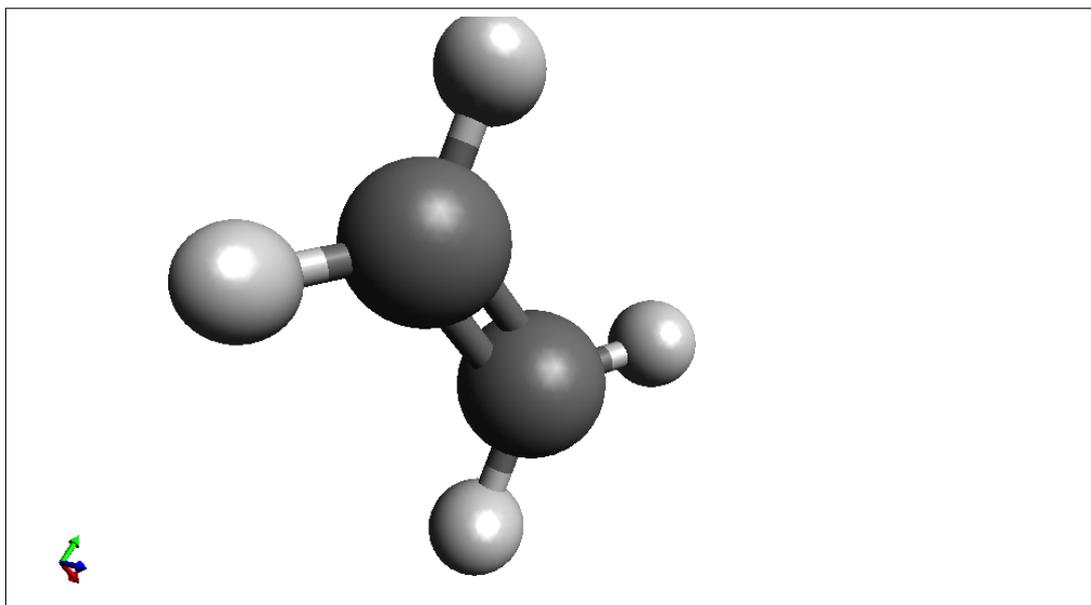


FIGURE 4.29 – Liaison double dans l'éthylène C_2H_4 constituée d'une liaison σ et d'une liaison π

Les liaisons carbone-hydrogène auront pour origine les électrons σ du carbone et donc une orbitale sp .

(ii) liaisons triples

La liaison triple carbone-carbone du C_2H_2 est constituée par une liaison σ et deux liaisons π . Il y aura donc une liaison axiale σ et quatre zones latérales correspondant aux deux liaisons π .

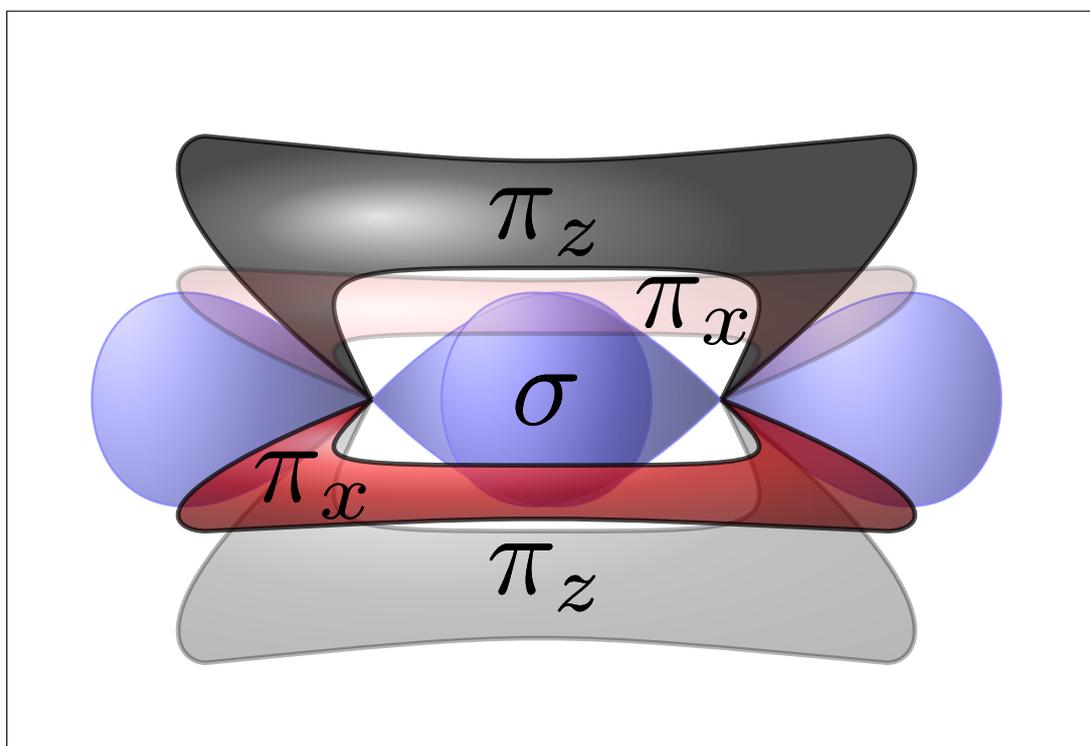


FIGURE 4.30 – Liaison triple entre 2 carbones : une liaison σ axiale, deux liaisons π_x et π_z

Ici aussi, les liaisons carbone-hydrogène auront pour origine les électrons σ du carbone et donc une orbitale sp .

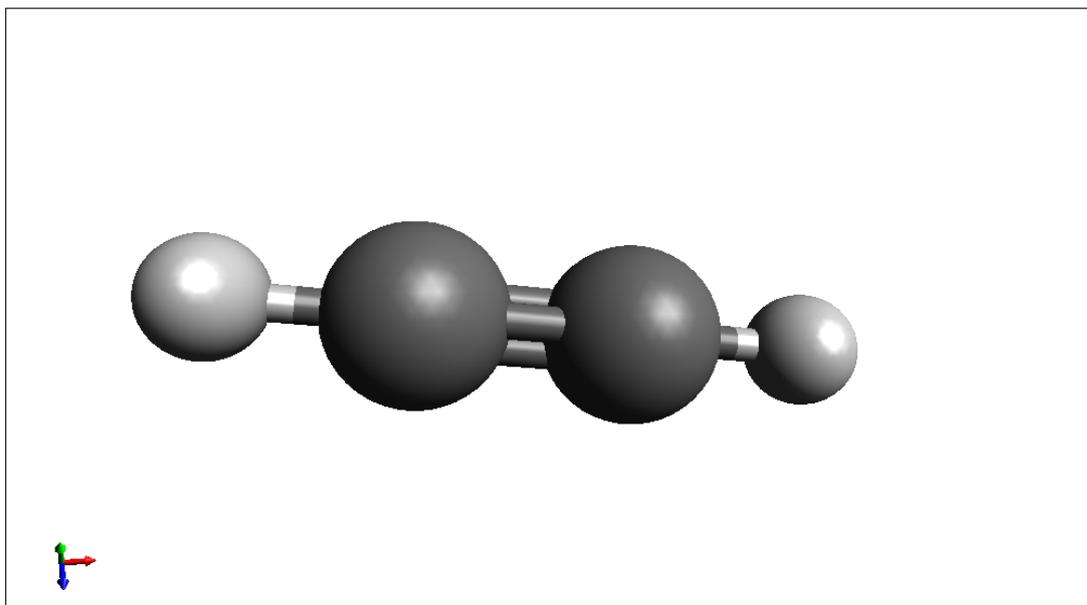


FIGURE 4.31 – Liaison triple dans l'acétylène C_2H_2 constituée d'une liaison σ et de deux liaisons π

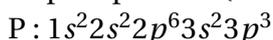
c) Remarque sur les notations des liaisons

Nous voyons ici que la notation des liaisons double ou triple est approximative puisque nous représentons des liaisons différentes par deux ou trois traits identiques!

D Hypervalence : l'hybridation dsp

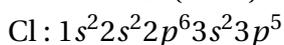
L'existence d'une molécule comme PCl_5 s'explique par la théorie de l' "hypervalence". Les modèles de Lewis et de l'octet ne sont plus strictement applicables puisque le phosphore se trouve entouré de dix (10) électrons de valence!

Le phosphore P (Z=15) a, dans son état fondamental, la structure électronique suivante :



On va donc noter le phosphore $[Ne]3s^2 3p^3$.

Le chlore Cl (Z=17) a lui, dans son état fondamental, la structure électronique suivante :



On va donc noter le chlore $[Ne]3s^2 3p^5$.

La valence 5 du phosphore s'explique en combinant ses sous-couches $3s$ et $3p$ avec une sous-couche $3d$ (ceci se justifie par une proximité entre les énergies de ces sous-couches).

Le phosphore aura alors la structure : $[Ne]3s^1 3p^3 3d^1$.

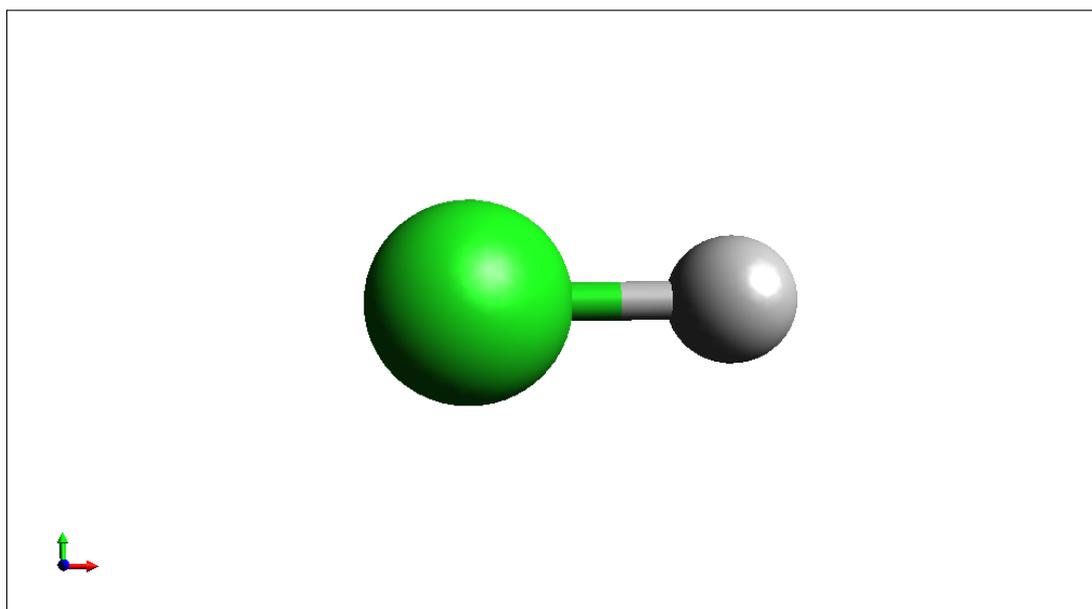
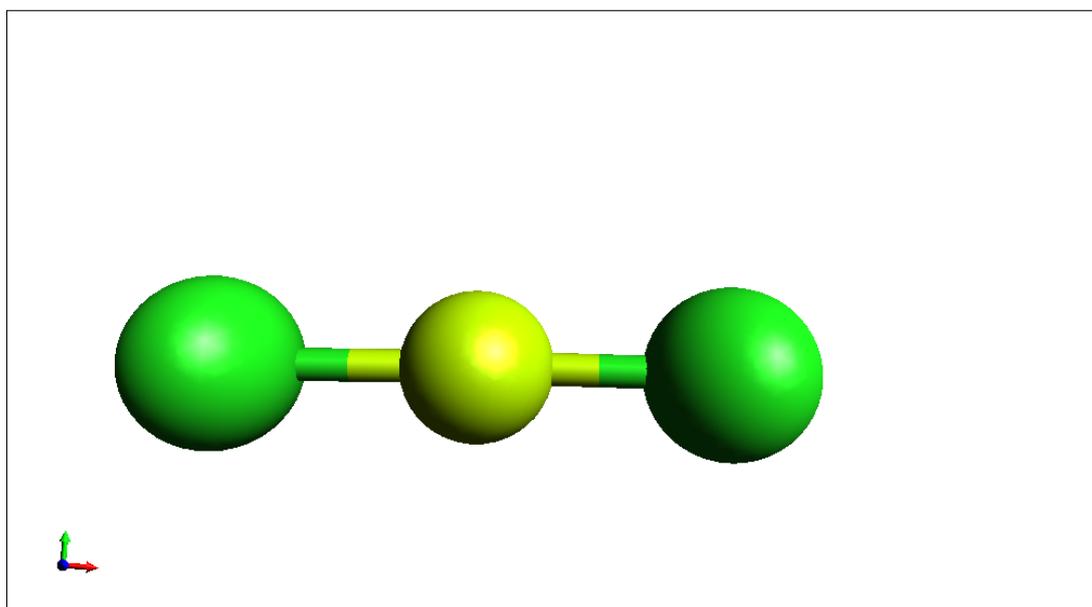
Donc : 1 orbitale $3s$ + 3 orbitales $3p$ + 1 orbitale $3d$ \rightarrow 5 orbitales hybrides dsp^3

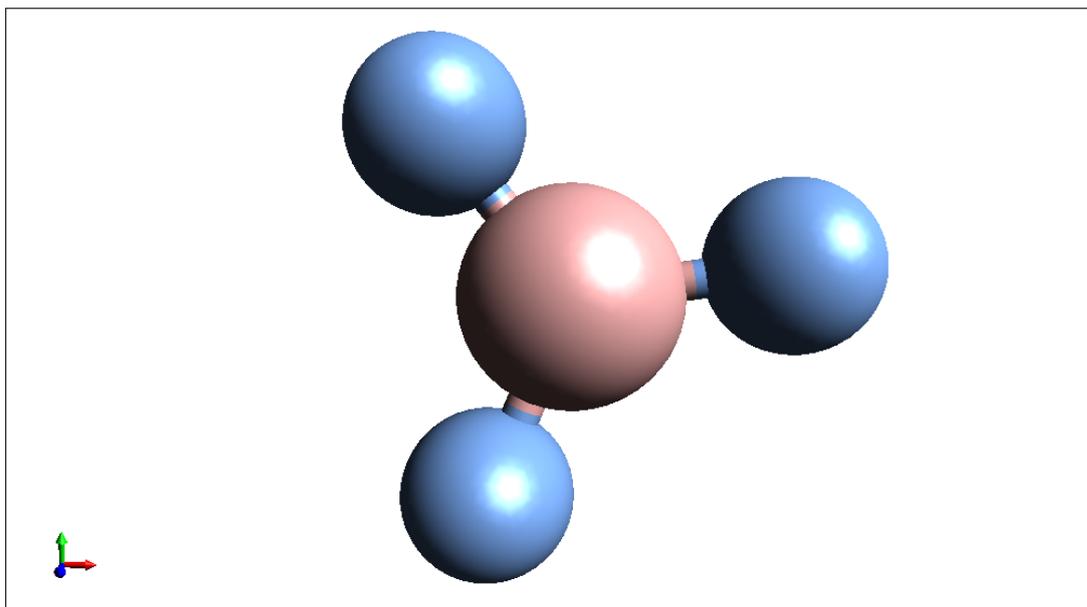
E Influence sur la géométrie des orbitales

La combinaison de l'hybridation avec le principe de Pauli et la répulsion entre électrons qui en découle permettent d'expliquer la géométrie des liaisons d'une molécule.

a) Une paires d'électron : sp , structure linéaire

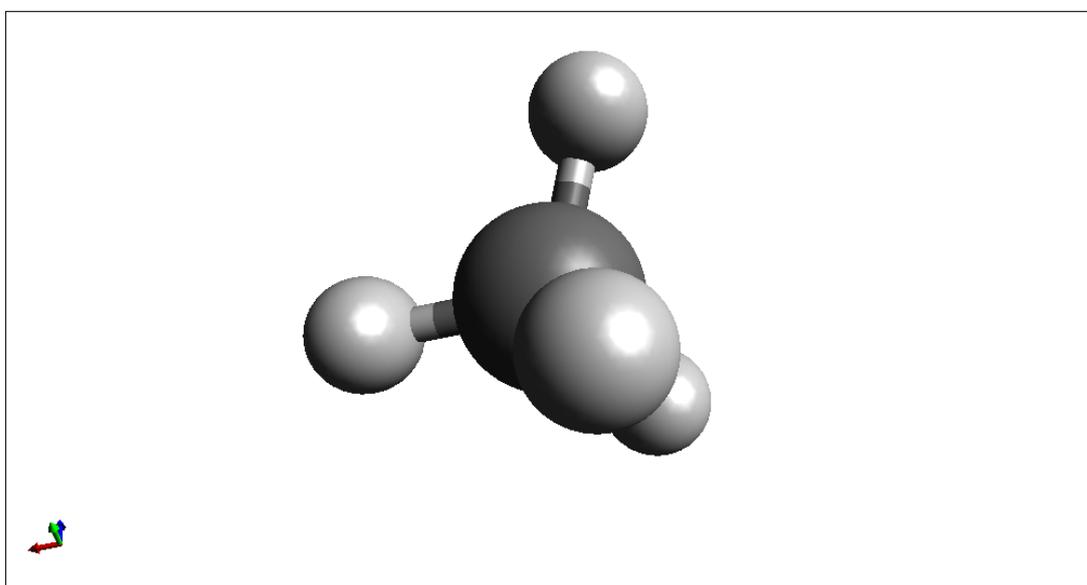
ex. : HCl

FIGURE 4.32 – Structure du HCl **b) Deux paires d'électron : sp , structure linéaire**ex. : $BeCl_2$ FIGURE 4.33 – Structure du $BeCl_2$: 180° entre les liaisons**c) Trois paires d'électron : sp^2 , structure trigonale plane**ex. : BF_3

FIGURE 4.34 – Structure du BF_3 : 120° entre les liaisons

d) Quatre paires d'électron : sp^3 , structure tétraédrique

ex. : CH_4

FIGURE 4.35 – Structure du CH_4 : $109,5^\circ$ entre les liaisons

e) Cinq paires d'électron : sp^3d , structure trigonale-bipyramidale

ex. : PF_5

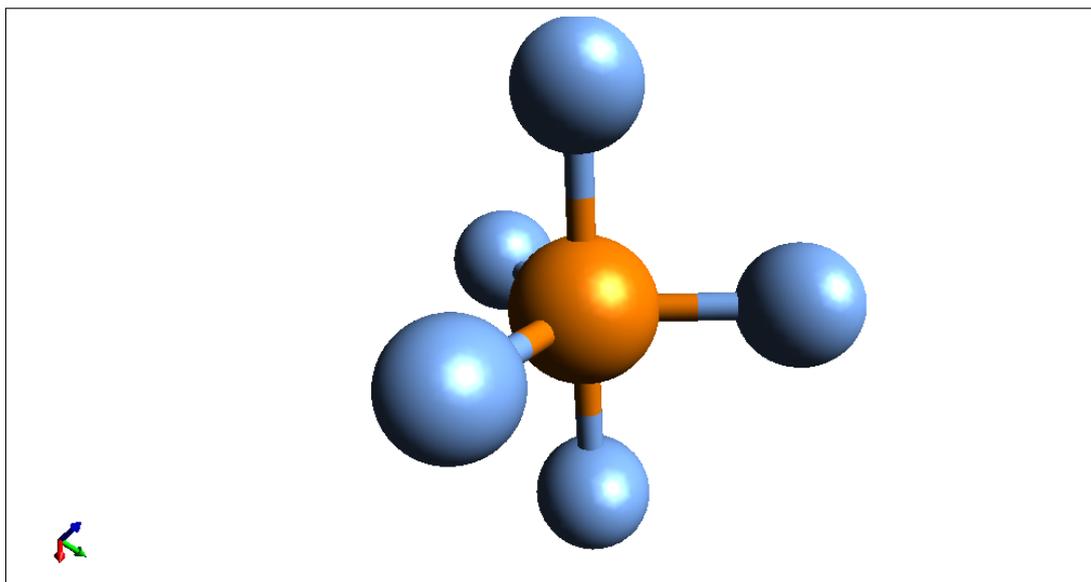


FIGURE 4.36 – Structure du PF_5 : 120° entre les trois liaisons dans le même plan, les deux autres sont perpendiculaires à ce plan.

f) **Six paires d'électron : sp^5 , structure octaédrique**

ex. : SF_6

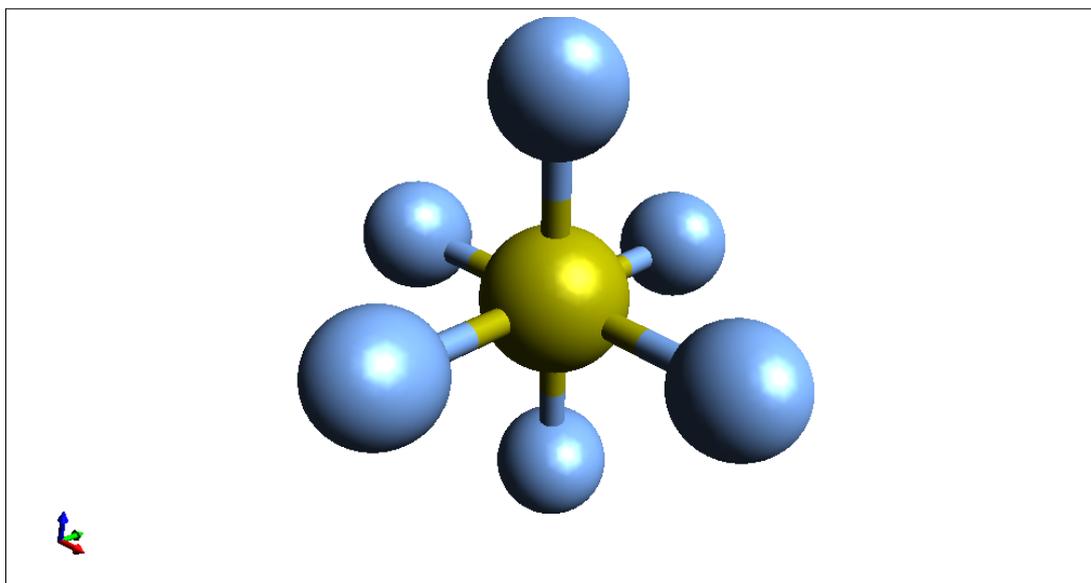
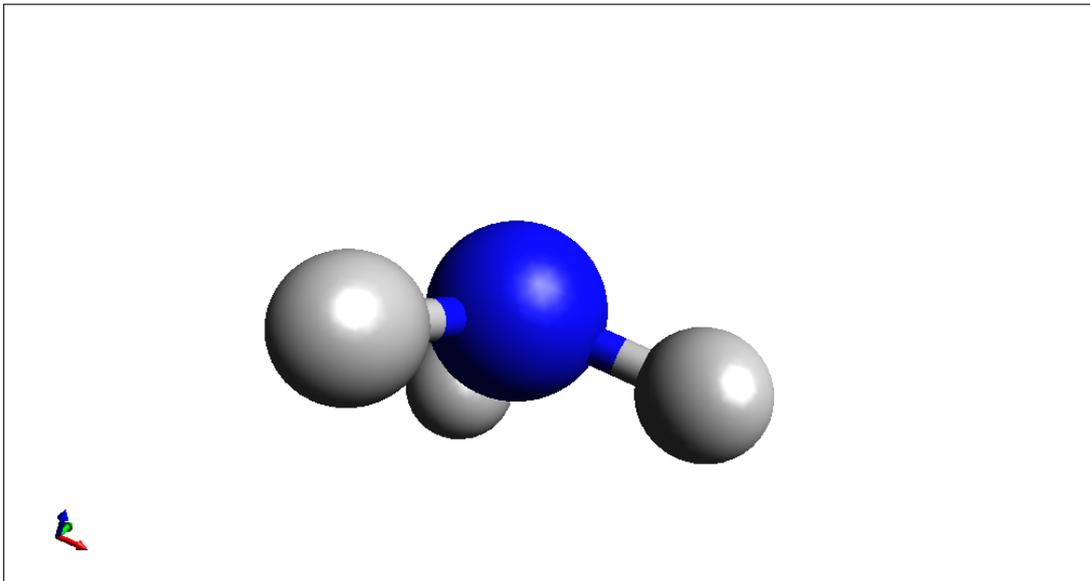


FIGURE 4.37 – Structure du SF_6 : 90° entre les liaisons

g) **Trois paires d'électron "BIS" + un doublet non liant, structure trigonale pyramidale**

ex. : NH_3

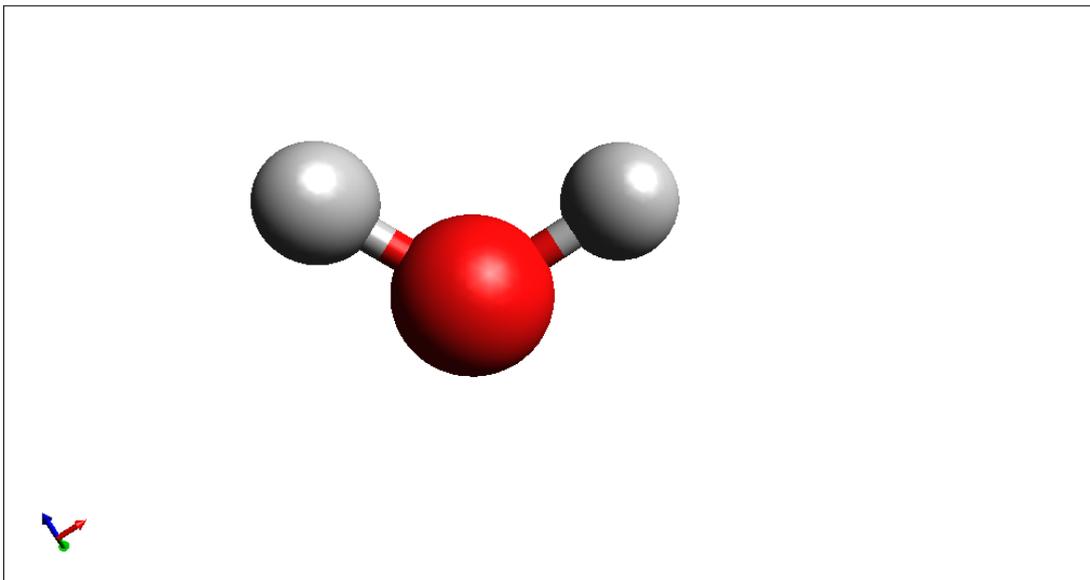
Le doublet non liant de l'azote va exercer une répulsion sur les trois liaisons covalentes. Celles-ci n'étant alors plus dans un plan, les liaisons covalentes polarisées vont avoir une résultante non-nulle et la molécule de NH_3 sera polarisée.

FIGURE 4.38 – Structure du NH_3 : 107^0 entre les liaison

h) Deux paires d'électron "BIS" + deux doublets non liants, structure "coudée"

ex. : H_2O

Les doublets non liant de l'oxygène vont exercer une répulsion sur les deux liaisons covalentes. Celles-ci n'étant alors plus alignées, les liaisons covalentes polarisées vont avoir une résultante non-nulle et la molécule de H_2O sera polarisée.

FIGURE 4.39 – Structure du H_2O : 104^0 entre les liaison

i) Résumé des "formes" des molécules

Résumons une partie des différentes situations précédentes dans un tableau. Soit un atome central "A" lié à un ou plusieurs atome(s) monovalent(s) "B".

Soient :

- "X" le nombre de doublets "non-liants" de l'atome central "A",
- "Y" le nombre de doublets de liaison.

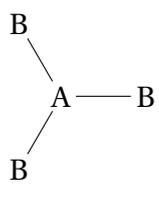
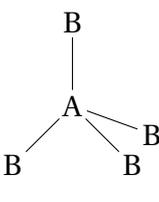
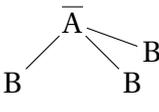
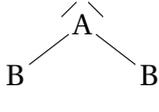
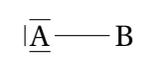
Formule	X	Y	Schéma	Forme
AB	0	1	A - B	linéaire
AB_2	0	2	B - A - B	linéaire
AB_3	0	3		trigonale plane (ou triangulaire)
AB_4	0	4		tétraédrique
AB_3	1	3		trigonale pyramidale
AB_2	2	2		angulaire (ou coudée)
AB	3	1		linéaire

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des formes des molécules selon les liaisons

4 Liaison de van der Waals

Les liaisons de van der Waals sont des interactions de faible intensité entre atomes et/ou molécules. Nous ne traiterons que le cas où elles agissent à courtes distances.

Elles ne se comprennent bien que dans le cadre de la théorie quantique. Des fluctuations quantiques vont induire un dipôle instantané sur un atome ou une molécule. L'asymétrie de charge va induire un dipôle sur un autre atome ou une autre molécule. Ceci peut résulter dans des forces attractives.

À très courte distance, les forces de van der Waals peuvent être répulsives. Les forces de van der Waals sont ainsi liées, entre autres, à la force de Casimir.

Chapitre 5

Introduction à la chimie organique

Sommaire

1	Découverte	64
2	Structure et représentation des molécules organiques	64
A	Structure des molécules organiques	64
B	Les différents types de représentation des molécules	64
C	Isomères et isoméries	67
D	Un très grand nombre de composés organiques	68
3	Fonctions en chimie organiques	68
4	Les hydrocarbures	69
A	Alcanes	70
B	Les alcènes	73
C	Les alcynes	74
D	Cycles	74
E	Molécules hétérocycliques	76
5	Triglycérides : huiles, graisses, acides, alcools, esters	76
A	Acides carboxyliques	77
B	Esters	78
C	Structures et propriétés des Triglycérides	79

Introduction

Dès l'antiquité, on a extrait et purifié des corps tels que les huiles, les essences, les graisses ou les sucres. Les esters des parfums et les colorants issus d'animaux ou de plantes étaient eux aussi bien connus.

On sait depuis longtemps qu'il y a moyen de décomposer ces substances en corps purs minéraux (CO_2 , C , H_2O , SO_2 , O_2 , N_2 , ...) mais le processus inverse (appelé de nos jours la synthèse) semblait impossible. De ce fait, la chimie des substances issues du vivant était considérée comme une chimie "à part". On a longtemps cru à l'existence d'une "force vitale" qui seule devait permettre de produire ces corps : seul le vivant pouvait engendrer le vivant.

En 1828, le chimiste allemand Friedrich Wöhler, alors étudiant de Berzelius à l'université de Stockholm, produit de l'urée. En 1854, le français Berthelot produit de l'acide acétique.

Ces premières synthèses ont établi qu'il n'y avait qu'une seule même chimie et ont amené l'abandon de la théorie vitaliste.

Néanmoins, cette branche de la chimie continue à être appelée la chimie organique.

Dans ce chapitre, nous allons surtout discuter la nomenclature particulière à la chimie organique. Nous n'étudierons que quelques réactions types.

1 Découverte

Au quotidien, nous connaissons des substances qui sont constituées de molécules dites "organiques" :

- butane, propane : gaz combustibles (chauffage, cuisine, ...)
- éthanol : "alcool"
- alcool méthylique : alcool à brûler
- Méthane : gaz combustible
- huiles
- glucose
- aspartame
- aspirine
- ...

2 Structure et représentation des molécules organiques

A Structure des molécules organiques

Les molécules organiques contiennent

- toujours du "C"
souvent du "H"
souvent du "O"
souvent du "N",
- ont une structure complexe et avec beaucoup d'atomes. L'ordonnance des atomes est important et donne identité, propriétés et structure à la molécule.

Le carbone fournit l'"ossature" des molécules organiques. En lieu et place de chimie organique, on dit parfois "chimie du carbone".

B Les différents types de représentation des molécules

Les molécules de chimie organique peuvent être représentées par plusieurs types de formules.

a) La formule brute

Le nombre d'atomes dans la molécule est indiqué en indice de l'élément. Elle permet de calculer la masse moléculaire mais ne donne aucune indication sur la structure géométrique de la molécule.

Exemples : CH_4 , C_4H_{10}

b) Les formules développées

(i) La formule développée plane

Les atomes sont écrits dans le plan de la feuille (tableau) et toutes les liaisons carbone-carbone à 90° ou à 180° l'une de l'autre.

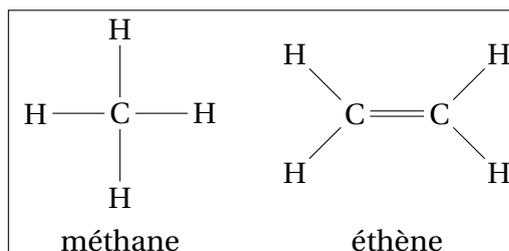


FIGURE 5.1 – Formules développées planes du méthane et de l'éthène

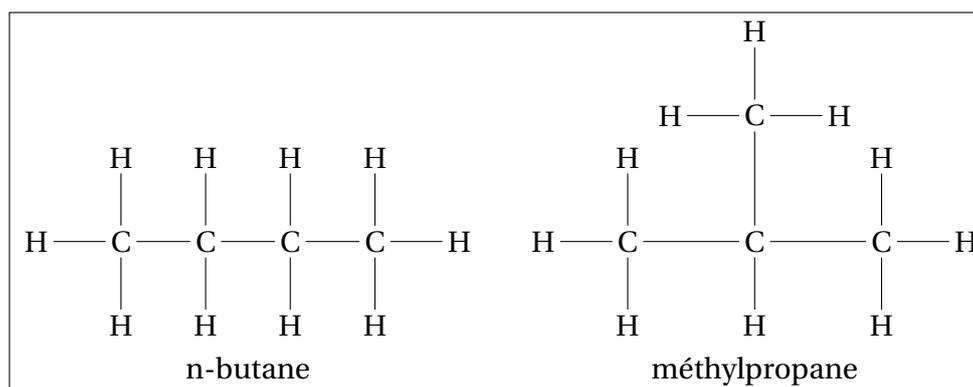


FIGURE 5.2 – Formules développées planes du butane normal et du méthylpropane

(ii) La formule semi-développée plane

Dans la formule semi-développée plane, lorsqu'on a plusieurs hydrogènes, on ne représente plus les liaisons mais le nombre d'hydrogènes est mis en indice. Les "branchements" sont mis entre parenthèses.

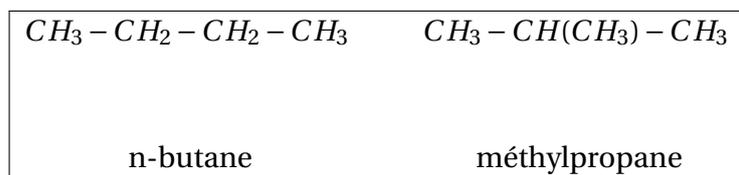


FIGURE 5.3 – Formules semi-développées planes du n-butane et du méthylpropane

c) La stéréoformule

Celle-ci permet de mieux rendre compte de la disposition des atomes dans l'espace; on accentue la perspective comme suit :

- un trait plein représente une liaison dans le plan du papier;

- un trait pointillé représente une liaison pointant derrière le plan ;
- un trait en biseau correspond à une liaison pointant en avant du plan.
- (Si toutes les liaisons sont simples, les angles "réels" entre H sont de $109^{\circ}28'$.)

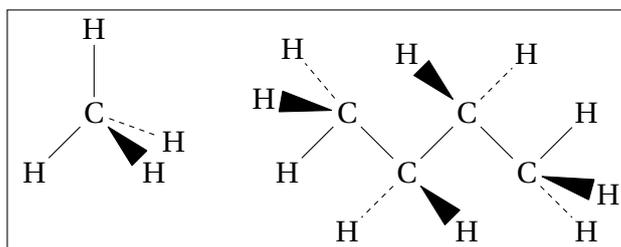
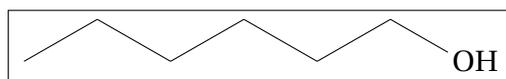


FIGURE 5.4 – Stéréoformules du méthane du butane normal

d) La notation condensée

Notons finalement la notation condensée (ou topologique) où on n'écrit plus les carbones, où les hydrogènes sont "sous entendus" s'ils sont reliés directement aux carbones et où on n'écrit plus que les liaisons carbone-carbone et les groupements.

FIGURE 5.5 – Notation condensée de l' heptanol : $C_7H_{15}OH$

e) Modèles

Les chimistes utilisent des modèles pour représenter les molécules organiques. Ces modèles permettent de visualiser la géométrie de la molécule.

Les modèles en plastique sont maintenant supplantés par des représentations informatiques.

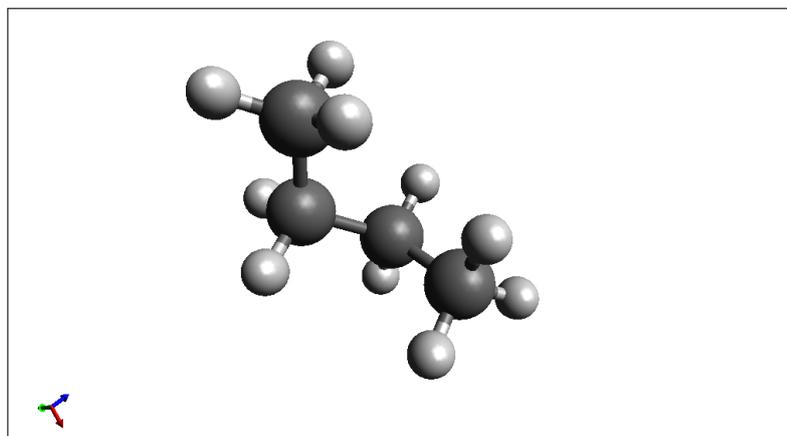


FIGURE 5.6 – Modèle du butane normal

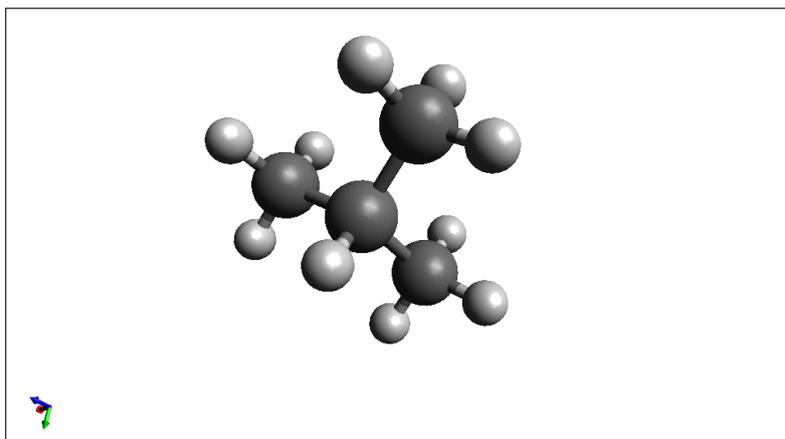


FIGURE 5.7 – Modèle du méthylpropane

C Isomères et isoméries

Définition 14 (isomères). Des *isomères* sont deux corps qui ont même formule brute mais des formules développées différentes.

Les atomes des isomères ne s'enchaînent pas de la même manière. Leurs propriétés physiques et chimiques diffèrent.

Ainsi, la formule brute C_4H_{10} correspond à deux molécules différentes :

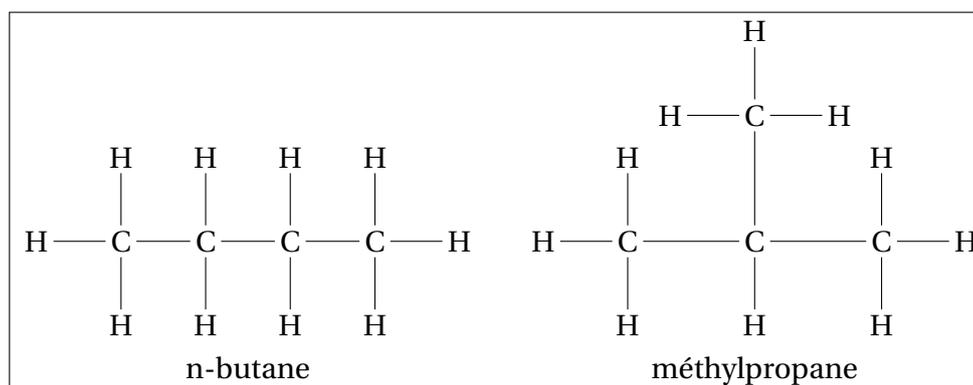


FIGURE 5.8 – Deux isomères : le butane normal et le méthylpropane

Ces deux hydrocarbures n'ont pas les mêmes températures d'évaporation ou de solidification.

Définition 15 (Isomérisation). L'isomérisation désigne le fait que différentes molécules soient isomères l'une de l'autre.

a) Différents types d'isomérisation

Il existe différents types d'isomérisation :

- l'isomérisation de constitution,
- • dont l'isomérisation de chaîne est un cas particulier,
- l'isomérisation de position,
- la chiralité.

Définition 16 (Isomérisation de chaîne). Des isomères de chaîne sont des isomères qui diffèrent par la longueur de leur chaîne carbonée principale et donc aussi par le nombre et/ou la nature de leurs groupements.

Définition 17 (Isomérisation de position). Des isomères de position sont des isomères qui diffèrent par la position de leurs groupements sur la chaîne carbonée principale. Ils ont des chaînes carbonées principales identiques, le même nombre de groupements et ces derniers sont de même nature.

Définition 18 (Chiralité). Des molécules chirales sont des molécules différentes qui sont images dans un miroir l'une de l'autre. Elles ont même chaîne carbonée principale, mêmes groupements aux mêmes positions.

Remarque 4 (Chaîne carbonée principale). La chaîne carbonée principale est la chaîne la plus longue.

D Un très grand nombre de composés organiques

Il existe un très grand nombre de composés organiques. Ceci est dû aux propriétés chimiques du carbone.

a) C : valence IV

Les 4 électrons célibataires du carbone vont permettre au carbone de former des liaisons covalentes avec deux, trois ou quatre atomes différents.

b) Liaisons carbone-carbone

Les atomes de carbones peuvent s'associer entre eux selon des liaisons simples, doubles ou triples.

Ils peuvent ainsi former de très longues chaînes ouvertes (composés acycliques) ramifiées ou non. Ils peuvent aussi former des cycles ou encore des molécules mixtes (composés hétérocycliques).

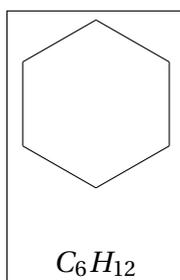


FIGURE 5.9 – Une molécule cyclique : cyclohexane

3 Fonctions en chimie organiques

La présence d'un ou plusieurs groupement fonctionnels va communiquer aux molécules des propriétés et une réactivité selon le *type* et l' *emplacement* du groupement dans la molécule.

Une fonction peut être :

- une liaison (double ou triple),
- un hétéroatome (chlore, brome, ...),
- un groupement d'atomes ($-COOH$, $-MgCl$, $-CN$, $-NO_2$, ...)

On représente ces fonctions en schématisant le reste de la molécule par un "R" (et un "R'", voir un "R''", s'il y a plusieurs extrémités).

Fonction	nom	fonction	nom
$\text{R}-\bar{\text{O}}-\text{H}$	alcool	$\text{R}-\bar{\text{S}}-\text{H}$	thiol
$\text{R}-\bar{\text{O}}-\text{R}'$	éther	$\text{R}-\bar{\text{S}}-\text{R}'$	thioéther
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	aldéhyde	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \backslash \\ \text{C}=\bar{\text{O}} \\ / \\ \text{R}' \end{array}$	cétone
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \bar{\text{O}}-\text{H} \end{array}$	acide carboxilique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \bar{\text{O}}-\text{R}' \end{array}$	ester
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{Cl} \end{array}$	chlorure d'acide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	amide
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \backslash \\ \text{R}-\bar{\text{N}} \\ / \\ \text{H} \end{array}$	amine primaire	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \backslash \\ \text{R}-\bar{\text{N}} \\ / \\ \text{H} \end{array}$	amine secondaire
$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \backslash \\ \text{R}-\bar{\text{N}} \\ / \\ \text{R}'' \end{array}$	amine tertiaire	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	nitrile

TABLE 5.1 – Quelques groupements fonctionnels

Une même molécule peut porter plusieurs groupements.

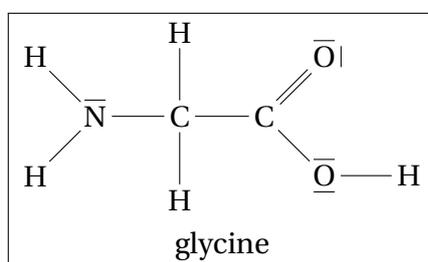


FIGURE 5.10 – Deux fonctions sur une même molécule : un acide aminé

4 Les hydrocarbures

Il existe quelques grandes familles de molécules organiques. Nous allons les étudier pour, entre autres, construire une nomenclature de chimie organique. Commençons avec les hydrocarbures.

Définition 19 (Hydrocarbures). Les hydrocarbures sont des molécules organiques ne contenant que des éléments hydrogène et carbone.

Leur formule brute est : C_xH_y .

A Alcanes

Les alcanes sont des hydrocarbures. Leur nomenclature sert de base à la nomenclature générale des molécules organiques.

a) Définition

Définition 20 (Alcanes). Les alcanes sont des hydrocarbures dont la formule brute est C_nH_{2n+2} .

Toutes les liaisons carbone-carbone sont simples. De ce fait, tous les carbones sont tétragonaux. On dit que les alcanes sont des hydrocarbures à chaîne carbonée saturée.

Les chaînes peuvent être :

- non ramifiées (ou dit aussi chaîne linéaire),
- ramifiées.

Ceci aboutit à l'existence d'isomères de chaîne. Dans ce type d'isomérisation, les molécules ne diffèrent que par l'enchaînement des atomes de carbone.

Des isomères de même formule brute auront des propriétés physiques (comme leur température d'ébullition) différentes.

Formule brute	nom des isomères	$\theta_{\text{éb.}} (^{\circ}\text{C})$
C_4H_{10}	n-butane	-0,5
	méthylpropane	-10
C_5H_{12}	n-pentane	36
	méthylbutane	25
	diméthylpropane	9

TABLE 5.2 – Températures d'ébullition d' alcanes

b) Nomenclature

(i) Alcanes à chaîne linéaire

($1 \leq n \leq 4$) Les quatre premiers alcanes linéaires ont des noms consacrés par l'usage : méthane, éthane, propane, butane.

Pour les alcanes suivants ($n \geq 5$), les noms sont formés comme suit : Un préfixe indique le nombre de carbones selon les nombres grecs (pent-, hex-, hept-, oct-, non-, dec-, ...).

La terminaison "-ane" précise qu'il s'agit d' un alcane.

Formule brute	Nom	nombre d'isomères de chaîne
CH_4	méthane	1
C_2H_6	éthane	1
C_3H_8	propane	1
C_4H_{10}	butane	2
C_5H_{12}	pentane	3
C_6H_{14}	hexane	5
C_7H_{16}	heptane	9
C_8H_{18}	octane	18
C_9H_{20}	nonane	35
$C_{10}H_{22}$	décane	75

TABLE 5.3 – Nomenclature des alcanes linéaires

En général, s'il peut y avoir des isomères et si l'alcane est linéaire, on préfixe son nom d'un "n-" ou on ajoute le mot "normal" a son nom. On écrira donc n-butane ou butane normal plutôt que butane seul.

Exemple 7 (n-butane). $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ est le "n-butane" ou "butane normal".

(ii) Groupe alkyle linéaire

Les branches dans les alcanes sont nommés des groupes alkyles. La branche correspond à un alcane linéaire dont on a retiré un hydrogène et où le bras de valence du carbone terminal correspondant est écrit comme restant libre. Le nom est obtenu en remplaçant la terminaison "-ane" par une terminaison "-yle".

Ainsi, on a des groupements "méthyle" $-CH_3$, "éthyle" $-CH_2CH_3$, ...

Définition 21 (Carbone substitué). Dans une molécule organique, est dit substitué tout carbone de la chaîne principale qui soit porte une ramification ou dont au moins une des liaisons avec un autre carbone n'est pas simple ou qui forme une liaison avec un autre élément qu'un hydrogène ou un carbone (par exemple : oxygène, azote, ...).

(iii) Alcanes à chaîne ramifiée

La chaîne de carbones la plus longue est appelée la "*chaîne principale*". Le nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale donne le nom de l'alcane.

Si l'alcane ne contient qu'un groupement alkyle, il faut suivre la procédure suivante :

1. Dans la formule de structure, déterminer la chaîne principale. Le nombre de carbones donne le nom de l'alcane;
2. numéroter les carbones de la chaîne principale pour que l'atome de carbone portant la ramification ait le numéro le plus petit possible;
3. déterminer le nom de l'alkyle;
4. écrire le numéro du carbone de la ramification suivi d'un tiret et du nom de l'alkyle;
5. faire suivre du nom de l'alcane.

Illustrons cette règle. Nous mettons les numéros des carbones de la chaîne principale en exposant et nous avons coloré ces numéros en rouge.

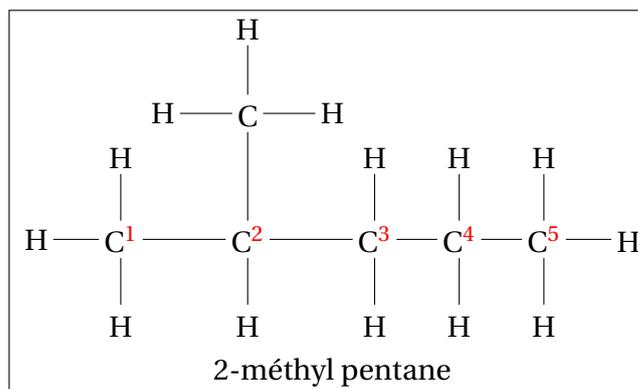


FIGURE 5.11 – Nomenclature d'un alcane à chaîne ramifiée : un seul alkyle

Remarque 5 (Ordre d'écriture de la formule). Dans la figure 5.11, nous avons écrit les numéros de la gauche vers la droite. L'écriture de la formule développée peut aussi se faire aussi de la droite vers la gauche. Tant que la règle du "plus petit numéro possible" pour le premier carbone substitué est respectée la numérotation ne change pas.

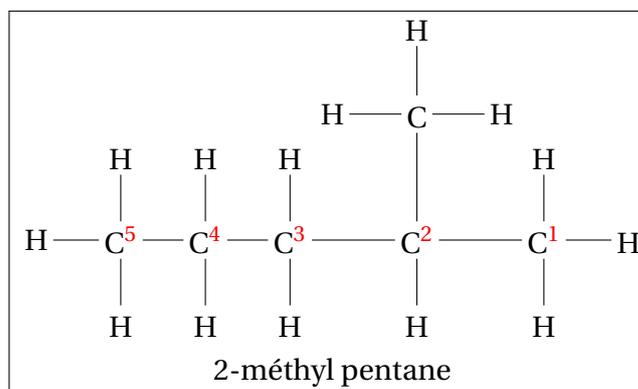


FIGURE 5.12 – La règle du "plus petit numéro possible" est respectée.

Si l'alcane contient plus d'un groupement alkyle, la procédure à suivre est un peu plus longue :

1. Dans la formule de structure, déterminer la chaîne principale. Le nombre de carbones donne le nom de l'alcane;
2. numérotter les carbones de la chaîne principale pour que la somme des numéros des atomes de carbone portant les ramifications soit la plus petite possible;
3. si les alkyles sont identiques :
 - (a) on ne donne qu'une fois le nom de l'alkyle;
 - (b) on écrit d'abord les numéros donnant la position de chaque groupement sur la chaîne principale;
 - (c) ces numéros sont séparés par une virgule et notés en ordre croissant;
 - (d) on précède le nom de l'alkyle du préfixe (di, tri, tétra, ...) indiquant le nombre de groupements identiques;
4. si les alkyles sont différents :
 - (a) on donne chaque fois le nom de l'alkyle;
 - (b) chaque alkyle est précédé du numéro donnant sa position sur la chaîne principale;
 - (c) les alkyles sont écrits dans l'ordre alphabétique;

5. faire suivre du nom de l'alcane.

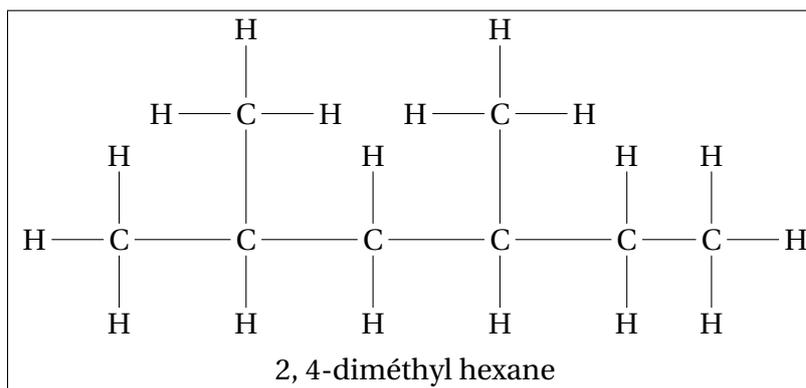


FIGURE 5.13 – Nomenclature d'un alcane à chaîne ramifiée : alkyles identiques

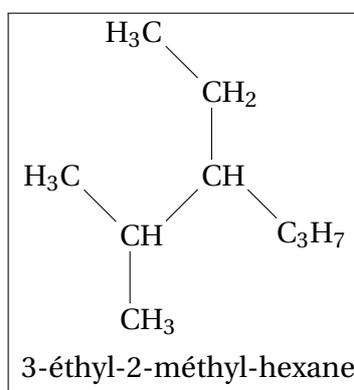


FIGURE 5.14 – Nomenclature d'un alcane à chaîne ramifiée : alkyles différents

B Les alcènes

Définition 22 (Alcènes). Les alcènes sont des hydrocarbures dont au moins une des liaisons carbone-carbone est double.

On dit que les alcènes sont des hydrocarbures à chaîne carbonée insaturée.

Les molécules des alcènes comprennent au minimum deux carbones.

Remarque 6. S'il y a une seule double liaison, la formule brute de l'alcène sera C_nH_{2n} .

La nomenclature des alcènes imite celle des alcanes avec quelques noms traditionnels.

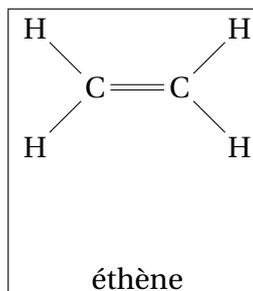


FIGURE 5.15 – Alcènes : éthène ou éthylène

S'il y a ambiguïté, les liaisons doubles étant considérées comme des groupements, le suffixe "-ène" du nom de l'alcène est précédé du numéro du premier carbone portant la double liaison.

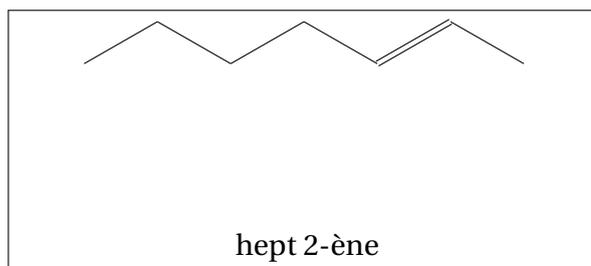


FIGURE 5.16 – Alcènes : position de la double liaison

C Les alcynes

Définition 23 (Alcynes). Les alcynes sont des hydrocarbures dont au moins une des liaisons carbone-carbone est triple.

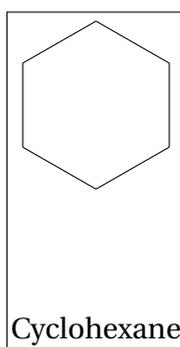
Ici la nomenclature imite celle des alcènes.

D Cycles

Les molécules comportant des cycles sont très présentes dans toute la chimie organique. Ici, nous n'envisagerons que des molécules ne comprenant qu'un seul cycle.

a) Cycles où toutes les liaisons C-C sont simples

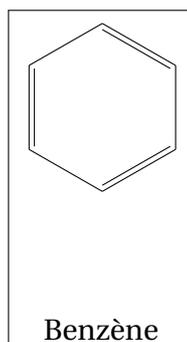
Les molécules portent le nom de l'alcane correspondant au nombre de carbones du cycle précédé du préfixe "cyclo".

FIGURE 5.17 – Molécule cyclique où toutes les liaisons C-C sont simples : C_6H_{12}

b) Cycles avec des liaisons carbone-carbone doubles

Nous n'allons pas étudier toutes les situations possibles mais nous limiter au benzène.

Remarquons que le benzène et nombre de ses dérivés sont des substances cancérigènes qui doivent être manipulées avec beaucoup de précautions.

FIGURE 5.18 – Le benzène : C_6H_6

Il n'y a cependant aucune raison pour privilégier une position pour les doubles liaisons. La structure de la figure 5.18 est équivalente à celle de la figure 5.19 .

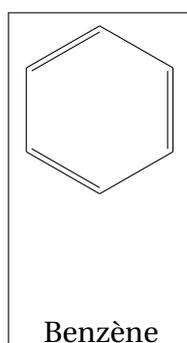


FIGURE 5.19 – Représentation équivalente du benzène

Il faut se souvenir que les liaisons doubles entre carbones sont liées à des orbitales p .

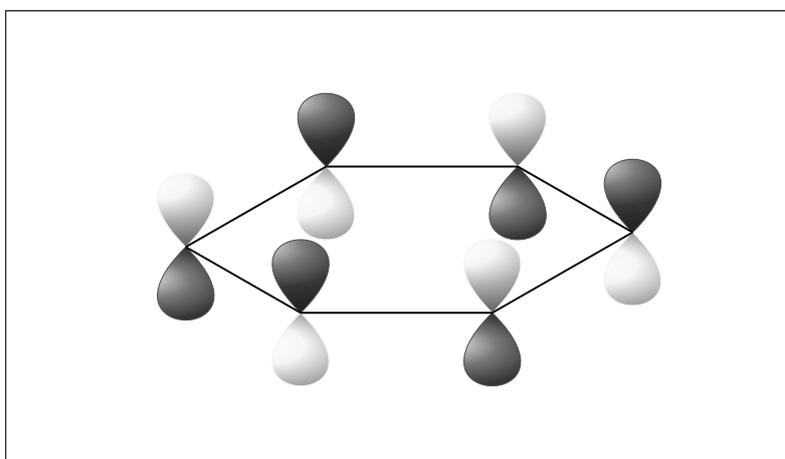


FIGURE 5.20 – Orbitales "p" sur un cycle avec 6 carbones

Les orbitales p vont former une orbitale π . On aboutit alors à une orbitale moléculaire où six électrons vont être mis en commun. Chacun des ces électrons étant fourni par un des carbones.

Ceci justifie la notation de la figure 5.21 .

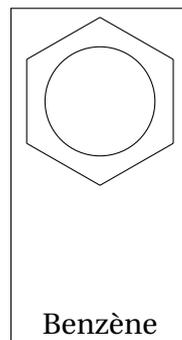


FIGURE 5.21 – Représentation équivalente du benzène

E Molécules hétérocycliques

En chimie organique, on rencontre couramment des molécules avec des chaînes (souvent ramifiées) et des cycles (parfois multiples et imbriqués). Ce sont les molécules hétérocycliques.

Nous nous contenterons de donner quelques exemples.

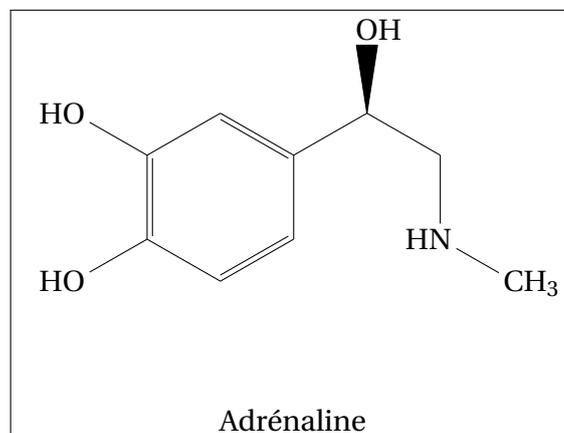


FIGURE 5.22 – Une molécule hétérocyclique fort présente lors des examens

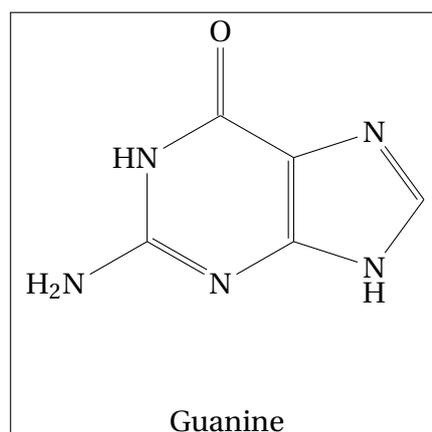


FIGURE 5.23 – Molécule hétérocyclique : un des bases de l'ADN

5 Triglycérides : huiles, graisses, acides, alcools, esters

Si les graisses sont solides et les huiles liquides, ils s'agit néanmoins de molécules ayant la même structure de base. Ce sont des triesters du glycérol ou triglycérides.

Passons d'abord en revue les différents types de molécules qui vont les constituer avant de les étudier plus spécifiquement.

A Acides carboxyliques

Les acides les plus importants en chimie organique sont les acides carboxyliques. Nous les avons déjà évoqués dans le tableau 5.1 page 69 .

Leur formule générale est rappelée dans la figure suivante.

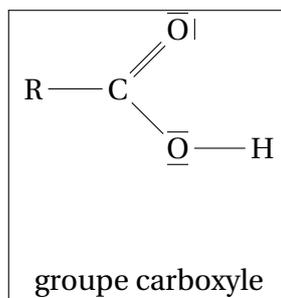


FIGURE 5.24 – La formule générale d'un acide carboxylique

a) Acides gras

Les acides carboxyliques sont abondants dans la nature et ont été étudiés très tôt par les chimistes. Leur nom reflète souvent leur origine. Il existe aussi une nomenclature "officielle" mais les deux noms sont employés couramment.

Comme ces acides carboxyliques sont souvent isolés à partir de graisses, on les appelle les "acides gras".

Dans la nomenclature, on remplace le "-e" final de l'alcane correspondant par le suffixe "-oïque" et on fait précéder le mot ainsi formé du mot "acide".

On numérote la chaîne en commençant par le carbone de l'acide puis on indique la position des substituants comme à l'habitude.

Nbre. de C	Formules	Origine naturelle	Nom usuel	Nomenclature
1	$HCOOH$	fourmis	acide formique	acide méthanoïque
2	CH_3COOH	vinaigre	acide acétique	acide éthanoïque
3	CH_3CH_2COOH	lait	acide propionique	acide propanoïque
4	$CH_3(CH_2)_2COOH$	beurre	acide butyrique	acide butanoïque
5	$CH_3(CH_2)_3COOH$	valériane	acide valérique	acide pentanoïque
6	$CH_3(CH_2)_4COOH$	chèvre	acide caproïque	acide hexanoïque
7	$CH_3(CH_2)_5COOH$	fleur de vigne	acide œnanthylrique	acide heptanoïque
8	$CH_3(CH_2)_6COOH$	chèvre	acide caprylique	acide octanoïque
9	$CH_3(CH_2)_7COOH$	pélargonium	acide pelargonique	acide nonanoïque
10	$CH_3(CH_2)_8COOH$	chèvre	acide caprique	acide décanoïque

TABLE 5.4 – Les principaux acides carboxyliques

b) Acides gras saturés et insaturés

Les huiles et graisses naturelles résultent souvent d'un mélange de différents acides gras. Les liaisons C-C de ces acides peuvent être simples (saturées) ou doubles (insaturées). Ce fait influence fortement leurs propriétés et a des conséquences pour la santé.

	#. de C	Formules	Nom usuel
Saturés	12	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	acide laurique
	14	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	acide myristique
	16	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	acide palmitique
	18	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	acide stéarique
	20	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	acide arachidique
Insaturés	18	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	acide oléique
	18	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	acide linéolique
	18	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	acide linoléique

TABLE 5.5 – Les principaux acides gras saturés et non saturés

À quelques exceptions près, les acides gras ont des chaînes non ramifiées et un nombre pair de carbone.

B Esters

Les esters sont des molécules fortement associées aux parfums et aux odeurs. Ainsi, les odeurs de fraise, de banane, d'ananas, d'abricot ou d'orange sont associées à des esters.

Les esters sont obtenus par réaction entre un acide et un alcool.

Le schéma type de la réaction d'estérification est le suivant :

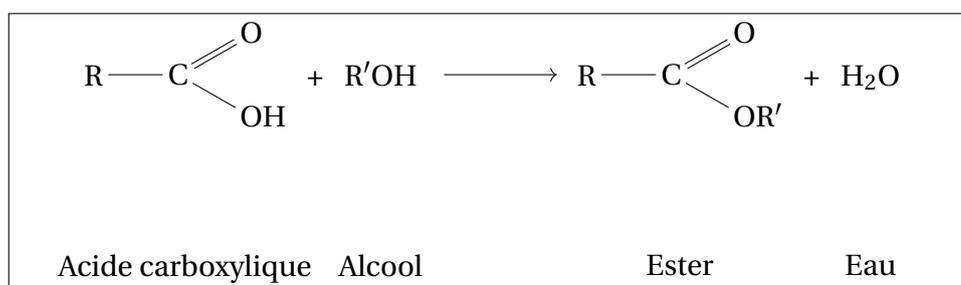


FIGURE 5.25 – Schéma de la réaction d'estérification

Remarquons que ces réactions sont souvent des réactions lentes et incomplètes. Pour favoriser la formation de l'ester, il faut utiliser modifier la constante d'équilibre. On accélère ces réactions en utilisant par exemple des catalyseurs.

La réaction inverse est appelée hydrolyse.

La réaction est catalysée par H_2SO_4 .

a) Nomenclature

Pour nommer un ester, on prend le nom de l'acide dont il est formé et on substitue le suffixe "ate" au suffixe "oïque" de l'acide, on fait suivre le mot obtenu du nom du groupement "R".

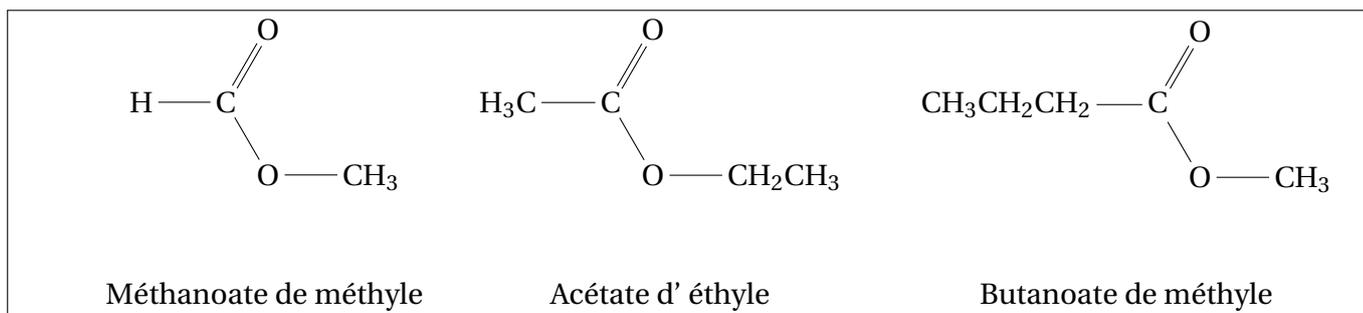


FIGURE 5.26 – Exemples d'esters

b) Esters et parfums

. Nous renseignons ici quelques esters et les odeurs qui y sont associées.

Nom	Odeur
acétate de pentyle	banane
acétate d'octyle	orange
butyrate d'éthyle	ananas
butyrate de pentyle	abricot

TABLE 5.6 – Esters et odeurs

C Structures et propriétés des Triglycérides

Les triglycérides sont des triesters du glycérol.

Le glycérol est un trialcool (càd. une molécule avec trois groupements $-OH$) dont la formule développée est $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$.

Les triglycérides sont le résultat de réactions d'estérification de trois acides gras avec chacun des des alcools du glycérol.

On rencontre deux types de triglycérides :

- les *simples*, dont les trois acides gras sont identiques
- et les *mixtes* où les acides gras sont différents.

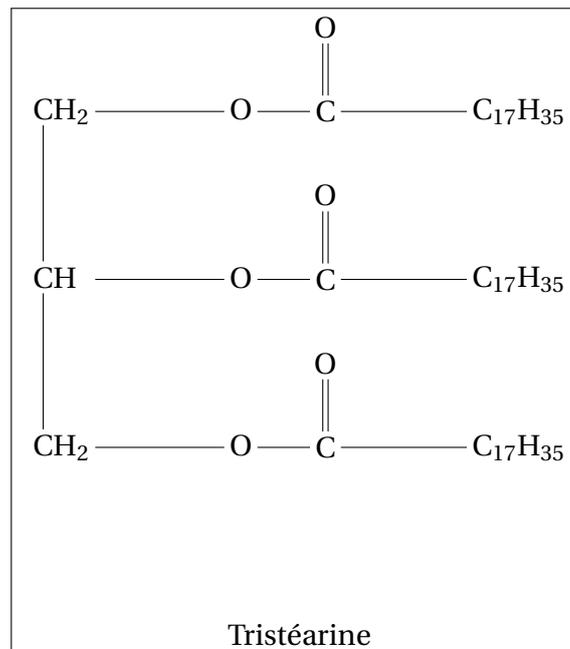


FIGURE 5.27 – Triglycéride simple : le tristéarate de glycéryle

Voici une représentation de la même molécule en notation condensée (ou topologique).

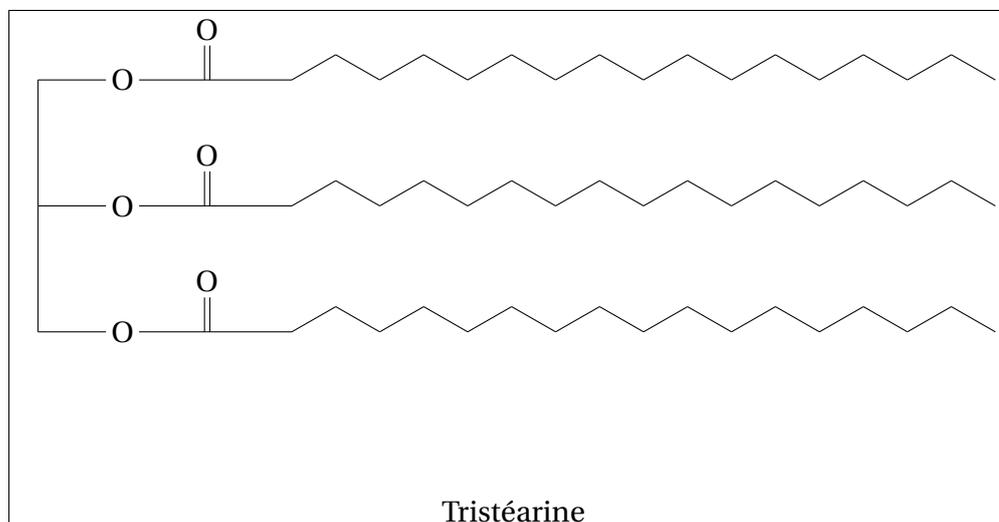


FIGURE 5.28 – Notation topologique du tristéarate de glycéryle

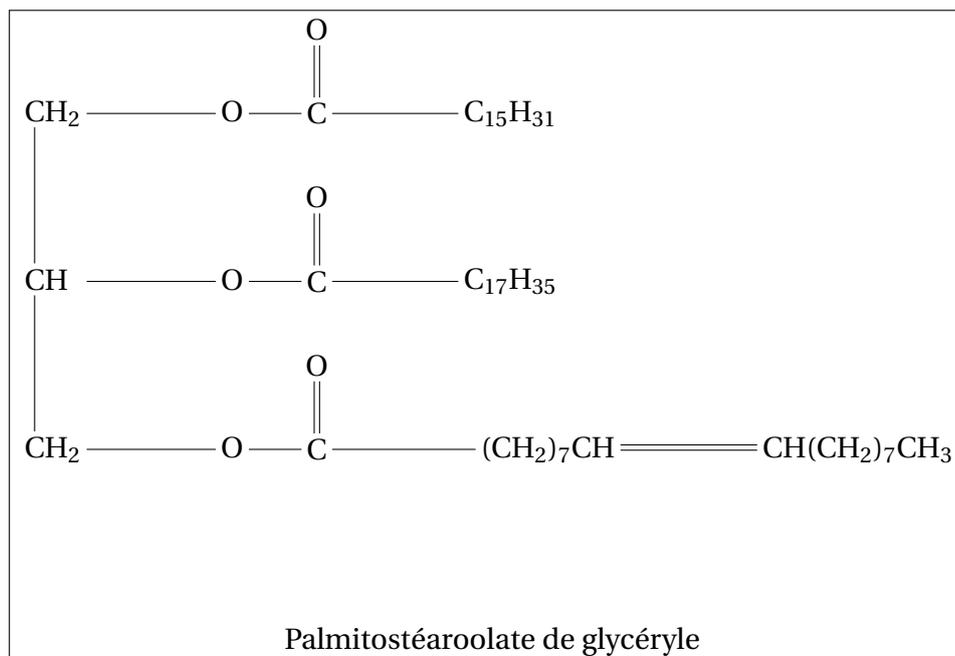


FIGURE 5.29 – Triglycéride mixte

Les corps gras sont, en général, un mélange de plusieurs triglycérides. On exprime leur composition en donnant le pourcentage des différents acides gras qui les constituent.

Plus le nombre de doubles liaisons est important dans un triglycéride, plus bas est son point de fusion. Les triglycérides fortement insaturés seront donc liquides à des températures où les triglycérides fortement ou complètement saturés seront solides.

La figure 5.28 p. 80 nous permet d'expliquer la solidité de la stéarine (la substance de base des bougies!) à température ambiante. On voit se dessiner une structure très régulière. Des "empilements" de cette structure vont facilement réaliser une structure ordonnée à la manière d'un cristal.

À contrario, des liaisons doubles dans les branches donnent lieu à des "coudes" dans la structure de la molécule et un empilement régulier est difficile.

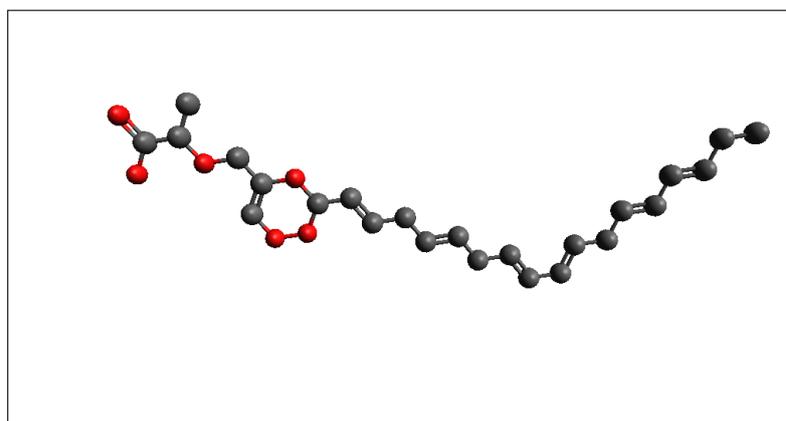


FIGURE 5.30 – Doubles liaisons dans le lactooleate

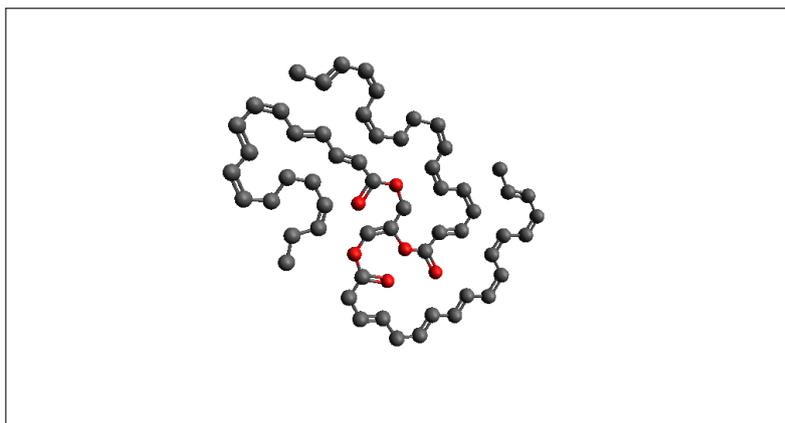


FIGURE 5.31 – Doubles liaisons dans un trioléate

Plus le nombre de doubles liaisons est important, moins la structure est ordonnée. Et donc, plus il sera difficile pour la substance d'être à l'état solide. En conséquence, plus sera basse sa température de fusion.

Les lipides dans les parois des cellules des animaux à sang froid sont des molécules avec un grand nombre de doubles liaisons. Chez les animaux à sang chaud, les lipides sont beaucoup plus saturés. Ceci permet aux poissons de rester souples à basse température!

Les huiles et graisses saturées formeront beaucoup plus facilement des "bouchons" dans le circuit sanguin. C'est une des motivations pour surveiller son cholestérol et s'alimenter préférentiellement avec des huiles végétales ou de poisson.

Les liaisons doubles sont facilement oxydées et se transforment alors en liaisons simples. Ceci est exploité dans les peintures dites "à l'huile". Une fine couche d'huile va rapidement s'oxyder au contact de l'oxygène de l'air et se durcir, formant un vernis solide.

La cuisson répétée des huiles insaturées dans les friteuses va aussi les transformer en huiles saturées.

Dans l'industrie alimentaire, les huiles végétales insaturées et liquides sont volontairement saturées pour produire des margarines solides. Ceci favorise aussi la conservation. Les liaisons insaturées s'oxydent beaucoup plus spontanément que les liaisons saturées ce qui rend "rancées" les huiles insaturées exposées à l'oxygène de l'air.

Deuxième partie

La mole et la chimie quantitative

Chapitre 6

La mole

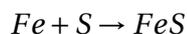
Sommaire

1	La mole	86
A	Introduction	86
B	Le nombre d'Avogadro	86
C	Masse et quantité de matière	86
D	La mole	86
E	Exercices	87
2	La masse molaire M	87
A	Définition	88
B	Schéma	88
C	Formule	88
D	Exercices	88

1 La mole

A Introduction

En 3ème, tu as appris à lire une équation chimique. Par exemple, si l'équation chimique qui rend compte de la synthèse du sulfure de fer est



tu la lis :

1 atome de fer réagit avec 1 atome de soufre pour former 1 molécule de sulfure de fer.

Bien sûr, il est impossible de travailler avec 1 atome de fer dans le laboratoire. Il est dès lors nécessaire de considérer une certaine quantité d'atomes ou de molécules.

B Le nombre d'Avogadro

Cette quantité, qui sert en quelque sorte d'unité, a été déterminée par Avogadro, savant italien du 18ème siècle.

a) Définition

Ce nombre vaut 6.10^{23} , s'appelle le nombre d'Avogadro et se note N_{Av} .

C Masse et quantité de matière

On sait que les atomes n'ont pas tous la même masse.

On a pu mettre en évidence que

- la masse de 6.10^{23} atomes d'hydrogène est de 1g,
- la masse de 6.10^{23} atomes de fer est de 56g,
- la masse de 6.10^{23} atomes de carbone est de 12g
- et ainsi de suite.

Ces masses correspondent à la masse atomique relative mais exprimée en grammes.

On peut donc affirmer :

Dans une masse d'atomes (en g) de n'importe quel type, correspondant à sa masse relative A, il y a toujours le même nombre N d'atomes.

De plus, nous pouvons tenir le même raisonnement pour les molécules. Tu peux donc écrire :

Dans une masse de molécules (en g) de n'importe quel type, correspondant à sa masse relative, il y a toujours le même nombre N de molécules.

D La mole

Par facilité, les chimistes ont donné le nom de mole à la quantité de matière contenant 6.10^{23} atomes ou molécules.

a) Définition

Définition :

La **mole** est la quantité de matière contenant 6.10^{23} atomes ou molécules.

Son symbole est **mol**

et le nombre de moles est représenté par la lettre **n**.

b) Exemples

- 1 mol d'atomes S contient 6.10^{23} atomes de S,
- 1 mol d'atomes S contient 6.10^{23} atomes de S,
- 1/2 mol d'atomes O contient 3.10^{23} atomes d'O,
- 0,1 mol de molécules de HCL contient 6.10^{22} molécules de HCL,
- 12.10^{23} atomes Al constituent 2 mol d'atomes Al.

On note $n(\text{Al}) = 2 \text{ mol}$.

c) Résumé

Le nombre N d'Avogadro est le nombre constant 6.10^{23}

- d'atomes contenus dans une masse (en g) d'un corps pur correspondant à sa masse atomique relative;
- de molécules contenus dans une masse (en g) d'un corps pur correspondant à sa masse moléculaire relative.

La mole est la quantité de matière contenant 6.10^{23} entités (molécules, atomes, ions).

d) Schéma

Dessin

E Exercices

1. Calcule le nombre d'entités contenues dans :
 - (a) 2 mol de molécules de HNO_3 ;
 - (b) 0,1 mol d'atomes de Na;
 - (c) 0,4 mol de molécules de NaCl.
2. Calcule la quantité de matière correspondant à :
 - (a) 2.10^{23} atomes Mg;
 - (b) 3.10^{21} molécules CO_2 ;
 - (c) 24.10^{23} atomes Fe.

2 La masse molaire M

Comme on vient de le voir, la masse d'une mole d'atomes Na, par exemple, est la masse atomique relative du Na, exprimée en gramme : 23 g.

On l'appelle la **masse molaire** du sodium.

A Définition

La masse d'une mole d'atomes ou de molécules, appelée masse molaire (M), est la masse atomique relative ou moléculaire relative exprimée en **g/mol**.

B Schéma

Dès lors, la masse d'un corps (en g), est égale à la quantité de matière (en mol) multiplié par la masse molaire (en g/mol), comme le montre le schéma suivant :

Dessin

C Formule

$$m(g) = n(\text{mol}) \cdot M(g/\text{mol}) \quad (6.1)$$

où

- m est la masse de matière (en g),
- n est le nombre de môle (en mol),
- M est la masse molaire (en g/mol).

a) Exemple

Calcule la quantité de matière présente dans 36g d'eau :

- La masse molaire de l'eau (H_2O) est : $M = (2 \times 1g) + 16g = 18g$
- Quantité de matière = masse du corps/masse molaire : ($n = \frac{m}{M}$)
- Quantité de matière = $36g / 18g \cdot \text{mol}^{-1} = 2 \text{ mol}$

b) Remarque

$$g/\text{mol} = g \cdot \text{mol}^{-1}$$

D Exercices

1. Calcule la quantité de matière présente dans :

- 14g d'hydroxyde de potassium (KOH),
- 10g de carbonate de calcium ($CaCO_3$),
- 7g d'azote.

2. Calcule la masse en g de :

- 10 mol d'ammoniac (NH_3),
- 0,2 mol de C,
- 2,5 mol de propane C_3H_8 .

Chapitre 7

Les lois des gaz

Sommaire

1	Le modèle des gaz	90
A	Introduction	90
B	Définition du gaz	90
C	Des propriétés des gaz au modèle moléculaire	90
2	Les lois des gaz	90
A	Loi de Boyle-Mariotte	90
B	Loi de Gay-Lussac	92
C	Loi d'Avogadro-Ampère	93
D	Loi de Charles	93
E	La loi des gaz parfaits	93
F	Définition	94
G	Exemples	94
H	CNTP et CSTP	94
3	Pressions partielles	95
A	Nature de la pression dans les gaz	95
B	fraction molaire	95
C	Loi de Dalton	95
D	Exercices	95

1 Le modèle des gaz

Pour les gaz, il est plus facile de mesurer les volumes que les masses.

A Introduction

- Citez le nom de gaz que vous connaissez.
- Que savez vous des gaz : propriétés, constituants, ...
- Faites un dessin d'un récipient rempli de gaz. Dessinez l'image d'une petite partie de ce volume qui serait agrandie un très grand nombre de fois. Faites une légende pour votre dessin.

La matière existe sous trois états : solide, liquide et gazeux.

Les gaz sont tous moléculaires (O_2 , H_2 , CO_2 , ...) à l'exception des six gaz nobles (He, Ne, Xe, ...).

Tous les gaz sont constitués de petites molécules, elles-mêmes formées d'atomes de faibles masses atomiques. C'est la condition pour que les molécules (ou atomes) puissent se séparer facilement.

B Définition du gaz

Définition 24 (Gaz). Un gaz est une forme de la matière qui est fluide, qui remplit un récipient fermé et qui peut être comprimée facilement.

C Des propriétés des gaz au modèle moléculaire

Mettons en rapport les propriétés macroscopiques des gaz et les caractéristiques de leur modèle moléculaire.

Propriétés macroscopiques	caractéristiques moléculaires
Les gaz se dilatent pour remplir les récipients.	Les interactions sont faibles entre les molécules . Celles-ci peuvent donc s'écartier les unes des autres.
Les gaz remplissent quasi immédiatement les récipients.	Les molécules peuvent se déplacer très vite.
Les gaz sont très compressibles.	Les molécules sont très distantes les unes des autres.

Et donc :

Principe 2 (Modèle moléculaire des gaz). *Le modèle moléculaire des gaz décrit ceux-ci comme des ensembles de molécules ou d'atomes se déplaçant aléatoirement, rapidement, sans cesse, à grande distance les uns des autres.*

2 Les lois des gaz

Partant des propriétés que nous venons de voir, explorons ce que nous appellerons désormais les lois des gaz.

A Loi de Boyle-Mariotte

Au $XVII^{\text{ème}}$ siècle, deux savants font les premières mesures "sérieuses" des propriétés des gaz et arrivent tous deux aux mêmes conclusions. Ils donnent leur noms à la loi suivante (1679) .

Loi 1 (Loi de Boyle-Mariotte).

Si on travaille à température constante (+ quantité de matière constante)

$$p \cdot V = \text{cste.} \quad (7.1)$$

où :

- p = pression du gaz (Pa)
- V = volume du gaz (m^3)

a) Signification

Ceci veut signifier que si on enferme une quantité de gaz à une pression P_1 le gaz occupera un volume V_1 . Si on (par exemple) double la pression, alors à cette pression $P_2 = 2P_1$ le gaz occupera un volume $V_2 = \frac{1}{2}V_1$.

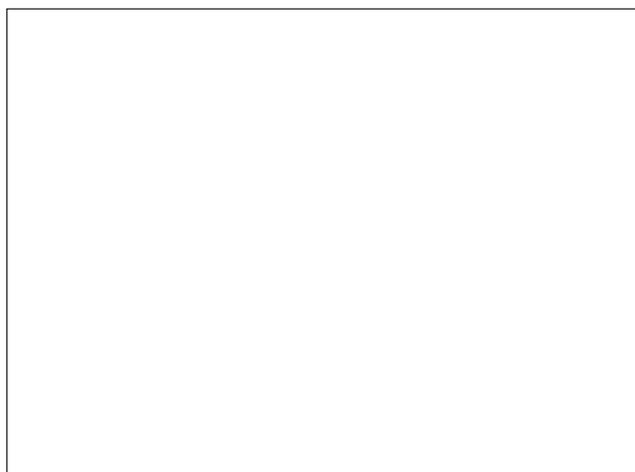


FIGURE 7.1 – Boyle Mariotte : Deux pressions, deux volumes

b) Relation

Mathématiquement, on peut écrire P comme fonction de V . (ou V comme fonction de P .)

$$P = \frac{\text{constante}}{V} \text{ ou } V = \frac{\text{Cste}}{P}$$

Dans les deux cas on voit que la fonction de référence est la fonction inverse ($y = \frac{1}{x}$). Les constantes dépendent de la température et de la quantité de matière.

Si on trace des courbes de pression en fonction de la température, on obtient bien des branches d'hyperboles. À différentes températures, on obtient différentes courbes : des isothermes.

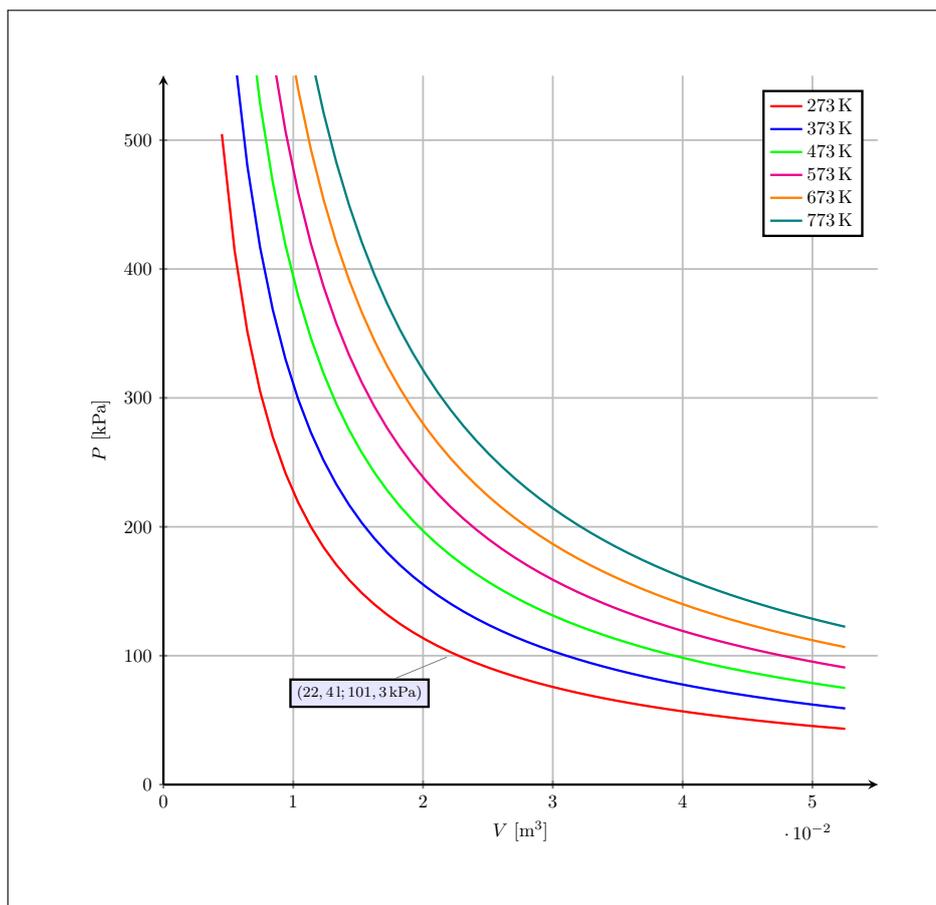


FIGURE 7.2 – Loi de Boyle Mariotte, isothermes Source : [H. Vermeiren](#)

B Loi de Gay-Lussac

Au $XIX^{\text{ème}}$ siècle (1802), la passion des montgolfières, fait découvrir à deux français une nouvelle loi.

Loi 2 (Loi de Gay-Lussac).

A pression constante et quantité de matière constante,

$$\frac{V}{T} = \text{cste}' \quad (7.2)$$

où :

- $V = \text{volume du gaz (m}^3\text{)}$
- $T = \text{température absolue du gaz (K)}$
 $T = t + 273,15$
- avec $t = \text{température en } ^\circ\text{C}$

a) Signification

Cette loi exprime que si l'on chauffe un gaz, son volume augmente en proportion de l'augmentation de température. (cfr. la dilatation des solides et des liquides)

C'est ce principe qui est exploité dans les montgolfières : à pression constante, l'air chauffé occupe un volume plus important qu'une même masse d'air froid. La densité de l'air chauffé sera donc inférieure à celle de l'air extérieur. Selon le principe d'Archimède, la montgolfière va donc subir une poussée vers le haut!

(i) Zéro absolu

Il est aussi intéressant de remarquer qu'au zéro absolu, un gaz devrait occuper un volume nul!

Le zéro absolu est une température inaccessible. On ne peut que s'en approcher asymptotiquement.

Le record établi en 2003 est de $-273,149\,999\,999\,55^{\circ}\text{C}$ ou 450 pK.

b) Mathématiquement

Le volume est directement proportionnel à la température absolue.

C Loi d'Avogadro-Ampère

En 1811, Avogadro affirme qu'à une même température et à une même pression, des volumes égaux de gaz différents vont contenir le même nombre de "particules de gaz".

Loi 3 (Loi d'Avogadro-Ampère).

A pression constante et température constante,

$$\frac{n}{V} = \text{cste}' \quad (7.3)$$

où :

- n = le nombre de moles de gaz (mol)
- V = volume du gaz (m^3)
- avec t = température en $^{\circ}\text{C}$

D Loi de Charles

À la fin du XVIII^{ème} siècle (1787), Charles découvre cette loi :

Loi 4 (Loi de Charles).

A volume constant et quantité de matière constante,

$$\frac{P}{T} = \text{cste} \quad (7.4)$$

où :

- P = pression du gaz (Pa)
- T = température absolue du gaz (K)
 $T = t + 273,15$
- avec t = température en $^{\circ}\text{C}$

E La loi des gaz parfaits

En combinant 1, 2 et le principe d'Avogadro, nous pouvons écrire la loi des gaz parfaits.

Loi 5 (La loi des gaz parfaits).

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (7.5)$$

où :

- p = pression du gaz (Pa)
- V = volume du gaz (m^3)
- n = le nombre de moles de gaz (mol)
- R est la constante des gaz = $8,314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- T = température absolue du gaz (K)
 $T = t + 273 \text{ } ^\circ\text{C}$

Donc, une mole de n'importe quel gaz, pris dans des conditions définies de température et de pression occupe toujours le même volume.

Calculez, en utilisant 5, le volume d'une môle de gaz à 0°C et à une pression de 1 atmosphère.

a) Gaz parfaits ou imparfaits

Ou "La perfection n'est pas de ce monde!"

Le modèle moléculaire du gaz que nous avons adopté pour déduire la loi des gaz parfaits est une approximation qui suppose une série de points :

- La taille des molécules est nulle (ce n'est évidemment pas le cas);
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules (les molécules dipolaires posent problème; même avec les gaz rares il y a interaction);
- le chaos implique l'homogénéité (dans de grands volumes, on peut avoir un gradient de pression).

Pourtant, la loi est valide dans beaucoup de situations et est utilisée (parfois avec des corrections).

F Définition

Définition 25 (Volume molaire gazeux). Ce volume est appelé volume molaire gazeux et est noté V_m . A 0°C et à une pression de 1 atmosphère, le volume molaire gazeux vaut 22,4 l/mol.

Définition 26 (CNTP). Une température de 0°C et une pression de 1 atmosphère seront désormais désignés comme les conditions normales de température et de pression. (CNTP)

G Exemples

- A 0°C et à une pression de 1 atmosphère, 2 mol de Cl_2 occupent un volume de $2 \times 22,4 \text{ l} = 44,8 \text{ l}$.
- Un volume de 22,4l d'oxygène correspond donc à une môle d' O_2 . Sa masse sera de 32g.
- Un volume de 22,4l d'hydrogène correspond donc à une môle d' H_2 . Sa masse sera de 2g.
- Un volume de 22,4l de dioxyde de carbone correspond donc à une môle de CO_2 . Sa masse sera de 44g.

H CNTP et CSTP

Dans les laboratoires, la température est plus proche de 25°C . En utilisant 5, Calculez le volume d'une môle de gaz à cette température.

Définition 27 (Volume molaire gazeux). Une température de 25°C et une pression de 1 atmosphère seront désormais désignés comme les conditions standards de température et de pression. (CSTP)

3 Pressions partielles

A Nature de la pression dans les gaz

Il nous faut ici réfléchir à la nature de la pression dans les gaz.

La pression d'un gaz sur les parois d'un récipient qui le contient peut s'expliquer par les chocs des molécules contre les parois.

B fraction molaire

Lorsqu'un gaz est un mélange de plusieurs autres, on peut calculer la fraction molaire de chaque gaz.

Définition 28 (fraction molaire). La fraction molaire d'un gaz "A" dans un mélange gazeux est le rapport du nombre de moles de "A" sur le nombre total de moles de gaz.

$$X_A = \frac{n_A}{n_{tot}} \quad (7.6)$$

où :

- X_A est la fraction molaire du gaz "A" (sans dim.),
- n_A est le nombre de moles du gaz "A" dans le mélange (mol) ,
- n_{tot} est le nombre total de moles de tous les gaz du mélange (mol) .

C Loi de Dalton

Chaque gaz contribue donc en proportion de sa fraction molaire à la pression du mélange. Cette contribution à la pression est appelée la pression partielle.

Définition 29 (Loi de Dalton).

$$P_A = P_{tot} \cdot X_A \quad (7.7)$$

où :

- P_A est la pression partielle du gaz "A" dans le mélange (Pa) ,
- P_{tot} est la pression totale de tous les gaz du mélange (Pa) ,
- X_A est la fraction molaire du gaz "A" (sans dim.).

Alors la pression d'un mélange est la somme des pressions partielles de chaque gaz.

Loi 6 (Loi de Dalton).

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^n P_i \quad (7.8)$$

où :

- P_{tot} est la pression totale de tous les gaz du mélange (Pa) ,
- P_i est la pression partielle du "i^e" gaz dans le mélange (Pa) ,

D Exercices

1. Calcule la quantité de matière (en mol) correspondant à :
 - (a) 11,2 L d' O_2 (CNTP),
 - (b) 180 L de méthane (CH_4),
2. Calcule le volume occupé en L par les gaz suivants (CNTP) :
 - (a) 15 mol de dioxyde de soufre,
 - (b) 0,01 mol d'ammoniac.

Chapitre 8

Les concentrations

Sommaire

1	Mise en situation	98
A	Les unités	98
2	Les concentrations	98
A	Application	98
B	La concentration massique	98
C	La concentration molaire	98
3	La dilution :	99

1 Mise en situation

A Les unités

Exercice : relever et classer les unités des valeurs ci-dessous :

- prise de sang ,
- étiquette de bouteille
- et extrait d'un catalogue de réactifs chimiques.

Conclusion : il y a différentes façons d'exprimer la quantité de matière présente dans un volume donné de solution, c'est-à-dire la concentration

2 Les concentrations

Dans le liquide physiologique, il y a 9 g de sel par litre de liquide.

Lorsqu'après une opération nous devons être nourris par une solution d'eau sucrée, La quantité de sucre par litre de liquide ne peut être laissée au hasard : le nombre de mole de sucre doit être le même que le nombre de môle de sel dans le liquide physiologique.

Calculez la masse de sucre par litre de solution.

A Application

Le liquide physiologique (pour les lentilles ou les injections) a une composition de 9 mg de $NaCl$ pour 1 ml d'eau.

Calculer le nombre de môle de $NaCl$ dans un litre de liquide physiologique!

- $m_{(NaCl)} = 9g$
- $M_{(NaCl)} = (23 + 35,5)g/mol = 58,5g/mol$
- $n_{(NaCl)} = m/M = 9g/58,5g/mol = 0,15mol$

Mais le $NaCl$ va se dissocier en ions Na^+ et Cl^- . Le sucre lui ne se dissocie pas en ions dans l'eau. Il faut donc doubler le nombre de moles de sucre pour que la solution de sucre soit à la même concentration que la solution aqueuse d'ions Na^+ et Cl^- .

Pour le même nombre de môle de glucose ($C_6H_{12}O_6$), quelle sera la masse de glucose?

- $n_{(C_6H_{12}O_6)} = 0,3mol$
- $M_{(C_6H_{12}O_6)} = (6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16)g/mol = 180g/mol$
- $m_{(C_6H_{12}O_6)} = n \cdot M = 0,3mol \cdot 180g/mol = 54g$

B La concentration massique

Certaines unités font référence à une masse présente dans une certaine dans un certain volume de solution.

En chimie nous utiliserons le g/L

Définition :

concentration massique (γ) = $m(g)/V(L)$

C La concentration molaire

L'autre unité utilisée dans l'exercice fait référence à un nombre de Moles présent dans un certain volume de solution.

En chimie , nous utiliserons la mole/L

Définition :

concentration molaire (C) = n (mol)/V (L)

Exercice :

Il y a 1 mole de $NaOH$ dans un litre de solution Il y a 0,2 mole de HCl dans un litre de solution Il y a 3 moles de KNO_3 dans un litre de solution

a) Molarité

Remarque : Dans la pratique, la concentration molaire est appelée molarité Une solution de 1 mol/L est une solution dite 1 molaire (1M)

Donc sur les flacons, il pourrait être écrit...

Exercice : calculer le nombre de moles dans un volume donné de solution :

100 mL de la solution 1 : 0,1 moles de $NaOH$ 250 mL de la solution 2 : 0,05 moles de HCl 500 mL de la solution 3 : 1,5 moles de KNO_3

Exercice : calculer le nombre de grammes dans un volume donné de solution :

En sachant que la masse molaire de $NaOH$ est 40 g/mol 100 ml de la solution 1 : 4 g de $NaOH$

Exercice : calculer la concentration molaire d'une solution contenant des ions calcium (étiquette d'eau minérale) : 65 mg/L

En sachant que la masse molaire de Ca^{2+} est de 40 g/mol

C = 0,0015 moles/L

3 La dilution :

Diluer consiste à prélever un volume donné d'une solution initiale et à rajouter à ce volume un volume déterminé d'eau pour obtenir une solution finale de concentration plus faible (solution diluée)

Exercice : calculer la concentration molaire finale on dilue 10 fois une solution 1 molaire de $NaOH$ avec de l'eau distillée dans 1 L de la solution de départ il y a 1 mole de $NaOH$ dans 10 L de la solution finale il y a 0,1 mole de $NaOH$

CCL : le nombre de moles reste identique entre la solution de départ et la solution finale CCL 2 : si on dilue 10 fois, en fait on divise la concentration de départ par 10

Exercice : calculer la concentration molaire finale on dilue 20 ml de solution $NaOH$ 1M avec 80 mL d'eau distillée

Dans la solution de départ il y a 1 mole dans un litre donc 0,02 mole pour 20 mL Dans la solution finale il y a 0,02 moles dans 100 mL La concentration finale est de 0,2 moles par litre

Autre approche : on dilue 5 fois la solution, donc on peut diviser la concentration de départ par 5 : $1/5 = 0,2$ M

Exercice : calcul du volume initial de solution à prélever Combien de mL d'une solution de $NaOH$ 0,02 M doit-on prélever pour obtenir 100 mL d'une solution 0,005 M?

Dans la solution initiale il y a 0,02 moles dans 1 L or, nous voulons 0,005 moles/L, il faut donc prélever 25 mL.

Autre approche de la dilution : nous avons conclu après l'exercice 6 que le nombre de moles présentes dans la solution initiale (n_i) est égal à celui de la solution finale (n_f), or nous savons (par la définition) que $n = C V$

donc

$$C_i V_i = C_f V_f$$

Chapitre 9

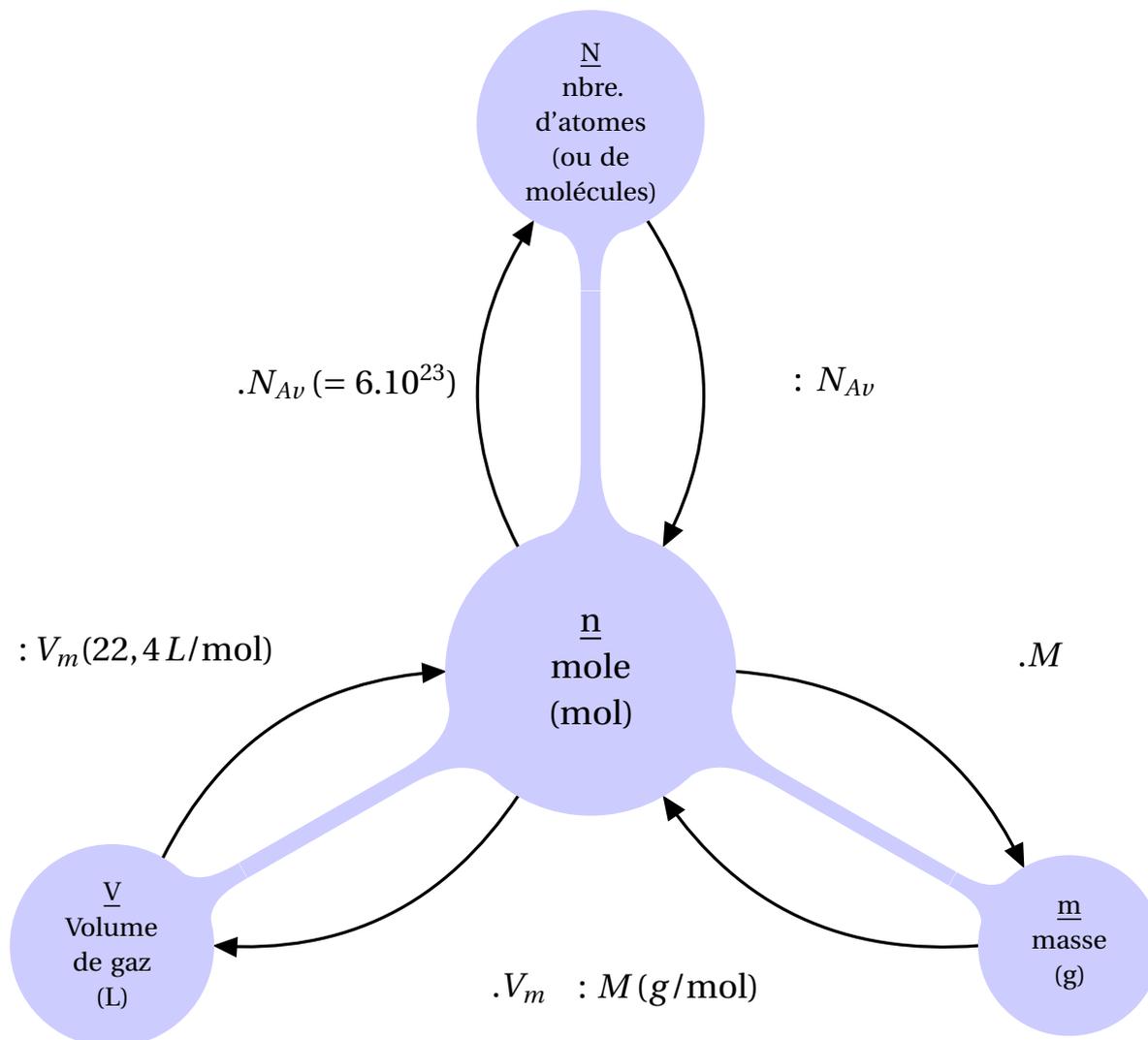
La mole : synthèse

Sommaire

1	schéma complet	102
2	EXERCICES RECAPITULATIFS	102

1 schéma complet

Dès lors, tu es à même de représenter le schéma complet des transformations possibles :



2 EXERCICES RECAPITULATIFS

1. Une puce, utilisée dans un circuit imprimé pour micro-ordinateur, contient 5,68 mg de silicium Si. Combien d'atomes Si sont présents dans cette puce?
2. Combien de molécules d'eau avales-tu lorsque tu bois un verre d'eau de 0,2 L?
3. En 1989, le produit chimique le plus utilisé dans le monde a été le sulfate d'hydrogène. On en a produit, cette année-là, 4.10^{11} mol. Calcule la production correspondante en tonnes.
4. Lors d'une électrolyse de l'eau, on obtient, à CNTP, un dégagement de 125 mL d' O_2 . Quelle quantité de matière (mol) et quelle masse (g) de dioxygène ont-elles été produites?

Chapitre 10

La stœchiométrie

Sommaire

1	Mise en situation	104
A	Analyse d'un article de journal : asphyxie dans une salle de bain	104
2	Comment résoudre les problèmes stœchiométriques?	104
A	introduction	104
B	Méthode	104
C	Données en moles	105
D	Exemple :	105
E	Données en grammes	105
F	Exemple :	105
G	Données en volumes	105
H	Exemple :	106
I	Tout ensemble	106
J	Exemple :	106
K	106

Introduction

La chimie est omniprésente dans la fabrication des objets manufacturés qui vous entourent. Plastiques, médicaments, colorants, engrais, fibres textiles, tous sont des produits de la chimie.

Vous savez qu'une réaction chimique implique la transformation des réactifs en produits.

Chaque jour, les chimistes sont confrontés à des problèmes concrets qu'ils doivent résoudre :

- Quelle est la quantité des réactifs nécessaires à la fabrication de 5 millions de comprimés d'aspirines?
- Quelle quantité de graisse animale faut-il pour fabriquer 200 000 savonnettes?

Les problèmes qui consistent à chercher la quantité de réactifs nécessaires pour obtenir la quantité voulue de produits (ou la quantité de produits issus de la réaction d'une quantité donnée de réactifs) sont appelés les problèmes stoechiométriques.

Nous allons utiliser les notions de moles et de concentration vues précédemment.

1 Mise en situation

A Analyse d'un article de journal : asphyxie dans une salle de bain

2 Comment résoudre les problèmes stoechiométriques ?

A introduction

Voici un exemple de question : Quelle est la masse de $CaCO_3$ présente dans une craie ? Nous avons vu au laboratoire qu'en faisant chauffer la craie, le CO_2 s'échappait et que la différence entre la masse de la craie au départ et la masse de la craie à l'arrivée permettait de calculer la masse de CO_2 et donc de déterminer la masse de $CaCO_3$.

Voici un autre exemple : Combien de moles de dihydrogène et de dioxygène sont produites par électrolyse de 10g d'eau ?

Ou encore : Combien de litres d'air faut-il injecter dans un moteur pour que la combustion de 100g de méthane soit complète ?

Ces problèmes stoechiométriques, nous pourrions les comparer à ceux d'une équipe de montage dans un garage :

Pour fabriquer une voiture, j'ai besoin :

- d'un châssis,
- d'un volant,
- de quatre roues,
- de trois pédales,
- de cinq portières...

La réaction chimique peut alors se comparer à l'assemblage de ma voiture : $4Roues + 3Pedales + 1Volant + 5Portieres + \dots \rightarrow 1Voiture$

Si mon équipe de montage a trois volants, 15 pneus, 20 portières, 8 pédales,... Combien de voitures peuvent-ils fabriquer ?

B Méthode

La lecture molaire de l'équation correctement pondérée est le passage qui permet la résolution des problèmes stoechiométriques.

C Données en moles

1. Écrire l'équation chimique pondérée de la réaction correspondante et sous celle-ci écrire sa lecture molaire.
2. Écrire les données et les inconnues sous la lecture molaire.
3. Déduire à partir des proportions données par la lecture molaire, combien de moles de produits sont obtenues.
4. Exprimer en une phrase la (ou les) réponse(s) trouvée(s).

D Exemple :

1. .
2. .
3. .
4. .

E Données en grammes

1. Écrire l'équation chimique pondérée de la réaction correspondante et sous celle-ci écrire sa lecture molaire.
2. Écrire les données et les inconnues sous la lecture molaire.
3. * Transformer les données exprimées en grammes en données exprimées en moles.
4. Déduire à partir des proportions données par la lecture molaire, combien de moles de produits sont obtenues.
5. * Calculer les masses m_1 et m_2 correspondant aux moles de produits formés.
6. Exprimer en une phrase la (ou les) réponse(s) trouvée(s).

F Exemple :

1. .
2. .
3. .
4. .
5. .
6. .

G Données en volumes

Même procédure qu'au point précédent mais en remplaçant gramme par litre.

H Exemple :

1. .

2. .

3. .

4. .

5. .

6. .

I Tout ensemble**J Exemple :**

1. .

2. .

3. .

4. .

5. .

6. .

K

Troisième partie

Les mécanismes de la réaction chimiques

Chapitre 11

Les solutions aqueuses

Sommaire

1	Introduction	110
2	Solutions, solvants, solutés et solubilité	110
	A Introduction	110
	B Exemples :	110
	C Définitions	110
	D Interprétation	110
	E Solubilité	111
3	Modèle des solutions aqueuses	112
	A Expérience avec le conductimètre	112
	B Modèles de solutions	113
	C Modèle des solutions aqueuses	114
	D Équations de dissociation	114
4	Conclusion	115
5	exercices	115

1 Introduction



L'eau, c'est la vie.

Exemples de solutions aqueuses : sang, sève, médicament, produits de nettoyage,

Si vous êtes mouillé, le risque d'électrocution est beaucoup plus grand.

Mais comment une substance se « dissout-elle » dans l'eau et quels sont les types de solutions aqueuses ? C'est ce que nous étudierons dans ce chapitre.

2 Solutions, solvants, solutés et solubilité

A Introduction

Lors des naufrages de pétroliers, la presse fait écho de marées noires. Peut-être en avez vous été vous même témoin ou victime. Les marées noires sont dues au fait que le pétrole est peu soluble dans l'eau et qu'il est moins dense que celle-ci.

Comment prévoir si une substance est soluble ou pas ?

B Exemples :

$NaCl$, I_2 , C_8H_{18} (essence), HCl , $NaOH$, $C_6H_5 - CH = CH_2 - CH_2$ (Styrene), sucre

Faire un tableau des observations pour chaque substance. Soluble, non soluble, peu soluble ?

C Définitions

Par définition,

- Une **solution** est un mélange homogène formé par un solvant et un soluté.
- Le **soluté** est le corps qui se dissout.
- Le **solvant** est le corps dans lequel un soluté se dissout.

Une **solution aqueuse** est donc un mélange homogène formé par un soluté et où l'eau est le solvant.

Analysons les résultats de l'expérience.

Composés solubles	Composés non solubles
$NaCl$, $NaOH$, HCl	C_8H_{18} , $C_6H_5 - CH = CH_2 - CH_2$, I_2

D Interprétation

La molécule d'eau est polaire.

- Elle a des liaisons covalentes polarisées.
- La résultante des charges des charges partielles positives et la résultante des charges partielles négatives ne coïncident pas.

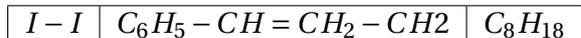
H_2O a 2 pôles. Elle est polarisée.

- Considérons la **structure moléculaire** des composés solubles dans l'eau.



Les liaisons chimiques de ces composés sont soit :

- des liaisons ioniques. Na^+Cl^- et Na^+OH^- sont constitués de charges + et -. Ce sont des **composés ioniques**.
- des liaisons covalentes polarisées : $H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$ (nous verrons plus tard que c'est aussi le cas du sucre.) Comme pour la molécule d'eau, la résultante des charges des charges partielles positives et la résultante des charges partielles négatives ne coïncident pas. Ce sont des **molécules polaires**.
- Considérons maintenant la **structure moléculaire** des composés non solubles dans l'eau.



Les liaisons sont du types covalentes parfaites. Il n'y pas de charges partielles résultantes. Ce sont des **molécules non polaires**.

a) Conclusion

La solubilité dans l'eau de certains composés peut s'expliquer par l'attraction entre charges électriques. Les pôles positifs et négatifs de l'eau peuvent attirer :

- les charges + et - des ions pour le cas des composés ioniques.
- Les pôles + et - des composés covalents polarisés.

Ces ions ou molécules forment avec l'eau une solution aqueuse. Il n'y a quasiment pas d'attraction entre les molécules non polaires et l'eau, elles ne sont quasiment pas solubles.

En conclusion : Qui se ressemble, s'assemble.

Solvant/Soluté	Ionique ou polaire	Non polaire
Polaire	Soluble	NON Soluble

b) Les marées noires

E Solubilité

a) Introduction

Nous savons donc que pour certaine solutions, le fait de rajouter du soluté n'augmente pas la quantité de soluté dans la solution. Celui-ci se dépose dans le fond. L'exemple typique en est le sucre dans votre café!

Pour mesurer ce seuil où il n'y a plus moyen de dissoudre une substance dans une autre, les chimistes emploient les concentrations.

Il y a une concentration au-delà de laquelle il n'y a plus moyen de dissoudre le soluté.

Nous désignerons cette concentration seuil par le terme **solubilité**.

b) Définitions

Le terme solubilité désigne la quantité maximale (en général en gramme ou en mole) de soluté dissoute par unité de volume (en litre) de solution saturée à une température donnée.

La **solubilité molaire s** est le nombre maximum de moles de soluté dissous dans un litre de solution à une température donnée.

$$s = \frac{n}{V} \quad (11.1)$$

où

- **s** est la **solubilité molaire** ($mol.l^{-1}$),
- **n** est le nombre de mole de soluté (mol),
- **V** est le volume de solution (l).

La **solubilité massique s** est le nombre maximum de grammes de soluté dissous dans un litre de solution à une température donnée. Symbole : " s "; unité : " $g \cdot l^{-1}$ "

$$s = \frac{m}{V} \quad (11.2)$$

où

- s est la **solubilité molaire** ($mol \cdot l^{-1}$),
- m est la masse de soluté (g) et
- V est le volume de solution (l).

Une solution est dite **saturée** lorsque la concentration molaire en soluté atteint la valeur de la solubilité molaire. Si on continue à ajouter du soluté, celui ne dissout plus. Si le soluté est solide, il forme un dépôt. On parle alors de **précipité**.

La solubilité à température ordinaire varie fortement :

Composé	Solubilité molaire ($mol \cdot l^{-1}$)	Concentration massique correspondante ($g \cdot l^{-1}$)
$CaCO_3$	$9,5 \cdot 10^{-5}$ 0,01	
NaCl	6,0	350
NaOH	10,5 1 420	
$C_{12}H_{22}O_{11}$	3,9	1334

Comme le tableau ci dessus nous le laisse entendre, la solubilité varie très fort. On fixe donc la convention suivante :

- Les composés sont dits **solubles** si $s > 0,1 mol \cdot l^{-1}$
- Les composés sont dits **peu solubles** si $s < 0,1 mol \cdot l^{-1}$

c) exercices

Calculer les solubilités (en $mol \cdot L^{-1}$ et en $g \cdot L^{-1}$) de :

- $BaSO_4$ si 0,0024g de ce sel sont dissous dans 2 L de solution saturée.
- $PbCl_2$ si 1,2g de ce sel sont dissous dans 250 ml de solution saturée.
- $PbSO_4$ si $1,2 \cdot 10^{-4} mol$ de ce sel sont dissous dans 0,4 L de solution saturée.

3 Modèle des solutions aqueuses

Nous savons désormais qu'il existe des composés solubles, peu solubles ou insolubles dans l'eau. et nous avons quelques critères pour les distinguer.

Comment le soluté se « dissout-il » dans l'eau ?

Nous savons que si nous sommes mouillés, le risque d'électrocution est beaucoup plus grand que si nous sommes secs ! C'est que l'électricité à "quelque chose à voir" avec les solutions aqueuses.

A Expérience avec le conductimètre

Description du conductimètre.

Expérience

Tableau.

Soluté	Conductivité ($\mu S.cm^{-1}$)
Eau distillée	N
Eau "du robinet"	
Eau minérale	
NaCl	
Vinaigre (CH_3COOH)	
HCl	
NaOH	
sucre ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	F
méthanol (CH_3COH)	N
acétone (CH_3COCH_3)	N

a) Electrolytes et Non-électrolytes

Classement des solutés selon que la solution est conductrice ou pas.

Tableau

Solutions conductrices	Solutions non conductrices
Eau de distribution, Eau minérale	eau distillée
Sol. aq. de NaCl, HCl, NaOH, CH_3COOH	Sol. aq. de $C_{12}H_{22}O_{11}$, CH_3COH , CH_3COCH_3

L'étiquette de l'eau minérale nous révèle la présence d'ions dans cette eau. De même l'eau de distribution contient des ions (.a composition peut être obtenue via la compagnie des eaux voir leur site web par exemple :

<http://www.aquawal.be/>

L'eau pure elle ne contient pas d'ion (par définition).

La conductivité des solutions aqueuses est donc liée à la présence d'ions dans ces solutions.

Les corps dont les solutions aqueuses sont **conductrices** d'électricité sont appelés **électrolytes**. (NaCl, HCl, NaOH, CH_3COOH .)

Les corps dont les solutions aqueuses **ne sont pas conductrices** d'électricité sont appelés **non-électrolytes**. ($C_{12}H_{22}O_{11}$, CH_3COH , CH_3COCH_3)

B Modèles de solutions

Étudions donc le type de soluté qui sont solubles dans l'eau.

a) Modèles de solutions d'électrolytes

Nous pouvons observer que parmi les électrolytes, il y a des composés ioniques et des composés covalents. Etudions les séparément.

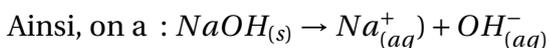
b) Solutions aqueuses d'un composé ionique

Les solutions aqueuses d'un composé ionique sont celles qui sont constituées d'eau et

- d'un sel (par ex. KCl)
- ou d'un hydroxyde (par ex. NaOH).

Remarquons que, selon Arrhenius, les hydroxydes sont des bases.

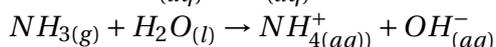
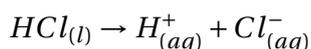
Par définition, une base est une substance contenant un groupement OH libérable, au contact de l'eau, sous forme d'ion OH^- .

**c) Solutions d'un composé covalent**

Les solutions aqueuses d'un composé covalent sont celles qui sont constituées d'eau et

- d'un acide (par ex. HCl)
- ou d'une base non hydroxydée (par ex. NH_3).

Par définition, selon Arrhenius, un acide est une substance susceptible de libérer des ions H^+ en solution dans l'eau.

d) Exemples**C Modèle des solutions aqueuses****a) Modèle des solutions aqueuses d'électrolytes**

Solides ioniques :

Structure du cristal ionique, agitation thermique et attraction électrostatique

Définition : la température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne des molécules.

Composés covalents :

attraction électrostatique et agitation thermique libération sous forme d'ions

b) Modèle des solutions aqueuses de non-électrolytes

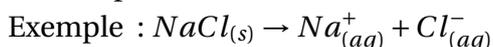
solutions moléculaires

c) Résumé sous forme de tableau

,

D Équations de dissociation

Un composé solide se dissout dans l'eau en libérant les ions dont il est constitué.



Il y a deux cas à considérer selon que la molécule à l'origine du soluté contient ou non un élément de transition.

a) Équations de dissociation sans élément de transition

S'il n'y a pas d'élément de transition :
décomposer la molécule en M + X et pondérer,
noter les charges sur les ions,
vérifier l'électroneutralité.

b) Exercices

:

Établir l'équation de dissociation des molécules suivantes :

1. Na_2SO_4 :
2. $Ca(OH)_2$:
3. $NaHCO_3$:
4. $CaCl_2$:
5. NH_4Br :

c) Avec élément de transition

S'il y a un élément de transition : Appliquer la même méthode et déduire la charge de l'ion de transition en respectant l'électroneutralité.

d) Exercices

Établir l'équation de dissociation des molécules suivantes :

1. $AgNO_3$:
2. $Zn(NO_3)_2$:
3. $Fe_2(SO_4)_3$:

4 Conclusion**5 exercices**

Chapitre 12

Calorimétrie

Sommaire

A	Exemples :	118
1	Définitions (provisoires)	118
2	Conclusion de l'expérience	119
A	Conclusion	119
3	Définitions (définitives)	119
4	Origine de l'énergie thermique impliquée dans les réactions chimiques : <u>Enthalpie</u>	119
A	Conservation de l'énergie	119
B	Réactions exothermiques	119
C	Enthalpie : définition	120
D	Réactions endothermiques	120
E	Unité de H : le joule	121
5	exercices	121
6	Mesure de ΔH lors d'une réaction chimique	121
A	Concentration	121
7	Conclusion	121

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les liens entre les réactions chimiques et l'énergie. Ce faisant, nous allons apprendre à classer les réactions chimiques du point de vue énergétique.

Nous savons que la combustion des hydrocarbures produit de l'énergie.

Nous avons écrit la réaction de combustion des alcanes :



Cette production d'énergie n'est pas aléatoire, nous connaissons quelle quantité d'énergie est produite par un litre d'essence.

Ex. : Une voiture d'une tonne consomme 6 l / 100 km. Estimez le travail nécessaire au déplacement et calculez la quantité d'énergie produite par un litre d'essence.

A Exemples :

Observons deux réactions :

Dans 2 erlenmeyers de 250 mL, disposons dans chacun 100 mL d'eau et un thermomètre. Dissolvons, dans un une dizaine de g de $NaOH$, dans l'autre du KNO_3 en même quantité.

Schéma

.

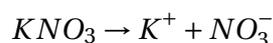
.

.

Les réactions

.

.



Observations

.

.

.

1 Définitions (provisoires)

- Une réaction accompagnée d'une augmentation de la température et qui donc dégage de la chaleur est dite **exothermique**.
- Une réaction accompagnée d'une diminution de la température et qui donc consomme de la chaleur est dite **endothermique**.

2 Conclusion de l'expérience

a) Rappel

La température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne des molécules. Nous parlerons dans la suite d'énergie thermique.

A Conclusion

Dans le cas du NaOH , nous observons une augmentation de la température et donc une augmentation de l'énergie cinétique moyenne des molécules de la solution.

Dans le cas du KNO_3 , nous observons une diminution de la température et donc une diminution de l'énergie cinétique moyenne des molécules de la solution.

3 Définitions (définitives)

- Une réaction exothermique est une réaction qui libère de l'énergie thermique. .
- Une réaction endothermique est une réaction qui absorbe de l'énergie thermique.

4 Origine de l'énergie thermique impliquée dans les réactions chimiques : Enthalpie

A Conservation de l'énergie

Rappel : "Rien ne se crée, rien ne se perd, tout se transforme."

Une autre formulation de ce principe :

"L'énergie d'un système isolé est constante."

Un système isolé étant une zone délimitée de l'espace ne pouvant échanger de l'énergie avec l'extérieur et contenant une quantité fixée de matière.

Il s'agit bien sûr d'une idéalisation mais il est possible de s'en approcher en enfermant nos erlenmeyers dans des boîtes en frigolites ou dans des bouteilles thermos!

Cette chaleur qui apparaît dans un cas et qui disparaît dans l'autre ne peuvent donc ni apparaître de rien ni disparaître simplement. Qu'elle est leur histoire? Quelles aventures connaissent-elles au cœur de la matière?

B Réactions exothermiques

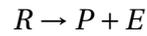
Lors de la dissolution du NaOH , notre système isolé est constitué d'une part du solvant et du récipient, d'autre part du réactif NaOH qui se transforme en $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

Nous mesurons l'augmentation de température dans la solution. En appliquant le principe de conservation de l'énergie, nous pouvons dire que c'est le solvant et le récipient qui reçoivent de l'énergie. Cette énergie ayant pour origine unique la transformation du NaOH en $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

Nous écrirons :



Et comme règle générale :



où :

- R
- P
- E

Schéma

·
·
·
·
·
·
·

C Enthalpie : définition

Si $NaOH$ en se dissociant libère de l'énergie, c'est qu'il possédait cette énergie en interne.

Cette énergie interne nous l'appellerons désormais l'enthalpie.

Notons H_R l'enthalpie du réactif et H_P du (ou des) produit(s).

Alors, dans ce cas :

$$H_R > H_P$$

Définissons la **différence d'enthalpie** comme

$$\Delta H = H_P - H_R$$

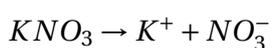
Réactions exothermiques

$$\Delta H < 0$$

Diagramme d'enthalpie

·
·
·
·
·
·
·

D Réactions endothermiques



Alors, dans ce cas :

$$H_R < H_P$$

$$\Delta H > 0$$

Schéma

·
·
·
·
·
·
·

Diagramme d'enthalpie

·
·
·
·
·
·
·

E Unité de H : le joule

Exemples :

5 exercices

6 Mesure de ΔH lors d'une réaction chimique

A Concentration

a) Description de l'effet produit

Modèle :

b) Exemples d'applications à la vie quotidienne

7 Conclusion

Chapitre 13

Les réactions spontanées

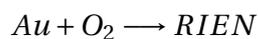
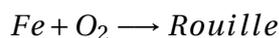
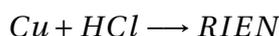
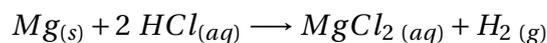
Sommaire

A	Exemples :	124
1	Définition de Réaction spontanée	124
2	Facteurs de spontanéité	124
A	Enthalpie	124
B	Deuxième facteur d'évolution spontanée des réactions chimiques : le désordre ou entropie	125
C	Exemples :	126
D	Conclusion	126
3	Exercices	126

Introduction

Certaines réactions ont lieu, d'autres ne se produisent pas.

A Exemples :



Pourquoi?

1 Définition de Réaction spontanée

Une réaction est spontanée si les réactifs réagissent dès qu'ils sont mis en présence l'un de l'autre.

2 Facteurs de spontanéité

La réponse au "pourquoi" certaines réactions sont spontanées et d'autres pas se trouve dans l'étude de la **thermodynamique**.

a) Thermodynamique

Étymologie : Chaleur et mouvement. Évolution, devenir de l'énergie.

A Enthalpie

Lors de l'étude de la calorimétrie, nous avons abordé la différence d'enthalpie $\Delta H = H_{\text{produits}} - H_{\text{réactifs}}$.

Étudions le tableau suivant.

tableau

Une réaction est spontanée si ΔH est négatif!

L'enthalpie est un premier facteur d'évolution des réactions chimiques.

a) L'enthalpie, une énergie potentielle

Souvenons-nous que l'enthalpie est une "énergie potentielle" chimique.

Dans le cas de l'énergie potentielle de gravitation, si un corps est en hauteur, il a beaucoup d'énergie potentielle. S'il tombe, son énergie potentielle diminue jusqu'à un minimum au point d'impact.

En hauteur cet objet est instable, il atteindra sa stabilité maximale à sa position la plus basse, **là où son énergie potentielle est minimale!**

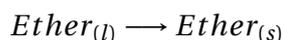
De même, les molécules avec l'enthalpie la plus basse sont plus stables que les molécules avec l'enthalpie la plus haute.

Dans une réaction exothermique, les produits ont une enthalpie plus basse que les réactifs. Ils sont aussi plus stables.

Une réaction chimique exothermique ($\Delta H < 0$) sera une réaction spontanée car elle forme des produits plus stables.

B Deuxième facteur d'évolution spontanée des réactions chimiques : le désordre ou entropie

Nous venons juste d'affirmer que les réactions exothermiques sont des réactions spontanées. Pourtant, nous connaissons des réactions endothermiques qui sont spontanées.



Souvenons nous des états de la matière :

- ☞ Dans un solide ou un liquide, les molécules sont proches les unes des autres.
- ☞ Dans un gaz, les distances entre molécules sont beaucoup plus importantes.

Dans un gaz, le désordre est plus important.

L'apparition d'un gaz comme produit d'une réaction favorise la spontanéité de cette réaction (même si elle est endothermique).

Une réaction endothermique peut être spontanée si elle accompagnée d'une augmentation du désordre.

Le désordre est le deuxième facteur d'évolution spontanée des réactions chimiques.

a) Mesure du désordre, mesure de l'entropie

La grandeur qui mesure le désordre d'un système est appelée **entropie**.

Pour estimer l'entropie, nous comptabiliserons le nombre de moles de gaz n_g . La différence Δn_g entre le nombre de moles de gaz des Produits $n_g(P)$ et de Réactifs $n_g(R)$ sera notre "mesure" de l'évolution de désordre

$$\Delta n_g = n_g(P) - n_g(R)$$

- ☞ $\Delta n_g > 0$: augmentation du désordre
- ☞ $\Delta n_g < 0$: diminution du désordre

C Exemples :**D Conclusion**

Une réaction endothermique sera spontanée si le nombre de moles de gaz des Produits $n_g(P)$ est plus grand que le moles de gaz des Réactifs $n_g(R)$.

Càd. si le désordre moléculaire croît!

$$\Delta n_g > 0$$

3 Exercices

En utilisant les 2 critères d'évolution spontanée des réactions, identifiez les réactions spontanées (justifiez).

Chapitre 14

L'équilibre chimique

Sommaire

1	Introduction	128
	A Exemples :	128
2	Définitions	128
3	Etat d'équilibre	128
	A Aspect dynamique	128
	B Critères d'équilibre chimique	129
4	Prévisibilité et explication	129
	A Conclusion	130
5	Constante d'équilibre K_c	130
6	exercices	130

1 Introduction

Nous savons qu'une réaction peut-être spontanée si son ΔH est négatif ($\Delta H < 0$) ou si elle s'accompagne d'une augmentation du désordre (nombre de m^ôles de gaz) ($\Delta n_g > 0$).

Pourtant, nous connaissons des réactions endothermiques spontanées qui ne sont pas accompagnées d'apparition de gaz. (KNO_3 solide dans l'eau.)

Certaines réactions exothermiques n'ont pas lieu ou connaissent une limite. (sucre dans l'eau)

Résumons cette situation dans un tableau.

	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta n_g > 0$	R. Spont.	?
$\Delta n_g < 0$?	Pas de réaction

Les deux situations extrêmes sont claires (réactions complètes ou impossibles), ce n'est pas le cas pour les cas intermédiaires.

A Exemples :

Combustions

Or et oxygène.

Sucre dans l'eau.

2 Définitions

- ☛ Réaction complète : Une réaction est complète lorsqu'au moins un des réactifs disparaît complètement après la réaction.
- ☛ Réaction incomplète : Une réaction est incomplète lorsqu'aucun des réactifs ne disparaît complètement après la réaction. (mais les réactifs disparaissent partiellement.)
- ☛ Réaction impossible : Une réaction est impossible lorsqu'aucun des réactifs ne réagit.

3 Etat d'équilibre

Dans les solutions saturées, le soluté existe dans les deux états (solide et en solution).

Etat d'équilibre : L'état d'un système sera dit un état d'équilibre lorsqu'il n'y aura aucune transformation dans le système du point de vue macroscopique.

Les réactions incomplètes sont dans un état d'équilibre.

A Aspect dynamique

Si, du point de vue macroscopique, rien ne se passe, du point de vue microscopique, ce n'est pas le cas.

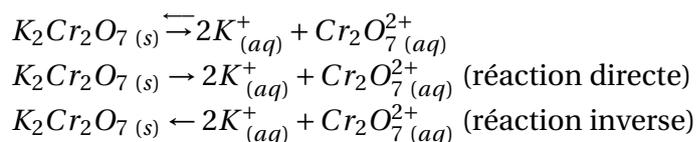
En fait dans les réactions incomplètes, la réaction a lieu simultanément dans les 2 sens.

Ainsi, toujours dans le cas d'une solution saturée, le cristal ne cesse de se "déconstruire" pour que les ions passent en solution. Et simultanément, les ions forment continuellement du cristal.

Schéma

a) Ecriture

Le chromate de potassium forme de beaux cristaux, si nous enfermons un cristal dans une bouteille remplie d'eau, nous pourrions observer, après une phase où l'eau se colore, que le cristal change de forme mais reste de masse constante. Il y a équilibre chimique.



Remarque : Il y a équilibre du point de vue énergétique et du point de vue entropique.

Dans un système chimique à l'état d'équilibre, deux réactions inverses ont lieu simultanément avec une même vitesse.

B Critères d'équilibre chimique

- Il faut que les 2 réactions inverses soient possibles.
- Le système doit être isolé.

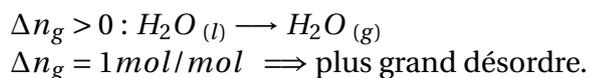
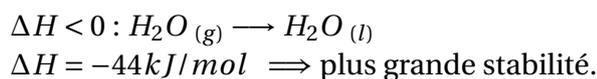
a) Exemples

Réactions	2 réactions possibles	système isolé	Equilibre?
Evaporation éther	V	F	Non Equ.
Sol. saturée NaCl	V	V	Equ.
Combustion de l'essence	V	F	Non Equ.
Eau distillée dans bouteille fermée remplie à ras bord	F	V	Non Equ.
Bouteille fermée d'eau pétillante	V	V	Equ.
Sol aq. NON sat. de $CuSO_4$	F	V	Non Equ.

4 Prévisibilité et explication

Ex. : Bouteille d'eau fermée mais non remplie à ras bord.

Schéma



A Conclusion

Pouvoir prévoir exactement dans tous les cas si une réaction sera complète, incomplète ou impossible dépasse un peu le cadre de ce cours.

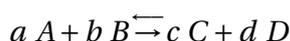
Néanmoins, nous savons que les facteurs enthalpie et entropie jouent un rôle important. Ils aboutissent à des situations d'équilibre que nous savons désormais être dynamiques.

La tendance vers une plus grande stabilité fait concurrence à la tendance vers un plus grand désordre.

5 Constante d'équilibre K_c

Pour tout système à l'équilibre, on peut appliquer la loi suivante :

Soit un système à l'équilibre dont l'écriture est :



La relation reliant les concentrations à l'équilibre est la suivante :

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (14.1)$$

K_c est appelée la constante d'équilibre de la réaction.

La valeur de K_c

- ne dépend pas des concentrations initiales des réactifs,
- dépend de la température du système.

La valeur de K_c permet de prévoir la proportion de produits formés par rapport aux réactifs restants. Plus la valeur de K_c est élevée, plus la réaction est incomplète.

- ☛ Si $K_c \geq 10^3$, la réaction directe est considérée comme quasi-complète.
- ☛ Si $K_c < 10^3$, la réaction est dans un état d'équilibre.

6 exercices

Chapitre 15

La vitesse des réactions

Sommaire

1	Introduction	132
	A Exemples :	132
2	Définitions	132
	A Vitesse moyenne d'une réaction chimique	132
	B Différentes vitesse	132
3	Facteurs cinétiques	132
	A Température	132
	B Catalyse	133
	C Concentration	133
4	Conclusion	133
5	exercices	133

1 Introduction

Nous avons abordé la possibilité ou l'impossibilité d'une réaction ou encore le fait qu'elle soit impossible. Mais nous ne nous sommes pas encore posé de question sur le temps pris par une réaction pour se dérouler.

A Exemples :

La rouille plusieurs jours, mois, voire années
Explosion de la dynamite : une fraction de seconde
Combustion du méthanol
Dissolution du sucre dans le café : quelques secondes à la minute. ...

2 Définitions

A Vitesse moyenne d'une réaction chimique

B Différentes vitesses

a) Réactions rapides

Déf. : Une réaction est rapide si sa durée est inférieure à la seconde. Ex. : Explosion

b) Réactions lentes

Déf. : Une réaction est lente si sa durée est comprise entre une seconde et quelques minutes (une heure max pour fixer les idées) Ex. : Combustion

c) Réactions très lentes

Une réaction est très lente si la durée est de l'ordre de grandeur de l'heure ou du jour. Ex. : La rouille

3 Facteurs cinétiques

Définition : Les facteurs cinétiques sont les facteurs qui peuvent influencer la vitesse d'une réaction.

A Température

a) Description de l'effet produit

Dans de nombreux cas, la vitesse d'une réaction augmente si on augmente la température. La vitesse est souvent doublée par chaque augmentation de 10°C .

b) Exemples d'applications à la vie quotidienne

Le sucre se dissout plus vite dans du café chaud que dans du froid.

Cuisson : friture (180°C), casserole à pression (110°C)

Frigé et congélation : Cfr. exposition "charmantes bestioles"

B Catalyse

Définition : Un catalyseur

- modifie la vitesse de réaction chimique (pour l'accélérer),
- est inchangé en fin de réaction et pour cette raison, n'est pas écrit dans l'équation bilan,
- est souvent spécifique à une réaction ou à une famille de réaction.

a) Description de l'effet produit

Une réaction qui prendrait plusieurs heures voir des années devient très rapide. Le catalyseur est retrouvé inchangé après la réaction.

b) Exemples d'applications à la vie quotidienne

Pot catalytique pour les voitures Catalyse dans l'industrie chimique Les enzymes en biochimie. Faire brûler du sucre (avec de la cendre de cigarette)

C Concentration

Les réactions sont souvent d'autant plus rapides que la concentration des réactifs est élevée.

a) Description de l'effet produit

b) Généralisation

Lors d'une réaction chimique, la vitesse de formation d'un produit augmente d'autant plus que la concentration molaire des réactifs est élevée.

c) Exemples d'applications à la vie quotidienne

Si l'on veut décaper, on va utiliser un acide plus concentré.

4 Conclusion

Les facteurs qui influencent la vitesse de réaction sont :

- la température,
- la présence d'un catalyseur,
- les concentrations initiales des réactifs.

5 exercices

Quatrième partie
Polymères et plastiques

Chapitre 16

La polymérisation

Sommaire

1	Historique et Mise en situation	138
2	Réactions de polymérisation	138
A	Vocabulaire	138
B	Rappel de chimie organique	138
C	Polymérisation par polyaddition : un seul type de monomère	139
D	Polimérisation par polycondensation : deux types de monomères	141

Introduction

Ce sont les réactions de polymérisation qui permettent, à partir de petites molécules organiques, la production de macromolécules comme les plastiques.

1 Historique et Mise en situation

Lire le livre pages 95 à 99.

Faire un résumé.

Pouvoir répondre aux questions suivantes :

1. À partir de quelles substances fabrique t' on les plastiques ?
2. Quel pourcentage de ces substances de base est utilisé pour la fabrication de "plastiques" ?
3. Quelle est la composition "standard" d'un plastique ?
4. Faire un tableau de l'utilisation des plastiques du plus grand au plus petit.
5. Historique. Faire un tableau chronologique reprenant les informations suivantes :
 - (a) Nom et acronyme
 - (b) Date d'invention
 - (c) Corps de base
 - (d) La substance naturelle à laquelle ce plastique se substitue.
 - (e) utilisation

2 Réactions de polymérisation

Différents types de réactions de polymérisation

Nous nous limiterons à deux types de réactions de polymérisation.

A Vocabulaire

Les matières plastiques sont de longues chaînes moléculaires constituées de la répétition d'un motif de base.

Les molécules de base sont appelées les monomères.

La chaîne de monomères constitue le polymère.

Définition 30. Une réaction de *polymérisation* est une réaction au cours de laquelle des monomères identiques ou différents s'associent l'un à l'autre pour former un polymère, molécule géante, appelée parfois macromolécule, de masse moléculaire très élevée.

B Rappel de chimie organique

Les molécules organiques sont toujours constituées de carbone. C'est la tétravalence du carbone qui permet la si grande diversité des molécules organiques.

Rappelons ici quelques grands types de molécules organiques.

a) Hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des molécules constituées uniquement de carbone et d'hydrogène. Leur formule générale est : C_xH_y .

b) Alcanes

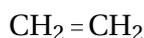
Les alcanes sont des hydrocarbures acycliques (et donc il y a uniquement des ramifications et pas de cycles) et dont toutes les liaisons carbone-carbone sont simples. Leur formule générale est : C_nH_{2n+2} .

Exemples et nomenclature :

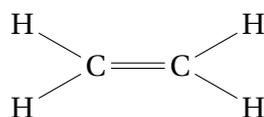
c) Alcènes

Comme les alcanes, les alcènes sont des hydrocarbures. Leur formule générale est : C_nH_{2n} . Ils contiennent donc deux hydrogènes de moins que l'alcane avec le même nombre de carbones. Comme le carbone est de valence quatre, il y a donc dans tout alcène deux carbones liés par une liaison double.

L'alcène le plus simple est l'éthène appelé couramment éthylène. Sa formule brute est :



et sa formule développée :



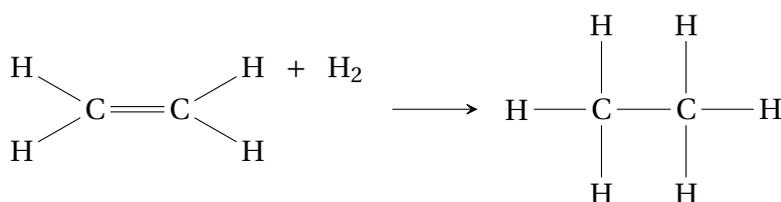
Nous nous limiterons à des alcènes symétriques dans ce cours.

C Polymérisation par polyaddition : un seul type de monomère

Typiquement, les monomères de ce type de réaction sont des alcènes.

a) Réaction d'addition

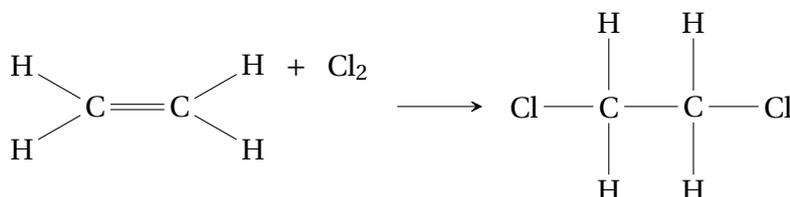
(i) **éthène dihydrogène** Un premier exemple simple de réaction d'addition a lieu lorsque on fait réagir de l'hydrogène H_2 avec un alcène.



L'éthène est devenu de l'éthane.

On a rompu une des liaisons carbone-carbone.

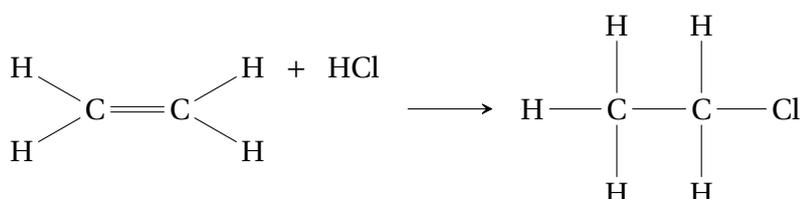
(ii) **éthène dichlore** Un autre exemple simple de réaction d'addition a lieu lorsque on fait réagir du dichlore Cl_2 avec un alcène.



Ici aussi, une des liaisons carbone-carbone a été rompue.

Ce schéma de réaction est valable pour les halogènes. Un atome d'halogène se fixant sur chacun des carbones de l'"ex" double liaison.

(iii) éthène dichlore Un autre exemple simple de réaction d'addition a lieu lorsque on fait réagir du chlorure d'hydrogène HCl avec un alcène.



Ici aussi, une des liaisons carbone-carbone a été rompue.

Remarquons qu'ici, la symétrie entre les carbones des cas précédents est rompue.

b) Principe de la polyaddition

Définition 31. Une polymérisation par réaction d'addition (ou polyaddition) est une réaction où le monomère est une molécule d'alcène $\textcircled{\text{A}}$ et au cours de laquelle un grand nombre de ces monomères $\textcircled{\text{A}}$ se lient les uns aux autres pour former une très longue chaîne dans laquelle n'existent que des liaisons covalentes simples.

c) Schéma de la polyaddition

Désignons par $\textcircled{\text{A}}$ le monomère en question.

Schéma 3.



ou

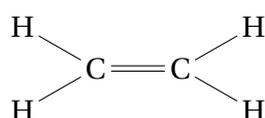
Schéma 4.



d) Exemple des "Mickeyes"

Rappelons que la valence du carbone est 4 et qu'il réalise l'octet en formant quatre liaisons covalentes.

La formule développée de l'éthylène est



Représentons cette molécule par deux "Mickeyes" se tenant les mains.

Les deux poignées de main représentent la double liaison carbone=carbone.

Les pieds des Mickeys sont les hydrogènes.

Les quatre membres des Mickeys correspondent bien aux quatre valences du carbone.

Si une des deux liaisons carbone=carbone se brise, deux bras de valence se libèrent pour former deux liaisons avec deux autres éthylènes dans la même situation.

Les Mickeys vont former une longue chaîne.

e) Schéma de la formation du polyéthylène

Si plutôt que (A) nous choisissons l'éthylène comme monomère, nous obtenons donc le schéma suivant.

Schéma 5.



ou

Schéma 6.



f) Indice de polymérisation

Définition 32. L'indice "n" indiquant le nombre de monomères présent dans le polymère est appelé "*degré de polymérisation*" ou "*indice de polymérisation*".

Dès que "n" dépasse 100 ($n > 100$), nous parlerons de "macromolécule".

Si "n" est de l'ordre de 15 000, la masse molaire du polyéthylène atteint les *400 kg par mole!*

$$n = \frac{400\,000 \text{ g mol}^{-1}}{28 \text{ g mol}^{-1}} = 14286$$

"n" atteint couramment des valeurs de 100 000 voire un million.

g) Aux extrémités du polymère

Les deux liaisons aux extrémités du polymère vont se faire soit avec un hydrogène soit avec un groupement d'atomes (CH₃, OH, ...) présent dans le milieu.

D Polimérisation par polycondensation : deux types de monomères

L'exemple que nous traiterons ici sera celui du nylon.

a) Principe de la polycondensation

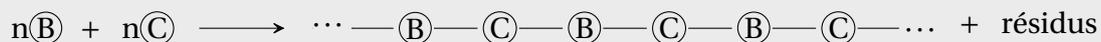
Désignons par (B) et (C) les deux monomères différents en question.

Définition 33. Dans une polymérisation par réaction de condensation, deux monomères différents (B) et (C) se lient un très grand nombre de fois les uns aux autres avec élimination de résidus (en général H₂O ou HCl) pour former un polymère.

Ce type de réaction est appelé *réaction de polycondensation*.

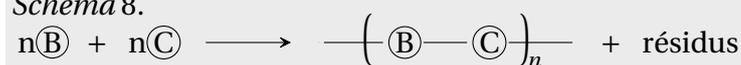
b) Schéma de la polycondensation

Schéma 7.



ou

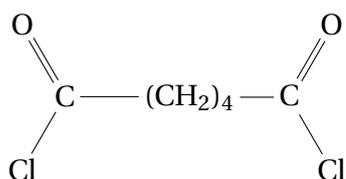
Schéma 8.



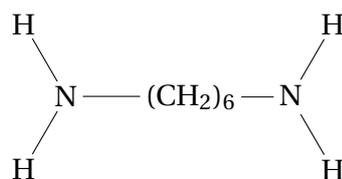
c) Exemple du nylon

L'exemple typique de la polycondensation est la *synthèse du nylon*.

Le *nylon 6,6* est un polyamide obtenu à partir de deux monomères contenant chacun six atomes de carbone :



et



Le chlorure d'acide adipique

L'hexaméthylène diamine

La réaction suit le schéma suivant :



Le nylon 6,6

+ HCl

d) Exemple des acides aminés et des protéines



Acide aminé 1

Acide aminé 2

Peptide

Eau

Chapitre 17

Les plastiques

Sommaire

1	Plastiques obtenu par polyaddition	144
	A Usages	144
2	Plastiques obtenu par polycondensation	145
	A Usages	145
3	Propriétés intéressantes des matières plastiques	146
4	Inconvénients des matières plastiques	146
5	Gestion des déchets plastiques	146

Introduction

Nous appliquerons ici les principes de la polymérisation vus au chapitre précédent pour des cas particuliers.

1 Plastiques obtenu par polyaddition

PE, PP, PVC, PS, PTFE

Écrire les équations bilans

A Usages

a) utilisations du polyéthylène PE

Parmi lesquels il faut distinguer :

- les polyéthylènes de basse densité qui sont souples ¹ :
 - couverture de piscine,
 - feuilles pour serres,
 - films d'emballage,
 - sacs à glaçons,
 - sacs poubelles,
 - flacons souples,
 -
- les polyéthylènes de haute densité qui sont rigides :
 - flacons rigides,
 - poubelles,
 - tuyaux,
 - jerricans,
 - seaux,
 - casiers de manutentions,
 - réservoirs à essence,
 - sachets cuiseurs pour riz et pâtes,
 - ...

b) utilisations du polypropylène PP

- récipients pour margarine,
- meubles de jardin,
- emballages pour gâteaux,
- fibres de tapis de sol,
- classeurs,
- valises,
- boîtes de stockage,
- conduits d'aération,
- pare-chocs,
- récipients pour micro-ondes,
- ...

1. La matière plastique la plus utilisée au monde.

c) utilisations du polychlorure de vinyle PVC

- Cartes de crédits,
- châssis et portes,
- tuyaux,
- ustensiles de ménage,
- jouets,
- gouttières,
- clôtures,
- ...

d) utilisations du polystyrène PS

- gobelets,
- boîtiers de radio,
- pare-douche,
- isolation thermique et acoustique (polystyrène expansé PSE),
- tableaux de bord de voitures,
- ...

2 Plastiques obtenu par polycondensation

Écrire les équations bilans

A Usages

a) utilisations du nylon 6,6

- bas et textiles,
- roues dentées, vis, écrous, roulements,
- fils de pêche, cordes,
- chaussures et fixations de skis,
- ...

b) utilisations des polyamides

Le nylon est un polyamide parmi d'autres

- kevlar,
- ...

c) utilisations des polyuréthanes

- mousses d'isolation,
- vernis,
- gels,
- semelles,
- ...

d) utilisations des polyesters PET

- textiles,
- bouteilles,

- ...

e) utilisations des polymères obtenus par polycondensation

- polycarbonates : coques smartphones, bouteilles, CDs, DVDs, cockpits,
- polysulfide,
- polyéthers,
- ...

3 Propriétés intéressantes des matières plastiques

- légèreté,
- coût énergétique peu élevé,
- assurent une bonne isolation ;
- ne rouillent pas ;
- résistance à la rupture (se brisent difficilement) ;
- colorés dans la masse : pas de peinture nécessaire ;
- peut être mouler ;
- résistance aux acides, bases et certains solvants ;
- ...

4 Inconvénients des matières plastiques

- non-biodégradables,
- dépendance au pétrole,
- pollution visible (mers et océans),
- pollution invisible (ex. :biphénol),
- gaspillage,
- ...

5 Gestion des déchets plastiques

Cinquième partie

Acides et bases

Chapitre 18

Mesure de l'acidité : le PH

Sommaire

1	Introduction	150
	A Exemples :	150
	B Vocabulaire et vue générale	150
2	Acidité d'une solution	150
	A Définitions	150
	B Schéma de la dissociation d'un acide dans l'eau	150
	C Acidité	151
3	Produit ionique de l'eau	151
	A Autoprotolyse de l'eau	151
4	Concentrations des ions "H_3O^+" et "OH^-"	152
	A Concentrations des ions " H_3O^+ " et " OH^- " dans l'eau pure	152
	B Concentrations des ions " H_3O^+ " et " OH^- " en solution aqueuse	153
	C Généralisation	155
5	mesure objective du caractère acide ou basique : le pH	155
	A Échelle d'acidité	155
	B Échelle pH	155
	C Mesure du pH	156

1 Introduction

A Exemples :

Pour diminuer l'acidité des lacs pollués par les pluies acides, on "parachute" certains minéraux (par ex. : de la craie) dans ces lacs. Pour diminuer les aigreurs d'estomac, on peut avaler du "Maalox". Ces substances destinées à neutraliser l'acidité ne sont pas choisies au hasard.

(Lire les quatre documents du livre : ch. 8, p. 112 à 114)

B Vocabulaire et vue générale

Nous avons déjà étudié les **réactions de dissociation** dans le cas des solutions aqueuses.

Les réactions entre un acide et une base seront appelées des **réactions de neutralisation**.

Nous étudierons ces nouvelles classes de réactions à la lumière des classifications vues précédemment.

Toutes ces réactions ont des applications dans la vie de tous les jours que nous étudierons également.

2 Acidité d'une solution

Nous savons que certaines substances sont des acides et d'autres des bases. Nous allons approfondir notre compréhension de ces corps au vu de leur comportement dans l'eau.

A Définitions

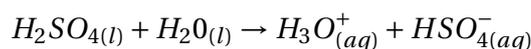
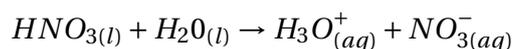
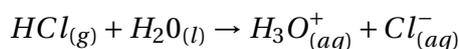
Définition d'un acide : corps susceptible en solution dans l'eau de libérer des ions H_3O^+

Définition d'une base : corps susceptible en solution dans l'eau de libérer des ions OH^-

a) Acide : une définition

Définition d'un acide : corps susceptible en solution dans l'eau de libérer des ions H_3O^+

b) Exemples de réactions de dissociation



B Schéma de la dissociation d'un acide dans l'eau

Si nous représentons les acides par "HA", nous pouvons écrire le schéma de la dissociation d'un acide dans l'eau comme suit :



Quel que soit l'acide, il y a libération d'ions H_3O^+ .

C Acidité

Une substance peut être plus ou moins acide. Un vinaigre est clairement moins corrosif que l'acide d'une batterie d'auto. Pourtant nous savons qu'il s'agit d'acides dans les deux cas.

Définition 34. L'acidité d'une solution aqueuse sera mesurée par sa concentration molaire en ions H_3O^+ . (molL^{-1})

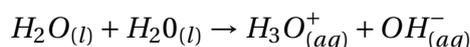
3 Produit ionique de l'eau

En pratique la mesure du degré d'acidité présente quelques surprises.

A Autoprotolyse de l'eau

Dans l'eau pure à l'état liquide, les molécules sont en mouvement constant. L'agitation thermique amène l'arrachement de quelques " H^+ " (des protons donc!). Ces protons vont être capturés par d'autres molécules d'eau.

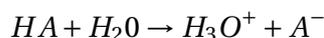
Ceci se traduit par l'équation suivante :



Cette réaction est connue comme l'autoprotolyse de l'eau . (étymologie)

a) L'eau comme acide

L'eau se comporte ici comme un acide!



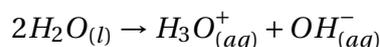
Le "A" de la réaction étant remplacé par un "OH".

b) Conductivité électrique de l'eau pure

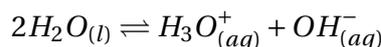
Pour rappel l'eau pure n'est quasiment pas conductrice d'électricité. L'état d'équilibre de la réaction doit donc se caractériser par de très faibles concentrations en ions " H_3O^+ " et " OH^- ".

c) Constante d'autoprotolyse de l'eau

La réaction



est une réaction incomplète. Nous devrions plutôt l'écrire :



Nous pouvons donc calculer sa constante d'équilibre

La constante d'équilibre de la réaction :

$$K_c = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2}$$

est appelée la constante d'autoprotolyse de l'eau :

La concentration de l'eau à l'équilibre $[H_2O]$ est quasiment identique à la concentration à l'état initial. En effet très peu de molécules d'eau se décomposent. Et donc :

$$K_c = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{C_{H_2O}^2}$$

Le nombre de moles d'eau dans un litre est le nombre de moles d'eau dans un kilogramme :

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1000g}{18g\text{mol}^{-1}} = 55,5\text{mol}$$

$$C_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{55,5\text{mol}}{1L} = 55,5\text{molL}^{-1}$$

Et donc :

$$K_c = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{55^2}$$

$$K_c \cdot 55^2 = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

Puisque " K_c " est une constante, " $K_c \cdot 55^2$ " est aussi constant.

En conséquence " $[H_3O^+] \cdot [OH^-]$ " doit aussi être constant!

Ce produit est appelé le *produit ionique de l'eau*

Définition 35. Le *produit ionique de l'eau* :

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

À 25 °C :

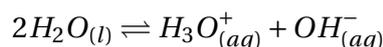
Définition 36.

$$K_w = 10^{-14} (25^\circ\text{C})$$

4 Concentrations des ions " H_3O^+ " et " OH^- "

A Concentrations des ions " H_3O^+ " et " OH^- " dans l'eau pure

L'équation



nous informe que, dans l'eau pure, que le nombre d'ions " H_3O^+ " et d'ions " OH^- " sont identiques.

Donc, les concentration en ions " H_3O^+ " et en ions " OH^- " sont aussi identiques.

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

La constante ionique de l'eau K_w devient alors :

$$K_w = [H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14}$$

Les concentration en ions " H_3O^+ " et en ions " OH^- " sont donc :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{molL}^{-1}$$

Définition 37.

Dans l'eau pure à 25°C, les concentrations en ions " H_3O^+ " et en ions " OH^- " sont égales. Elles valent

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{mol/L} (25^\circ\text{C})$$

L'eau pure est dite *neutre*.

B Concentrations des ions " H_3O^+ " et " OH^- " en solution aqueuse

Dans toute solution aqueuse, quel que soit le soluté en jeu, il y aura des ions " H_3O^+ " et des ions " OH^- ".

Dans toute solution aqueuse, à 25°C, la valeur du produit ionique de l'eau vaudra toujours 10^{-14} .

Définition 38.

Pour toute solution aqueuse,

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} (25^\circ C)$$

a) Solution neutre

La présence d'un soluté dans une solution aqueuse peut, rappelons-le, être due soit à une dissolution soit à une dissociation.

Si, dans la solution aqueuse en question, la concentration en ions " H_3O^+ " reste égale à celle des ions " OH^- ", alors la solution est dite *neutre*.

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} (25^\circ C)$$

Par exemple, des solutions aqueuses dont le soluté est le saccharose ou encore des solutions où le soluté est le sel de cuisine (NaCl) seront toutes deux des solutions neutre du point de vue de l'acidité.

Définition 39.

Une solution aqueuse est dite *neutre* si, à (25°C) :

$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

et

$$[OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

ou encore si :

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

b) Solution acide

Nous avons vu que si l'acide HA est ajouté à de l'eau pure, l'acide et l'eau réagissent pour former des ions H_3O^+ selon l'équation suivante :



Il y a donc un supplément d'ions H_3O^+ issus de l'ionisation de l'acide. Ces ions H_3O^+ viennent s'ajouter aux ions H_3O^+ déjà présents dans l'eau pure.

En conséquence, la concentration en ions H_3O^+ augmente dans la solution et devient supérieure à 10^{-7} mol/L .

Mais, nous savons que $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ à 25°C. La concentration en ions OH^- devient donc inférieure à 10^{-7} mol/L .

Définition 40.

Une solution aqueuse est dite *acide* si, à (25°C) :

$$[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$$

et

$$[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol/L}$$

ou encore si :

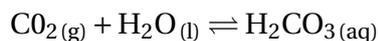
$$[H_3O^+] > [OH^-]$$

Plus $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$ plus la solution est *acide*.

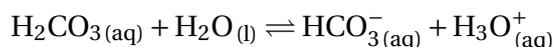
(i) Un exemple : l'eau de pluie Si l'eau distillée est neutre, l'eau de pluie est légèrement acide.

Il n'y a pas d'acide dans l'air mais des oxydes non-métalliques sous forme gazeuse. Le dioxyde de carbone (CO₂) ou gaz carbonique étant le plus abondant.

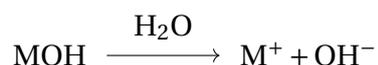
Le gaz carbonique va réagir avec l'eau pour former de l'acide carbonique : l'acide des boissons gazeuses.



L'acide H₂CO₃ et l'eau vont réagir partiellement pour produire des ions H₃O⁺ augmentant ainsi l'acidité de la solution.

**c) Solution basique**

Si un hydroxyde MOH est ajouté à de l'eau pure, la dissociation de l'hydroxyde provoque la libération d'ions OH⁻ dans la solution.



Les ions OH⁻ résultants de la dissociation vont s'ajouter à ceux présent dans l'eau pure.

Il y a donc un supplément d'ions H₃O⁺ issus de l'ionisation de l'acide. Ces ions H₃O⁺ viennent s'ajouter aux ions H₃O⁺ déjà présents dans l'eau pure.

En conséquence, la concentration en ions OH⁻ augmente dans la solution et devient supérieure à 10⁻⁷ mol/L.

Mais, nous savons que $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ à 25°C. La concentration en ions H₃O⁺ devient donc inférieure à 10⁻⁷ mol/L.

Définition 41.

Une solution aqueuse est dite *basique* si, à (25°C) :

$$[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol/L}$$

et

$$[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol/L}$$

ou encore si :

$$[H_3O^+] < [OH^-]$$

Plus $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol/L}$ plus la solution est *basique*.

C Généralisation

Définition 42.

C'est la concentration en ions H_3O^+ qui indique l'acidité ou la basicité d'une solution aqueuse.

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$: la solution est neutre ;
- $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$: la solution est acide ;
- $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/L}$: la solution est basique.

5 mesure objective du caractère acide ou basique : le pH

Une substance peut être plus ou moins acide (ou basique). Un vinaigre est clairement moins corrosif que l'acide d'une batterie d'auto. Pourtant nous savons qu'il s'agit d'acides dans les deux cas.

A Échelle d'acidité

Au vu du point précédent, la concentration en ions H_3O^+ va fournir une mesure objective du "degré d'acidité" d'une solution.

SCHEMA

Cette échelle est peu pratique. On doit comparer des concentrations variant de 10^{-14} à 1.

Ceci peut se schématiser via le graphique suivant.

Outre la variation brutale, il faut comparer des grandeurs dont la variation est comparable à celles qui vont de la taille d'un atome (10^{-10} m) à la hauteur de l'Everest (10^4 m).

B Échelle pH

Les chimistes pour déterminer objectivement le caractère acide (ou basique) d'une substance utilise une grandeur appelée le pH.

Le chimiste danois Søren Sørensen travaillait pour une célèbre brasserie danoise. Il étudiait la fermentation des levures de la bière en fonction de l'acidité du brassin.

Il a eu l'idée de n'indiquer en abscisses de ses graphiques que les *puissances de 10 changées de signe*. Il a inventé ainsi une échelle appelée l'*échelle pH*¹.

Définition 43.

Le *pH* d'une solution aqueuse est le cologarithme (l'opposé du logarithme) décimal de la valeur, en mol/L de la concentration en ions H_3O^+ dans la solution.

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

ou encore

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ mol/L}$	pH
10^{-1}	1
10^{-5}	5
10^{-7}	7
10^{-10}	10
10^{-n}	n

1. Pondus Hydrogenii (« poids de l'hydrogène ») puis potenz ("potentiel" en allemand)

a) Comparaison pH et $[H_3O^+]$

- Le pH n'a pas d'unité.
- Plus le pH est petit, plus $[H_3O^+]$ est grand et plus la solution est dite acide.
- Et inversement!

Exemples :

- solution neutre :

$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow pH = -\log 10^{-7} = 7$$

- solution acide :

$$[H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow pH = -\log 10^{-3} = 3$$

- solution basique :

$$[H_3O^+] = 10^{-10} \text{ mol/L} \Rightarrow pH = -\log 10^{-10} = 10$$

b) Variation du pH

L'échelle pH varie de 0 ($[H_3O^+] = 10^{-0} \text{ mol/L}$) à 14 ($[H_3O^+] = 10^{-14} \text{ mol/L}$) :
SCHEMA

c) log et pH

Attention, un pH qui augmente de 2 unités signifie la concentration en ions H_3O^+ doit être divisée par 100 (10^2).

d) Exemples

voir livre p 119

C Mesure du pH

Les chimistes ont recours à différentes méthodes pour mesurer le pH.

a) Indicateurs colorés

Pour déterminer les caractères acides ou basiques, les chimistes (mais aussi les ingénieurs des eaux et forêts, les biologistes, les agronomes, les amateurs d'aquariums, ...) utilisent des indicateurs colorés.

Définition : Les indicateurs colorés sont des substances qui changent de couleur selon la concentration en ions H_3O^+ . En deçà d'une certaine concentration en ions H_3O^+ , ils ont une couleur et ils prendront une autre couleur si la solution contient une concentration supérieure en ions H_3O^+ .

b) Papier pH

Il s'agit d'un papier imbibé d'indicateurs colorés et séché. Lorsqu'on le trempe dans une solution, il change de couleur. Une palette de couleur imprimée sur la boîte permet de comparer la couleur du papier à celle de la palette.

c) Le pHmètre

Une sonde électrique est plongée dans une solution. Le voltage au borne de la sonde est converti en échelle pH qui s'affiche directement sur un écran.

Chapitre 19

Réactions Acide - Base

Sommaire

1	Mise en situation	160
A	Le jus chou rouge	160
B	Réaction ammoniacque vinaigre	160
C	Acides et matériaux calcaires	160
2	Acide et base selon Brönsted et Lowry	160
A	Acide : définition	160
B	Base : définition	161
C	Couple acide-base conjugué	161
3	Réaction acide-base selon Brönsted et Lowry	162
A	Etapas	163
B	Conventions et définitions diverses	164

1 Mise en situation

La connaissance du pH d'une solution nous permet de déterminer si une solution est acide, neutre ou basique.

Comment modifier l'acidité d'une solution de pH connu? Par exemple, si l'eau d'un aquarium devient trop acide, les poissons deviennent malades. Comment contrer l'effet des pluies acides qui perturbent les écosystèmes des lacs scandinaves.

A Le jus chou rouge

a) Préparation

b) Couleur du jus chou rouge en fonction du pH

voir photo

B Réaction ammoniacque vinaigre

Suivre le protocole suivant :

1. Préparer un tube à essai rempli à moitié de jus de chou rouge;
2. à l'aide d'un compte-goutte y ajouter 10 gouttes de vinaigre;
3. ajouter goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à obtenir un changement de coloration;
4. noter la couleur finale.

C Acides et matériaux calcaires

Plonger dans des berlins contenant du vinaigre :

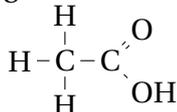
1. un œuf de poule,
2. une coquille d'escargot,
3. une coquille de moule,
4. une résistance électrique couverte de calcaire,
5. des pierres calcaires,
6. ...

2 Acide et base selon Brönsted et Lowry

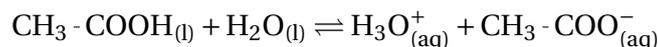
Nous savons que les substances mises en solution dans l'eau peuvent donner aux solutions ainsi obtenues un caractère acide, neutre ou basique. Les teintes obtenues dans les différentes solutions à base de jus de chou rouge selon que nous y ajoutons du vinaigre ou de l'ammoniaque ou d'autres substances illustrent ceci.

A Acide : définition

L'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-COOH}$ est appelé communément l'acide acétique. C'est l'acide du vinaigre.



En solution dans l'eau, la réaction partielle de l'eau et de l'acide acétique donnent lieu à l'apparition d'ions hydronium et d'ions acétates selon l'équation bilan suivante :



L'acide acétique a la capacité de céder à l'eau un proton H^+ ceci aboutissant à la formation d'un ion hydronium $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$. Il ne se distingue donc pas des autres acides.

Sur base de ce mécanisme *Brönsted* et *Lowry* ont, en 1923, proposé une définition générale des acides :

Définition 44. Un *acide* est une espèce chimique capable de donner un proton H^+ .

Un acide, donneur de proton, est symbolisé par *HA*.

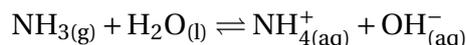
Il peut être :

- une molécule (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 ...),
- un ion (NH_4^+ , H_3O^+ ...)

B Base : définition

Aux conditions normales, l'ammoniac NH_3 se présente sous forme d'un gaz soluble dans l'eau.

En contact avec l'eau, l'ammoniac réagit partiellement selon l'équation-bilan :



Nous savons que le produit ionique de l'eau K_W est constant. L'apparition d'ions OH^- dans la solution aqueuse signifie donc que la solution d'ammoniaque est basique.

L'ammoniac a donc la capacité de capturer un proton H^+ . Ce proton ayant pour origine l'eau.

Les substances ayant cette capacité de capturer un proton H^+ ayant pour origine l'eau ont été classées par les chimistes comme étant des bases.

Ici aussi, Brönsted et Lowry ont défini une base :

Définition 45. Une *base* est une espèce chimique capable de capturer (ou d'accepter) un proton H^+ .

Une base, accepteur de proton, est symbolisé par *B*.

Il va s'agir :

- soit d'une molécule (NH_3 , amine comme $\text{CH}_3\text{-NH}_2$...),
- soit d'un ion négatif (F^- , OH^- , CO_3^{2-} ...)

C Couple acide-base conjugué

a) Base conjuguée

L'équation bilan représentant de manière générale la libération d'un proton H^+ par un acide peut s'écrire :



Remarquons de suite que l'espèce chimique A^- est une base puisque, comme l'équation est réversible elle pourrait aussi s'écrire :



A^- étant alors clairement un accepteur de proton et donc une base.

Définition 46. L'entité A^- formée suite à la perte d'un proton H^+ par l'acide, est *la base conjuguée de l'acide HA* .

HA et A^- forment *un couple acide - base conjuguée*. Ce couple s'écrit HA/A^- . L'acide est toujours noté en premier lieu.

Exemple 8.



Acide acétique
acide

ion acétate
base conjuguée

L'acide acétique et l'ion acétate forment le couple acide-base $CH_3 - C - OH / CH_3 - C - O^-$.

b) Acide conjugué

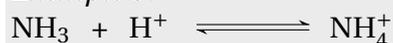
Par analogie, l'équation bilan traduisant de manière générale la capture d'un proton H^+ par une base B sera :



Définition 47. L'entité HB^+ formée suite à la capture d'un proton H^+ par la base, est *l'acide conjugué de la base B* .

HB^+ et B forment *un couple acide - base conjuguée*. Ce couple s'écrit HB^+ / B . Comme annoncé, l'acide est noté en premier lieu.

Exemple 9.



Ammoniac
base

ion ammonium
acide conjugué

L'ion ammonium et l'ammoniac forment le couple acide-base NH_4^+ / NH_3 .

Définition 48. Un couple *acide-base* est un ensemble formé par un acide et sa base conjuguée.

3 Réaction acide-base selon Brönsted et Lowry

La libération d'un proton H^+ sous forme d'ion isolé n'a jamais été observée en solution aqueuse. Brönsted et Lowry ont émis l'hypothèse que cet ion, une fois libéré par un acide, est immédiatement capturé par une autre espèce chimique jouant le rôle de base :

le proton H^+ est transféré de l'acide vers la base.

Définition 49. Selon Brönsted et Lowry, une *réaction acide-base* consiste en un transfert d'un proton H^+ de l'acide d'un couple acide/base vers la base d'un autre couple acide/base.

A Etapes

Représentons ceci en général :

Si HA est l'acide de départ (acide 1) et B la base (base 2) mise en présence de l'acide. Il nous faudra deux étapes pour représenter le *transfert de proton*.

a) Etape 1

L'acide HA (acide 1) libère son proton et donne naissance à la base A^- (base 1) qui est la base conjuguée de l'acide HA :



acide 1

base 1

b) Etape 2

De même, la base B (base 2) capture le proton H^+ libéré et forme l'acide HB^+ (acide 2) qui est l'acide conjugué de la base B :

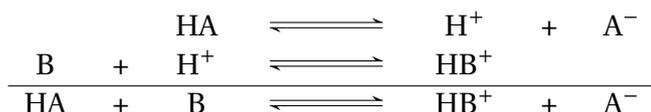


base 2

acide 2

c) Synthèse

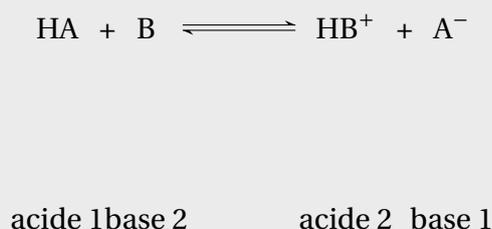
L'équation bilan d'une réaction acide-base sera la somme des deux équations précédentes :



Constatons qu'à partir de d' un acide (acide 1) et d'une base (base 2), on obtient une nouvelle base (base 1) et un nouvel acide (acide 2), ces deux derniers étant les conjugués des deux premiers.

Résumons ceci par un schéma :

Schéma 9.



Au couple 1 est associé une *perte de proton* H^+ .

Au couple 2 est associé une *capture de proton* H^+ .

B Conventions et définitions diverses

- a) **Couples 1 et 2**
- b) **Ampholyte**
- c) **Applications**

Sixième partie
Oxydo-réduction

Chapitre 20

Réactions d'oxydo-réduction

Sommaire

1	Mise en situation	168
A	Dans le passé	168
B	De nos jours	168
C	Expériences	169
2	Définitions	169
A	Réaction d'oxydation	169
B	Réaction de réduction	170
C	Oxydant	170
D	Réducteur	171
E	Réaction rédox	171
3	Écriture des réactions rédox	171
A	Équations ioniques de réactions redox : métal et ion métallique	171
B	Équations ioniques de réactions rédox en milieu acide	172

1 Mise en situation

Nous allons faire des analogies avec les réactions acide-base pour étudier un nouveau type de réactions : les réactions d'oxydoréductions.

Nous étudierons des réactions d'oxydation, des réactions de réduction et les réactions d'oxydoréductions seront des couples formés par les précédentes.

A Dans le passé

a) Oxydation

Auparavant, le mot "oxydation" désignait exclusivement des réactions où l'oxygène se fixait sur des corps purs (simple ou composés) : il les oxydait.

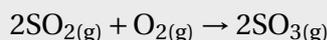
Exemple 10. Le ternissement du cuivre à l'air :



Exemple 11. La formation de la rouille à l'air :



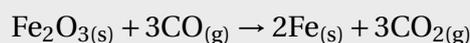
Exemple 12. Le dioxyde de soufre se transforme en trioxyde de soufre :



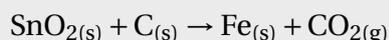
b) Réduction

La réduction, quant à elle, désignait des réactions où l'oxygène était retiré de corps composés.

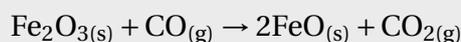
Exemple 13. L'extraction du fer depuis son minerai dans les haut-fourneaux :



Exemple 14. L'extraction de l'étain :



Exemple 15. L'émaillage des céramiques et poteries ou glaçure :



B De nos jours

Les définitions de réduction et d'oxydation sont, de nos jours, plus générales.

L'intervention de l'oxygène n'est plus le critère de définition. Ainsi les réactions suivantes sont définies comme des réactions d'oxydoréduction au sens moderne :

- les réactions de certains métaux avec l'acide chlorhydrique;
- la génération d'électricité dans les piles et batteries;
- le "plaquage" d'or sur des bijoux;
- l'électrolyse de l'eau;
- ...

Nous allons déterminer un modèle moderne pour les réactions d'oxydation, de réduction et d'oxydoréduction.

C Expériences

Nous allons réaliser des expériences entre du fer Fe et des ions cuivre Cu^{2+} , ainsi qu'entre du cuivre Cu et des ions argent Ag^+ .

a) Réaction du fer avec le chlorure de cuivre

Laisser réagir quelques minutes de grands clous de fer dans un berlin contenant une solution de $CuCl_2$ 0,1 M.

b) Réaction du cuivre avec le nitrate d'argent

Laisser réagir quelques minutes un fil de cuivre dans un berlin contenant une solution de $AgNO_3$ 0,1 M.

2 Définitions

A Réaction d'oxydation

a) ions fer dans la première expérience

Dans la première expérience, la solution qui était bleue au départ est devenue verdâtre.

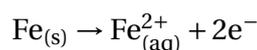
Si on fait réagir quelques gouttes de la solution verte dans un tube à essai contenant 5 mL d'une solution de $NaOH$ 0,1 M, on voit apparaître un solide verdâtre.

Si on fait réagir quelques gouttes de la solution de $FeCl_2$ 0,1 M dans un tube à essai contenant 5 mL d'une solution de $NaOH$ 0,1 M, on voit apparaître un même solide verdâtre.

Nous pouvons donc conclure que la coloration verte est due à la présence d'ions fer $Fe_{(aq)}^{2+}$.

Les atomes de fer ont donc été transformés en ions fer $Fe_{(aq)}^{2+}$. Ceci ne peut s'expliquer que par la perte de 2 électrons e^- par atome de fer.

Ce qui se traduit par l'équation suivante :



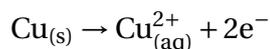
b) ions cuivre dans la deuxième expérience

Dans la deuxième expérience, la solution qui était incolore est devenue bleue.

Cette coloration bleue est typique de la présence d'ions cuivre $Cu_{(aq)}^{2+}$ et peut s'observer dans les solutions de sels de cuivre(II) : $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$.

Les atomes de cuivre se sont donc été transformés en ions cuivre $Cu_{(aq)}^{2+}$. Ceci ne peut s'expliquer que par la perte de 2 électrons e^- par atome de cuivre.

Ce qui se traduit par l'équation suivante :



c) Dans les deux cas

Dans les deux cas, un réactif a perdu un (ou des) électron(s) e^- .

Nous dirons désormais que :

- Le $Fe_{(s)}$ a été oxydé en $Fe_{(aq)}^{2+}$;
- le $Cu_{(s)}$ a été oxydé en $Cu_{(aq)}^{2+}$.

Les réactions d'oxydation ne sont plus envisagées en fonction de la formation de liaisons par l'oxygène avec un corps mais de perte d'électron(s) e^- par ce corps.

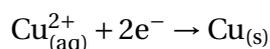
Définition 50. Une *oxydation* est une réaction au cours de laquelle un réactif perd un (ou plusieurs) électron(s).

B Réaction de réduction

a) Cuivre métallique dans la première expérience

Un dépôt rougeâtre est apparu (parfois sur les clous) lors de la première expérience. Ce dépôt est causé par la transformation des ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ en cuivre métallique sous forme d'atomes $\text{Cu}_{(\text{s})}$. Ceci s'explique par la capture de 2 électrons e^- par ion cuivre $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$.

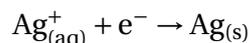
Ce qui se traduit par l'équation suivante :



b) Argent métallique dans la deuxième expérience

Ici, on a vu apparaître un dépôt sous forme de cristaux gris-blanc. Ce sont les ions $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ qui se sont transformés en argent métallique $\text{Ag}_{(\text{s})}$. Un ion d'argent $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ capture un électron e^- .

Ceci se traduit par l'équation suivante :



c) Dans les deux cas

Dans les deux cas, un réactif a capturé un (ou des) électron(s) e^- .

Nous dirons désormais que :

- les ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ ont été réduits en $\text{Cu}_{(\text{s})}$;
- Les ions $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ ont été réduits en $\text{Ag}_{(\text{s})}$.

Les réactions de réduction ne sont plus envisagées en fonction de la libération d'oxygène par un corps mais de capture d'électron(s) e^- par ce corps.

Définition 51. Une *réduction* est une réaction au cours de laquelle un réactif capture un (ou plusieurs) électron(s).

Remarque 7. Dans les deux réactions, les ions $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ n'ont pas réagi. Ce sont des *ions "spectateurs"*.

C Oxydant

- Au cours de la première expérience, les ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ ont été réduits et les atomes de fer $\text{Fe}_{(\text{s})}$ ont été oxydés.
- Au cours de la deuxième expérience, les ions $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ ont été réduits et les atomes de cuivre $\text{Cu}_{(\text{s})}$ ont été oxydés.

Ceci suggère une action des ions sur les atomes. Les ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ seront ici appelés des *oxydants*.

Définition 52. Le réactif qui capture des électrons e^- s'appelle l'*oxydant*.

D Réducteur

- Au cours de la première expérience, les atomes de fer $\text{Fe}_{(s)}$ ont été oxydés et les ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ ont été réduits .
- Au cours de la deuxième expérience, les atomes de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ ont été oxydés et les ions $\text{Ag}_{(aq)}^+$ ont été réduits.

Ceci suggère une action des atomes sur les ions. Les atomes $\text{Fe}_{(s)}$ et $\text{Cu}_{(s)}$ seront ici appelés des *réducteurs*.

Définition 53. le réactif qui cède des électrons e^- s'appelle le *réducteur*.

E Réaction rédox

Il est clair de ce qui précède qu'il y a une certaine symétrie dans les rôles des oxydants et des réducteurs.

- Au cours de la première expérience,
 - les atomes de fer $\text{Fe}_{(s)}$ étaient les réducteurs (et ont été oxydés en ions $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$) et perdaient des électrons e^- ;
 - alors et les ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ ont été les oxydants et (ont été réduits en atomes de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$) en capturant des électrons e^- .
- Au cours de la deuxième expérience,
 - les atomes de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ étaient les réducteurs (et ont été oxydés en ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$) et perdaient des électrons e^- ;
 - tandis que les ions $\text{Ag}_{(aq)}^+$ ont été les oxydants et (ont été réduits en atomes d' argent $\text{Ag}_{(s)}$) en capturant des électrons e^- .

Dans chacune de ces deux expériences, il y a eu *transfert d'électron(s) e^- d'un réducteur vers un oxydant*.

Il y a eu, et ce pour chaque expérience, *simultanément, une réaction d'oxydation et une réaction de réduction associées* .

On donne le nom de *réaction d'oxydoréduction* ou de *réaction rédox* au bilan des ces couples de réactions conjuguées.

Définition 54. On appelle *réaction d'oxydoréduction* ou de *réaction rédox* une réaction qui est le bilan d'un couple formé par une réaction d'oxydation et une réaction de réduction simultanées et associées.

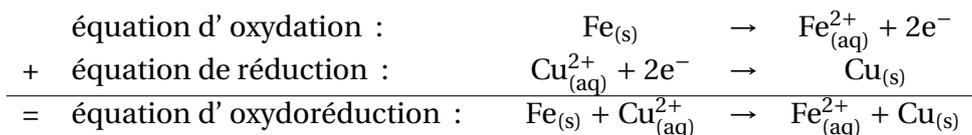
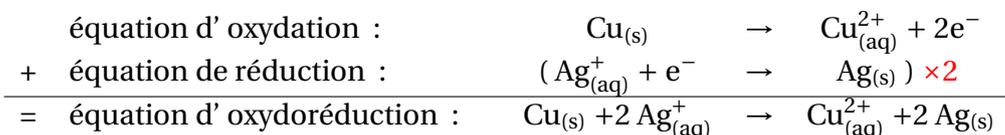
3 Écriture des réactions rédox

Nous allons étudier ici quelques cas d'équations rédox qui illustrerons les grands catégories générales.

A Équations ioniques de réactions redox : métal et ion métallique

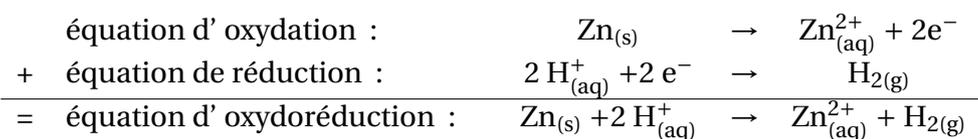
Dans le cas de réactions rédox entre un métal et un ion métallique, l' addition des deux équations de réduction et d' oxydation fournira une équation globale.

Comme il ne peut y avoir d' électrons e^- libres dans la solution, il faut veiller à la stricte égalité entre le nombre d'électrons e^- libérés par le réducteur et le nombre d'électrons e^- capturés par l' oxydant.

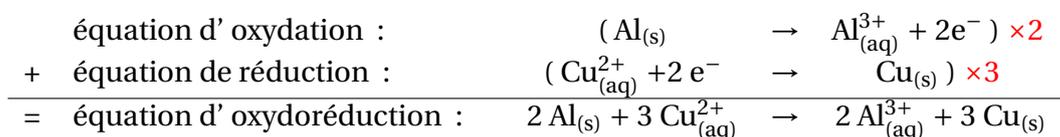
a) Équation bilan de la première expérience**b) Équation bilan de la deuxième expérience****c) Équations bilans ioniques : autres exemples**

Étudions d'autres exemples.

(i) Zinc dans l'acide chlorhydrique Si nous plongeons du zinc Zn dans une solution contenant des ions H^{+} (comme de l'acide chlorhydrique HCl), il y a dégagement de dihydrogène H_2 et formation d'ions $\text{Zn}^{2+(aq)}$.



(ii) Aluminium dans le nitrate de cuivre Si nous plongeons de l'aluminium Al dans une solution contenant des ions Cu^{2+} (comme du nitrate de cuivre CuNO_3), il y a formation d'un dépôt de cuivre Cu et formation d'ions $\text{Al}^{3+(aq)}$.

**B Équations ioniques de réactions rédox en milieu acide**

Les réactions rédox précédentes entre métaux métalliques et ioniques sont loin d'être les seules réactions rédox existantes. Des substances plus complexes peuvent être des oxydants (ex. : MnO_4^- , NO_3^- , ...) et d'autres des réducteurs (ex. : H_2SO_3 , NO , ...).

Nous allons voir ici comment écrire des équations bilans pour ces cas où les produits et les réactifs sont connus.

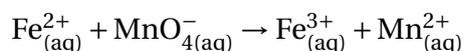
a) Réaction des ions permanganates et des ions fer en milieu acide**(i) Expérience**

- Dans un erlenmeyer de 100 mL, verser
 - environ 10 mL de FeSO_4 0,1 M (comme source d'ions Fe^{2+})
 - et 10 mL de H_2SO_4 2 M.
- Préparer une solution de KMnO_4 1 M (comme source d'ions MnO_4^- de couleur violette).
- Ajouter petit à petit la solution de KMnO_4 à l'aide d'une burette.
- Instantanément, la solution violette de KMnO_4 se décolore au contact de la solution de FeSO_4 en milieu acide.
- Arrêter l'addition de KMnO_4 dès que la décoloration cesse.

(ii) **Analyse** Des tests permettent de mettre en évidence :

- l'apparition d'ions $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ dans la solution ;
- le fait que les ions $\text{K}_{(\text{aq})}^{+}$ et $\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ soient des ions spectateurs.

(iii) **équation bilan non pondérée : réactifs et produits** Écrivons une équation bilan non pondérée maintenant que nous connaissons les réactifs et les produits :



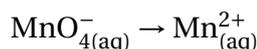
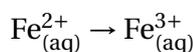
(iv) **Méthode de pondération** Sachant que la réaction se déroule en milieu acide (càd. en présence d'ions H^{+}), l'équation rédox peut se pondérer en suivant la méthode suivante :

Méthode 1. Marche à suivre pour pondérer une équation rédox en milieu acide :

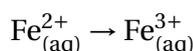
1. Écrire **deux** équations à partir de l'équation non pondérée : un même élément doit chaque fois être présent dans les réactifs et les produits d'une même équation.
2. Il faut alors pondérer ces deux équations en respectant la conservation de la matière : les H^{+} se transformant en H_2O .
3. La conservation de la charge guide la pondération des deux équations par ajout d'électrons e^{-} .
4. Il faut, si nécessaire, multiplier les deux équations par les coefficients appropriés. En effet, comme précédemment (voir [A p.171](#)), il faut veiller à la stricte égalité entre le nombre d'électrons e^{-} libérés par le réducteur et le nombre d'électrons e^{-} capturés par l'oxydant.
5. L'équation rédox globale s'obtiendra en additionnant les deux équations de l'étape précédente.

(v) **Application de la méthode à notre exemple**

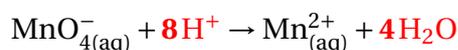
1. Séparer les deux équations :



2. La première équation vérifie la conservation de la matière.



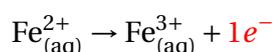
Mais ce n'est pas le cas de la deuxième : Il y a quatre oxygènes dans les réactifs qui sont absents des produits. Il faut ajouter des H^{+} qui se transformeront en H_2O .



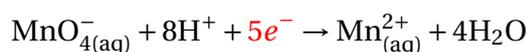
Remarque 8. En général, il faudra donc :

- ajouter $n\text{H}_2\text{O}$ dans un membre pour équilibrer les $n\text{O}$ de l'autre membre,
- ajouter $2n\text{H}^{+}$ dans cet autre membre.

3. Veiller à la conservation de la charge :

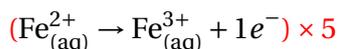


Il y a bien ainsi **2 charges +** dans chaque membre de l'**équation d'oxydation**.

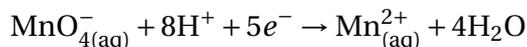


Il y a bien ainsi **2 charges +** dans chaque membre de l'**équation de réduction**.

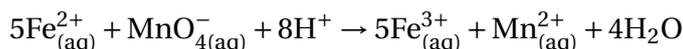
4. Si nécessaire, multiplier les deux équations par les coefficients appropriés pour vérifier l'égalité entre le nombre d'électrons e^- libérés par le réducteur et le nombre d'électrons e^- capturés par l'oxydant.



Il y a bien ainsi **2 charges +** dans chaque membre de l'**équation d'oxydation**.



5. Il ne reste qu'à additionner les deux équations pour obtenir l'équation globale en simplifiant ce qui peut l'être (les e^-) :



Cette équation correspond à ce qui est observé. La présence des ions H^+ exprime bien que la réaction doit se passer en milieu acide.

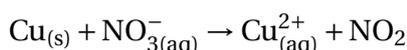
b) Réaction d'un fil de cuivre dans l'acide nitrique

Comme premier exemple de la méthode précédente, étudions la réaction du cuivre avec l'acide nitrique¹.

(i) **expérience** Plaçons un fil de cuivre dans un tube à essai. Si nous versons de l'acide nitrique concentré dans le tube à essai, nous observons :

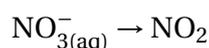
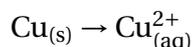
- la production de vapeurs brunâtres de NO_2
- et la coloration bleu-vert de la solution (qui était incolore) du fait de l'apparition d'ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$.

(ii) **équation bilan non pondérée : réactifs et produits** Écrivons une première équation bilan non pondérée sur base de la connaissance des réactifs et des produits :

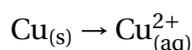


(iii) Application de la méthode à notre exemple

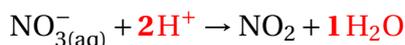
1. Séparer les deux équations :



2. La première équation vérifie la conservation de la matière.

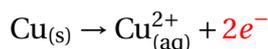


Mais ce n'est pas le cas de la deuxième : Il y a deux oxygènes dans les réactifs qui sont absents des produits. Il faut ajouter des H^+ qui se transformeront en H_2O .

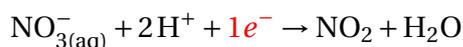


1. Le gaz NO_2 est toxique. Cette expérience DOIT être réalisée sous la hotte et avec précaution.

3. Conservation de la charge :

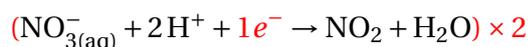
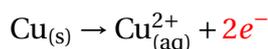


Il y a bien ainsi **0 charge** dans chaque membre de l' **équation d'oxydation**.

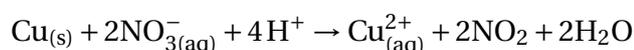


Il y a bien ainsi **0 charge** dans chaque membre de l' **équation de réduction**.

4. Multiplication des deux équations par les coefficients appropriés pour vérifier l' égalité entre le nombre d'électrons e^{-} libérés par le réducteur et le nombre d'électrons e^{-} capturés par l' oxydant.



5. Il ne reste qu'à additionner les deux équations pour obtenir l'équation globale en simplifiant ce qui peut l'être (les e^{-}) :



(iv) Applications La technique de la gravure à l'eau forte utilise cette réaction.

La fabrication de circuits dits "imprimés" en électronique aussi.

Dans les deux cas un vernis est déposé sur une surface de cuivre.

Dans la gravure à l'eau forte, ce vernis est "gratté" par l' artiste selon le motif qu'il désire imprimer.

La plaque de cuivre est plongée dans une solution d' acide nitrique (à 75 %). Des creux se font là où le vernis a été retiré. On rince alors la plaque et elle est utilisée pour imprimer le motif, l'encre se déposant dans les creux.

En électronique, le vernis est déposé par technique photo sur une plaque isolante couverte d'une mince surface de cuivre. La plongée de la plaque dans un bain d' acide ne laisse que le circuit de cuivre correspondant au dessin protégé par le vernis. Des trous sont forés dans le matériau isolant, on soude des composants sur le cuivre selon des schémas planifiés.

c) Oxyde de soufre dans le vin blanc

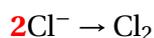
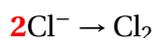
d) Eau de Javel : DANGER

Chaque année en Belgique et ailleurs dans le monde, des personnes se brûlent gravement les poumons en voulant désinfecter et détartrer simultanément une cuvette de WC. Elles ont mélangé de l'eau de Javel (une solution de NaClO) et de l'esprit de sel (une solution concentrée de HCl).

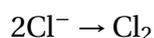
Cette réaction produit un gaz très toxique, le dichlore Cl_2



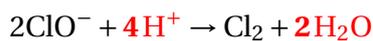
2. Séparer les deux équations :



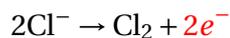
3. La première équation vérifie la conservation de la matière.



Mais ce n'est pas le cas de la deuxième : Il y a deux oxygènes dans les réactifs qui sont absents des produits. Il faut ajouter des H^{+} qui se transformeront en H_2O .



4. Conservation de la charge :



Il y a bien ainsi **0 charge** dans chaque membre de l' **équation d'oxydation**.



Il y a bien ainsi **0 charge** dans chaque membre de l' **équation de réduction**.

5. Multiplication des deux équations par les coefficients appropriés pour vérifier l' égalité entre le nombre d'électrons e^- libérés par le réducteur et le nombre d'électrons e^- capturés par l' oxydant.

Ceci n'est pas nécessaire : le nombre d' e^- est le même dans les deux équations.

6. Il ne reste qu'à additionner les deux équations pour obtenir l'équation globale en simplifiant ce qui peut l'être (les e^-) :



Ou



Chapitre 21

Technologies et réactions d'oxydo-réduction

Septième partie

Précipitation

Chapitre 22

Réactions de précipitation

Sommaire

1	Rappel	182
	A Définitions	182
2	Solubilité	182
	A Introduction	182
	B Définitions	182
	C exercices	183
3	précipitation	183
	A Introduction	183
	B Expériences	183
	C Définition	184
	D Exemples	184
	E Explication : la solubilité	184
	F Prévoir les réactions de précipitations	184
4	Exercices	185

1 Rappel

A Définitions

Par définition,

- Une **solution** est un mélange homogène formé par un solvant et un soluté.
- Le **soluté** est le corps qui se dissout.
- Le **solvant** est le corps dans lequel un soluté se dissout.

Une **solution aqueuse** est donc un mélange homogène formé par un soluté et où l'eau est le solvant.

2 Solubilité

A Introduction

Nous savons donc que pour certaines solutions, le fait de rajouter du soluté n'augmente pas la quantité de soluté dans la solution. Celui-ci se dépose dans le fond. L'exemple typique en est le sucre dans votre café!

Pour mesurer ce seuil où il n'y a plus moyen de dissoudre une substance dans une autre, les chimistes emploient les concentrations.

Il y a une concentration au-delà de laquelle il n'y a plus moyen de dissoudre le soluté.

Nous désignerons cette concentration seuil par le terme **solubilité**.

B Définitions

Le terme solubilité désigne la quantité maximale (en général en gramme ou en mole) de soluté dissoute par unité de volume (en litre) de solution saturée à une température donnée.

La **solubilité molaire s** est le nombre maximum de moles de soluté dissous dans un litre de solution à une température donnée.

$$s = \frac{n}{V} \quad (22.1)$$

où

- **s** est la **solubilité molaire** ($mol.l^{-1}$),
- **n** est le nombre de mole de soluté (mol),
- **V** est le volume de solution (l).

La **solubilité massique s** est le nombre maximum de grammes de soluté dissous dans un litre de solution à une température donnée. Symbole : " s "; unité : " $g.l^{-1}$ "

$$s = \frac{m}{V} \quad (22.2)$$

où

- **s** est la **solubilité molaire** ($mol.l^{-1}$),
- **m** est la masse de soluté (g) et
- **V** est le volume de solution (l).

Une solution est dite **saturée** lorsque la concentration molaire en soluté atteint la valeur de la solubilité molaire. Si on continue à ajouter du soluté, celui ne dissout plus. Si le soluté est solide, il forme un dépôt. On parle alors de **précipité**.

La solubilité à température ordinaire varie fortement :

Composé	Solubilité molaire ($mol.l^{-1}$)	Concentration massique correspondante ($g.l^{-1}$)
$CaCO_3$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	0,01
NaCl	6,0	350
NaOH	10,5	1 420
$C_{12}H_{22}O_{11}$	3,9	1334

Comme le tableau ci dessus nous le laisse entendre, la solubilité varie très fort. On fixe donc la convention suivante :

- Les composés sont dits **solubles** si $s > 0,1 mol.l^{-1}$
- Les composés sont dits **peu solubles** si $s < 0,1 mol.l^{-1}$

C exercices

Calculer les solubilités (en $mol \cdot L^{-1}$ et en $g \cdot L^{-1}$) de :

- $BaSO_4$ si 0,0024g de ce sel sont dissous dans 2 L de solution saturée.
- $PbCl_2$ si 1,2g de ce sel sont dissous dans 250 ml de solution saturée.
- $PbSO_4$ si $1,2 \cdot 10^{-4} mol$ de ce sel sont dissous dans 0,4 L de solution saturée.

3 précipitation

Parfois le mélange de deux solutions provoque une réaction où un des produits n'est pas soluble. Le produit en question forme un solide qui souvent se dépose au fond de la solution. nous nommerons désormais ce type de réaction des réactions de précipitations.

A Introduction

En Belgique, l'eau de consommation est dite "dure", ce qui signifie qu'elle contient beaucoup d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ces ions sont présents car les terrains traversés par ces eaux avant captage sont très calcaires et donc très riches en minéraux susceptibles de libérer ces ions. Ces ions réagissent avec le savon et forment un dépôt grisâtre, il faut mettre beaucoup de savon pour bien nettoyer. Ceux d'entre vous qui ont séjourné en montagne ont peut-être remarqué qu'au contraire, il suffit de très peu de savon pour obtenir beaucoup de mousse et qu'il est même difficile de se rincer. Il s'agit du comportement "normal" d'une eau savonneuse. L'eau de montagne est dite "douce". Ce dépôt grisâtre que nous connaissons est un précipité.

B Expériences

Mélangons différentes solutions aqueuses de quelques sels :

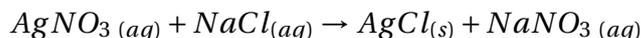
Sol.	$NaCl$	Na_2SO_4	KI
$AgNO_3$	Pr. blanc	-	Pr. jaune
$Ba(NO_3)_2$	-	Pr. blanc	-

Dans certains cas, un précipité apparaît.

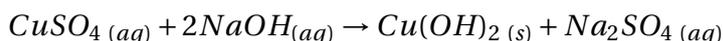
C Définition

Définition : Une réaction de précipitation est une réaction chimique où les réactifs sont sous forme aqueuse et où au moins un des produits précipite.

D Exemples



Les réactions ne se font pas exclusivement entre sels mais peuvent aussi se faire entre sels et bases.



2 questions se posent alors à nous : Pourquoi y a-t'il formation de ce précipité ? Quelle est la formule de ce précipité et comment écrire l'équation bilan de la réaction ?

E Explication : la solubilité

Lorsque nous avons étudié les solutions aqueuses, nous avons vu le cas des solutions saturées.

Nous savons donc que pour certaines solutions, le fait de rajouter du soluté n'augmente pas la quantité de soluté dans la solution. Celui-ci se dépose dans le fond.

Pour mesurer ce seuil où il n'y a plus moyen de dissoudre une substance dans une autre, les chimistes emploient les concentrations.

Il y a une concentration au-delà de laquelle il n'y a plus moyen de dissoudre le soluté.

Nous désignerons cette concentration seuil par le terme **solubilité**.

a) Définitions : rappel

Le terme solubilité désigne la quantité maximale (en général en mole) de soluté dissoute par unité de volume (en litre) de solution saturée.

$$s = \frac{n}{V}$$

en mole par litre

où

- **s** est la **solubilité molaire** ($mol.l^{-1}$),
- **n** est le nombre de mole de soluté (mol),
- **V** est le volume de solution (l).

b) Composé soluble ou peu soluble

La distinction suivante a été établie :

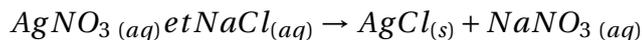
- Sont appelés solubles, les corps dont la solubilité est supérieure à 0,1 mole par litre.
- Sont appelés peu solubles, les corps dont la solubilité est inférieure à 0,1 mole par litre.

F Prévoir les réactions de précipitations

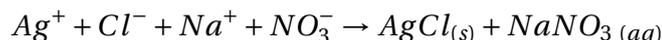
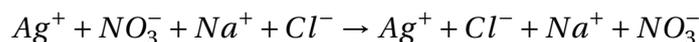
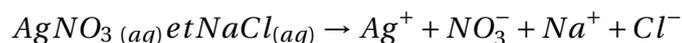
Les réactions de précipitations ont lieu quand au moins un des sels produits est peu soluble (voire insoluble).

a) Equations bilans et écriture ionique

Reprenons une des équations précédentes :



Si nous écrivons une étape intermédiaire correspondant à la dissociation en ions, nous allons comprendre beaucoup mieux le processus en jeu.



Il y a un échange d'ions!

Les cations et les anions changent de partenaires!

b) Conclusion

Les réactions de précipitations sont des réactions où il y a échange d'ions et où un des produits peu soluble précipite car sa concentration dépasserait sa solubilité.

c) Tableau de prévision

Le tableau suivant nous permet de prévoir si une réaction sera une réaction de précipitation ou non.

Anions Cations	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Ag^+	Pb^{2+}
NO_3^-	S	S	S	S	S	S
Cl^-	S	S	S	S	I	I
S^{2-}	S	S	-	I	I	I
SO_4^{2-}	S	S	I	I	I	I

4 Exercices

Chapitre 23

Constante de solubilité

Sommaire

1	Sels faiblement solubles	188
A	Constante ou produit de solubilité	188
B	De K_{ps} à la concentration	188
2	Précipitation sélective	189
A	Méthode	189

Introduction

En discutant les précipitations, nous n'avons défini que très grossièrement le concept de sel "peu soluble". La notion d'équilibre chimique va nous permettre, via la constante d'équilibre, de faire des prévisions beaucoup plus fines. Ainsi, nous allons voir ce qui peut se passer si on mélange des solutions de sels peu solubles.

La constante de solubilité " K_s ", appelée aussi le produit ionique ou encore la constante de produit ionique " K_{ps} ", va émerger comme la clé pour faire des calculs de prévisions de précipitation.

1 Sels faiblement solubles

La notion de constante de solubilité ou de produit de solubilité est surtout utile pour les sels faiblement solubles.

A Constante ou produit de solubilité

Nous allons étudier cette constante via une série d'exemples.

a) Premier exemple et définition

(i) AgCl

Définition 55 (Constante de solubilité). Si un sel solide se dissout partiellement dans l'eau en ions selon l'équation générale suivante : $A_n B_m(sol) \rightleftharpoons nA^{x+} + mB^{y-}$
(où les coefficients "m", "n", "x" et "y" dépendent des corps en présence)
Alors la constante de produit ionique ou constante de solubilité de ce sel est :

$$K_{ps} = [A^{x+}]^n [B^{y-}]^m \quad (23.1)$$

(ii) Exemples

Remarque 9. K_{ps} a du sens uniquement pour les sels peu solubles. En effet :

1. Les solutions concentrées d'électrolytes ne sont pas des solutions idéales.
2. Les cas les plus intéressants sont les solutions de sels peu solubles.
3. Il est quasi impossible de mesurer les concentrations en ions de sels peu solubles. Par contre, la force électromotrice d'une telle solution est proportionnelle à son K_{ps} . La mesure du K_{ps} est donc facile puisqu'elle se résume à une mesure de voltage!

B De K_{ps} à la concentration

a) Un sel et de l'eau pure

(i) AgCl

(ii) CaF_2

b) Deux sels

(i) $AgCl$ et $AgNO_3$

(ii) CaF_2 et $Ca(NO_3)_2$

(iii) CaF_2 et NaF

2 Précipitation sélective

A Méthode

Huitième partie

Annexes

Annexe A

Listes diverses

Liste des tableaux

2.1	Le nombre d' électrons par couches selon les quatre nombres quantiques	18
2.2	L'ordre de remplissage des orbitales	20
2.3	Le nombre maximum d'électrons lors du remplissage des orbitales	21
3.1	Les ions dans l'eau minérale	26
4.1	Tableau récapitulatif des formes des molécules selon les liaisons	61
5.1	Fonctions organiques	69
5.2	Températures d'ébullition d' alcanes	70
5.3	Nomenclature des alcanes linéaires	71
5.4	Les principaux acides carboxyliques	77
5.5	Les principaux acides gras saturés et non saturés	78
5.6	Esters et odeurs	79

Table des figures

1.1	Évolution du caractère métallique dans le tableau périodique.	7
2.1	Spectre de la lumière et énergie	12
2.2	Transitions électroniques	13
2.3	Atome de Bohr	14
2.4	La forme des orbitales "s", "p" et "d"	17
2.5	Les couches se résolvent en orbitales sous l'action d'un champ magnétique.	17
2.6	Diagramme de Klechkowski	19
2.7	Application des règles de Hund.	20
3.1	Electrolyse NaCl	28
3.2	Structure de base de Na Cl.	29
3.3	Structure de Na Cl : Les ions chlore sont représentés en vert, les ions sodium en rouge.	30
3.4	Un grain de sel. Source : Wikipedia	30
3.5	Lien entre le rayon atomique, l'énergie de première ionisation E_1 et l'électronégativité dans le tableau périodique.	34
4.1	Représentation de Lewis pour les familles I_a à IV_a	38
4.2	Représentation de Lewis pour les familles V_a à VII_a	38
4.3	Représentation de Lewis pour Na, Mg, Si	38
4.4	Représentation de Lewis pour P, S, Cl, Ar	39
4.5	H_2 : Orbitale moléculaire et mise en commun des électrons	41
4.6	H_2 : Orbitale moléculaire et niveaux d'énergie	41
4.7	H_2 : Orbitale liante σ	42
4.8	Dipole électrique dans la molécule d'eau	43
4.9	Ponts hydrogène (en jaune) entre trois molécules d'eau	44
4.10	Ponts hydrogène dans l'eau liquide	45
4.11	Ponts hydrogène dans la glace (1)	45
4.12	Ponts hydrogène dans la glace (2)	46
4.13	Ponts hydrogène dans la glace (3)	46
4.14	Ponts hydrogène dans la glace (4)	47
4.15	Premier électron : $2s^1$	48
4.16	deuxième électron : $2s^2$	48
4.17	troisième électron : $2s^2 2p^1$	49
4.18	cinquième électron : $2s^2 2p^3$	49
4.19	sixième électron : $2s^2 2p^4$	49
4.20	huitième électron : $2s^2 2p^6$	49
4.21	Hybridation du carbone : promotion	49
4.22	Structure tétragonale des quatre orbitales hybridées sp^3 du carbone	50
4.23	Modèle tétraédrique du méthane	51

4.24 Hybridation $2sp^2$ du carbone : 3 orbitales $2sp$, une $2p$ (2 lobes verticaux)	52
4.25 Orbitale moléculaire σ entre deux carbones résultant de la mise en commun d'électrons de deux orbitales sp	53
4.26 Hybridation du carbone : Mise en commun d'électrons dans une orbitale σ	53
4.27 Les orbitales p des deux carbones vont pouvoir former une liaison π	54
4.28 Liaison double entre 2 carbones : une liaison σ axiale, une liaison π	54
4.29 Liaison double dans l'éthylène C_2H_4 constituée d'une liaison σ et d'une liaison π	55
4.30 Liaison triple entre 2 carbones : une liaison σ axiale, deux liaisons π_x et π_z	55
4.31 Liaison triple dans l'acétylène C_2H_2 constituée d'une liaison σ et de deux liaisons π	56
4.32 Structure du HCl	57
4.33 Structure du $BeCl_2$: 180° entre les liaisons	57
4.34 Structure du BF_3 : 120° entre les liaisons	58
4.35 Structure du CH_4 : $109,5^\circ$ entre les liaisons	58
4.36 Structure du PF_5 : 120° entre les trois liaisons dans le même plan, les deux autres sont perpendiculaires à ce plan.	59
4.37 Structure du SF_6 : 90° entre les liaisons	59
4.38 Structure du NH_3 : 107° entre les liaison	60
4.39 Structure du H_2O : 104° entre les liaison	60
5.1 Formules développées planes du méthane et de l'éthène	65
5.2 Formules développées planes du butane normal et du méthylpropane	65
5.3 Formules semi-développées planes du n-butane et du méthylpropane	65
5.4 Stéréoformules du méthane du butane normal	66
5.5 Notation condensée de l'heptanol : $C_7H_{15}OH$	66
5.6 Modèle du butane normal	66
5.7 Modèle du méthylpropane	67
5.8 Deux isomères : le butane normal et le méthylpropane	67
5.9 Une molécule cyclique : cyclohexane	68
5.10 Deux fonctions sur une même molécule : un acide aminé	69
5.11 Nomenclature d'un alcane à chaîne ramifiée : un seul alkyle	72
5.12 La règle du "plus petit numéro possible" est respectée.	72
5.13 Nomenclature d'un alcane à chaîne ramifiée : alkyles identiques	73
5.14 Nomenclature d'un alcane à chaîne ramifiée : alkyles différents	73
5.15 Alcènes : éthène ou éthylène	73
5.16 Alcènes : position de la double liaison	74
5.17 Molécule cyclique où toutes les liaisons C-C sont simples : C_6H_{12}	74
5.18 Le benzène : C_6H_6	75
5.19 Représentation équivalente du benzène	75
5.20 Orbitales "p" sur un cycle avec 6 carbones	75
5.21 Représentation équivalente du benzène	76
5.22 Une molécule hétérocyclique fort présente lors des examens	76
5.23 Molécule hétérocyclique : un des bases de l'ADN	76
5.24 La formule générale d'un acide carboxylique	77
5.25 Schéma de la réaction d'estérification	78
5.26 Exemples d'esters	79
5.27 Triglycéride simple : le tristéarate de glycéryle	80
5.28 Notation topologique du tristéarate de glycéryle	80
5.29 Triglycéride mixte	81
5.30 Doubles liaisons dans le lactooleate	81
5.31 Doubles liaisons dans un trioléate	82

7.1 Boyle Mariotte : Deux pressions, deux volumes	91
7.2 Loi de Boyle Mariotte, isothermes	
Source : H. Vermeiren	92

Table des théorèmes, définitions et autres

1	Définition (Famille)	4
2	Définition	10
1	Règle	19
2	Règle	19
3	Définition (couche de valence)	23
4	Définition (électrons de cœur)	23
5	Définition (Éléments électronégatifs)	32
6	Définition (Éléments électropositifs)	32
7	Définition (Électronégativité)	32
1	Exemple (Le francium)	32
2	Exemple (Le fluor)	32
3	Exemple (électronégativité du francium)	32
4	Exemple (électronégativité du fluor)	32
8	Définition (énergie d'ionisation)	33
5	Exemple (Variation de E_1 chez les alcalins)	33
3	Règle	35
4	Règle	36
5	Règle	36
6	Règle	36
7	Règle	36
1	Remarque (Règle du duet)	36
9	Définition	40
10	Définition	40
11	Définition (Liaison covalente normale)	40
6	Exemple (Deux hydrogènes)	41
12	Définition (Liaison covalente polarisée)	42
1	Schéma	42
13	Définition (Liaison covalente dative)	47
1	Principe	47
2	Schéma	47
2	Remarque (Types de liaisons datives)	48
3	Remarque (Notation des orbitales sp)	50
14	Définition (isomères)	67
15	Définition (Isomérisation)	67
16	Définition (Isomérisation de chaîne)	67
17	Définition (Isomérisation de position)	68
18	Définition (Chiralité)	68

4	Remarque (Chaîne carbonée principale)	68
19	Définition (Hydrocarbures)	70
20	Définition (Alcanes)	70
7	Exemple (n-butane)	71
21	Définition (Carbone substitué)	71
5	Remarque (Ordre d'écriture de la formule)	72
22	Définition (Alcènes)	73
6	Remarque	73
23	Définition (Alcynes)	74
24	Définition (Gaz)	90
2	Principe (Modèle moléculaire des gaz)	90
1	Loi (Loi de Boyle-Mariotte)	91
2	Loi (Loi de Gay-Lussac)	92
3	Loi (Loi d'Avogadro-Ampère)	93
4	Loi (Loi de Charles)	93
5	Loi (La loi des gaz parfaits)	94
25	Définition (Volume molaire gazeux)	94
26	Définition (CNTP)	94
27	Définition (Volume molaire gazeux)	94
28	Définition (fraction molaire)	95
29	Définition (Loi de Dalton)	95
6	Loi (Loi de Dalton)	95
30	Définition	138
31	Définition	140
3	Schéma	140
4	Schéma	140
5	Schéma	141
6	Schéma	141
32	Définition	141
33	Définition	141
7	Schéma	142
8	Schéma	142
34	Définition	151
35	Définition	152
36	Définition	152
37	Définition	152
38	Définition	153
39	Définition	153
40	Définition	154
41	Définition	154
42	Définition	155
43	Définition	155
44	Définition	161
45	Définition	161
46	Définition	162
8	Exemple	162
47	Définition	162

9	Exemple	162
48	Définition	162
49	Définition	162
9	Schéma	163
10	Exemple	168
11	Exemple	168
12	Exemple	168
13	Exemple	168
14	Exemple	168
15	Exemple	168
50	Définition	170
51	Définition	170
7	Remarque	170
52	Définition	170
53	Définition	171
54	Définition	171
1	Méthode	173
8	Remarque	173
55	Définition (Constante de solubilité)	188
9	Remarque	188

Bibliographie

Table des matières

I	De la structure de l'atome aux liaisons chimiques	1
1	Le tableau périodique	3
1	Introduction	4
2	Découverte du tableau par Mendéléev	4
A	Les familles	4
a)	Premier exemple : Li, Na, K et La famille Ia	4
b)	Deuxième exemple : Mg, Ca, Sr, Ba et la famille IIa	4
c)	Troisième exemple : F, Cl, Br et la famille VIIa	4
(i)	Exemples	4
B	Les périodes	5
a)	Un instrument de découverte	5
3	Analyse du tableau périodique complet	5
A	Les familles	5
a)	Les familles a	5
b)	Les familles b	6
B	Les périodes	6
a)	Lanthanides et actinides	6
4	Caractère métallique	6
2	La structure de l'atome	9
1	Rappel : Le modèle de Rutherford-Chadwick	10
A	Notion d'isotope	10
(i)	Exemple :	10
a)	Isotopes : Z, A	10
b)	Masse atomique	11
2	Faits expérimentaux	11
A	Flammes colorées	11
B	Le rayonnement du corps noir	11
C	Constat	11
3	Le modèle de Bohr	11
A	Les niveaux d'énergie des électrons	11
a)	Exemple des alcalins	11
b)	Niveaux fondamental et excité	11
c)	Niveaux d'énergie et couleurs	12
d)	Modification du modèle de Rutherford-Chadwick	13
B	Le modèle de Bohr (1913)	13
a)	Les couches K, L et M	14
b)	Nombre d'électrons par couche	14
4	Au-delà du modèle de Bohr	16
A	Les quatre nombres quantiques : n, l, m, s	16

a)	Le nombre quantique principal : n	16
b)	Le nombre quantique de moment angulaire : l	16
c)	Le nombre quantique magnétique : m	16
d)	Le nombre quantique de spin : s	17
B	Le remplissage des couches selon les quatre nombres quantiques	18
C	Les règles de remplissage des orbitales	18
a)	Le principe d'exclusion de Pauli	18
b)	La règle de Klechkowski et le mélange des couches	19
c)	La règle de Hund	19
D	Structure électronique des atomes	20
a)	Nombre d'électrons par orbitales	20
b)	Notation	21
(i)	Premier exemple	21
(ii)	Écriture complète	21
(iii)	Écriture condensée	21
(iii).1	Le bore	21
(iii).2	Le cuivre	22
c)	L'hybridation des orbitales atomiques	22
(i)	Représentation simplifiée	22
(ii)	La notation condensée	22
5	La structure du tableau périodique et la mécanique quantique	23
A	Répartition des électrons dans les atomes des périodes 1, 2, et 3	23
B	Le tableau périodique et le modèle de Bohr	23
C	Et les périodes suivantes?	23
D	Notation des structures électroniques BIS	24
3	Les ions	25
1	Introduction	26
A	Mise en situation	26
2	L'électrisation des atomes	26
A	Les ions dans les solutions aqueuses	26
a)	Notion d'ion	26
b)	Anions et cations : les deux types d'ions	27
c)	Nombre de charge des ions	27
B	Les ions dans la plupart des solides ioniques	28
a)	Le sodium et le chlore dans <i>NaCl</i>	28
(i)	Résultat de l'expérience	28
(ii)	Attraction électrique	28
(iii)	Neutralisation des ions aux électrodes	29
(iv)	Équations d'ionisation et de neutralisation	29
b)	Ions	29
(i)	Cristal ionique	29
(ii)	Structure de <i>NaCl</i>	29
c)	Formule empirique d'un composé ionique	30
(i)	Détermination de la formule empirique d'un composé ionique	30
3	L'électronégativité	32
A	Éléments électropositifs et électronégatifs	32
a)	Définitions	32
b)	Électropositifs et électronégatifs dans le tableau périodique	32
B	L'électronégativité ϵ^-	32

C	Variation de l' électronégativité	32
D	Énergie d'ionisation et électronégativité	33
	a) Variation de E_1 dans les familles	33
	(i) En résumé	33
	b) Variation de E_1 dans les périodes	33
	(i) Effet d'écran	34
	(ii) En résumé	34
	c) Résumé sous forme de tableau	34
4	Le modèle de l' octet	34
	A Les cations : nombre d'électrons perdus lors de l'ionisation	35
	a) Le nombre d'électrons perdus est toujours le même pour un métal donné	35
	b) Comparaison du nombre d'électrons perdus et du nombre d'électrons de valence	35
	c) Structure électronique des ions formés : l'octet	35
	d) Conclusion	35
	B Les anions : nombre d'électrons acquis lors de l'ionisation	35
	a) Le nombre d'électrons gagnés est toujours le même pour un élément donné	35
	b) Comparaison du nombre d'électrons acquis et du nombre de valence	36
	c) Structure électronique des ions formés	36
	d) Conclusion	36
	C Règle de l' octet	36
4	Les liaisons	37
1	Octet et représentation de Lewis	38
	A Liaison ionique et représentations de Lewis	38
	a) La représentation des atomes selon Lewis	38
	(i) Seules les couches externes sont intéressantes	38
	b) Structure électronique des orbitales : les doublets	38
	c) Représentation de Lewis pour la troisième période	38
	(i) De Na à Si	38
	(ii) De P à Ar : les doublets	39
	B Représentation de Lewis et molécules	39
	a) Justification par les doublets non-liants	39
	b) 2 exemples simples	39
	(i) NaCl	39
	(ii) MgO	39
2	Les liaisons chimiques	39
	A Introduction	39
	B Différence d'électronégativité	39
	C Liaison ionique	40
	D Liaison covalente	40
	a) Mécanisme	40
	(i) Liaison covalente et autres liaisons	40
	(ii) Caractéristiques des liaisons covalentes	40
	b) Types de liaisons covalentes	40
	(i) Liaisons covalentes parfaites	40
	(ii) Liaisons covalentes polarisées	42
	(iii) Exemples	42
	c) Molécules polaires	42

	d) Exercices	43
E	Liaison hydrogène	43
	a) Pourquoi la glace flotte t'elle ?	44
F	Liaisons covalentes datives	47
3	Hybridation	48
A	Rappel	48
B	Illustration : remplissage de l'orbitale $2sp$	48
	a) État fondamental	48
	(i) Les deux premiers électrons	48
	(ii) Les électrons 3 à 5	49
	(iii) Les trois derniers électrons	49
	b) Promotion : le cas du carbone	49
C	Orbitales σ et π	51
	a) Liaisons simples et orbitales σ	52
	b) Liaisons π	53
	(i) liaisons doubles	54
	(ii) liaisons triples	55
	c) Remarque sur les notations des liaisons	56
D	Hypervalence : l'hybridation dsp	56
E	Influence sur la géométrie des orbitales	56
	a) Une paires d'électron : sp , structure linéaire	56
	b) Deux paires d'électron : sp , structure linéaire	57
	c) Trois paires d'électron : sp^2 , structure trigonale plane	57
	d) Quatre paires d'électron : sp^3 , structure tétraédrique	58
	e) Cinq paires d'électron : sp^4 , structure trigonale-bipyramidale	58
	f) Six paires d'électron : sp^5 , structure octaédrique	59
	g) Trois paires d'électron "BIS" + un doublet non liant, structure trigonale pyramidale	59
	h) Deux paires d'électron "BIS" + deux doublets non liants, structure "coudée"	60
	i) Résumé des "formes" des molécules	60
4	Liaison de van der Waals	61
5	Introduction à la chimie organique	63
1	Découverte	64
2	Structure et représentation des molécules organiques	64
A	Structure des molécules organiques	64
B	Les différents types de représentation des molécules	64
	a) La formule brute	65
	b) Les formules développées	65
	(i) La formule développée plane	65
	(ii) La formule semi-développée plane	65
	c) La stéréoformule	65
	d) La notation condensée	66
	e) Modèles	66
C	Isomères et isoméries	67
	a) Différents types d'isoméries	67
D	Un très grand nombre de composés organiques	68
	a) C : valence IV	68
	b) Liaisons carbone-carbone	68
3	Fonctions en chimie organiques	68

4	Les hydrocarbures	69
A	Alcanes	70
	a) Définition	70
	b) Nomenclature	70
	(i) Alcanes à chaîne linéaire	70
	(ii) Groupe alkyle linéaire	71
	(iii) Alcanes à chaîne ramifiée	71
B	Les alcènes	73
C	Les alcynes	74
D	Cycles	74
	a) Cycles où toutes les liaisons C-C sont simples	74
	b) Cycles avec des liaisons carbone carbone doubles	74
E	Molécules hétérocycliques	76
5	Triglycérides : huiles, graisses, acides, alcools, esters	76
A	Acides carboxyliques	77
	a) Acides gras	77
	b) Acides gras saturés et insaturés	77
B	Esters	78
	a) Nomenclature	78
	b) Esters et parfums	79
C	Structures et propriétés des Triglycérides	79

II La mole et la chimie quantitative 83

6	La mole	85
1	La mole	86
A	Introduction	86
B	Le nombre d'Avogadro	86
	a) Définition	86
C	Masse et quantité de matière	86
D	La mole	86
	a) Définition	87
	b) Exemples	87
	c) Résumé	87
	d) Schéma	87
E	Exercices	87
2	La masse molaire M	87
A	Définition	88
B	Schéma	88
C	Formule	88
	a) Exemple	88
	b) Remarque	88
D	Exercices	88
7	Les lois des gaz	89
1	Le modèle des gaz	90
A	Introduction	90
B	Définition du gaz	90
C	Des propriétés des gaz au modèle moléculaire	90
2	Les lois des gaz	90

A	Loi de Boyle-Mariotte	90
a)	Signification	91
b)	Relation	91
B	Loi de Gay-Lussac	92
a)	Signification	92
(i)	Zéro absolu	93
b)	Mathématiquement	93
C	Loi d'Avogadro-Ampère	93
D	Loi de Charles	93
E	La loi des gaz parfaits	93
a)	Gaz parfaits ou imparfaits	94
F	Définition	94
G	Exemples	94
H	CNTP et CSTP	94
3	Pressions partielles	95
A	Nature de la pression dans les gaz	95
B	fraction molaire	95
C	Loi de Dalton	95
D	Exercices	95
8	Les concentrations	97
1	Mise en situation	98
A	Les unités	98
2	Les concentrations	98
A	Application	98
B	La concentration massique	98
C	La concentration molaire	98
a)	Molarité	99
3	La dilution :	99
9	La mole : synthèse	101
1	schéma complet	102
2	EXERCICES RECAPITULATIFS	102
10	La stœchiométrie	103
1	Mise en situation	104
A	Analyse d'un article de journal : asphyxie dans une salle de bain	104
2	Comment résoudre les problèmes stoechiométriques?	104
A	introduction	104
B	Méthode	104
C	Données en moles	105
D	Exemple :	105
E	Données en grammes	105
F	Exemple :	105
G	Données en volumes	105
H	Exemple :	106
I	Tout ensemble	106
J	Exemple :	106
K	106

III Les mécanismes de la réaction chimiques	107
11 Les solutions aqueuses	109
1 Introduction	110
2 Solutions, solvants, solutés et solubilité	110
A Introduction	110
B Exemples :	110
C Définitions	110
D Interprétation	110
a) Conclusion	111
b) Les marées noires	111
E Solubilité	111
a) Introduction	111
b) Définitions	111
c) exercices	112
3 Modèle des solutions aqueuses	112
A Expérience avec le conductimètre	112
a) Electrolytes et Non-électrolytes	113
B Modèles de solutions	113
a) Modèles de solutions d'électrolytes	113
b) Solutions aqueuses d'un composé ionique	114
c) Solutions d'un composé covalent	114
d) Exemples	114
C Modèle des solutions aqueuses	114
a) Modèle des solutions aqueuses d'électrolytes	114
b) Modèle des solutions aqueuses de non-électrolytes	114
c) Résumé sous forme de tableau	114
D Équations de dissociation	114
a) Équations de dissociation sans élément de transition	115
b) Exercices	115
c) Avec élément de transition	115
d) Exercices	115
4 Conclusion	115
5 exercices	115
12 Calorimétrie	117
A Exemples :	118
1 Définitions (provisoires)	118
2 Conclusion de l'expérience	119
a) Rappel	119
A Conclusion	119
3 Définitions (définitives)	119
4 Origine de l'énergie thermique impliquée dans les réactions chimiques : <u>Enthalpie</u>	119
A Conservation de l'énergie	119
B Réactions exothermiques	119
C Enthalpie : définition	120
D Réactions endothermiques	120
E Unité de H : le joule	121
5 exercices	121
6 Mesure de ΔH lors d'une réaction chimique	121
A Concentration	121

a)	Description de l'effet produit	121
b)	Exemples d'applications à la vie quotidienne	121
7	Conclusion	121
13	Les réactions spontanées	123
A	Exemples :	124
1	Définition de Réaction spontanée	124
2	Facteurs de spontanéité	124
a)	Thermodynamique	124
A	Enthalpie	124
a)	L'enthalpie, une énergie potentielle	125
B	Deuxième facteur d'évolution spontanée des réactions chimiques : le désordre ou entropie	125
a)	Mesure du désordre, mesure de l'entropie	125
C	Exemples :	126
D	Conclusion	126
3	Exercices	126
14	L'équilibre chimique	127
1	Introduction	128
A	Exemples :	128
2	Définitions	128
3	Etat d'équilibre	128
A	Aspect dynamique	128
a)	Ecriture	129
B	Critères d'équilibre chimique	129
a)	Exemples	129
4	Prévisibilité et explication	129
A	Conclusion	130
5	Constante d'équilibre K_c	130
6	exercices	130
15	La vitesse des réactions	131
1	Introduction	132
A	Exemples :	132
2	Définitions	132
A	Vitesse moyenne d'une réaction chimique	132
B	Différentes vitesse	132
a)	Réactions rapides	132
b)	Réactions lentes	132
c)	Réactions très lentes	132
3	Facteurs cinétiques	132
A	Température	132
a)	Description de l'effet produit	132
b)	Exemples d'applications à la vie quotidienne	132
B	Catalyse	133
a)	Description de l'effet produit	133
b)	Exemples d'applications à la vie quotidienne	133
C	Concentration	133
a)	Description de l'effet produit	133
b)	Généralisation	133

	c) Exemples d'applications à la vie quotidienne	133
4	Conclusion	133
5	exercices	133

IV Polymères et plastiques 135

16 La polymérisation 137

1	Historique et Mise en situation	138
2	Réactions de polymérisation	138
	A Vocabulaire	138
	B Rappel de chimie organique	138
	a) Hydrocarbures	138
	b) Alcanes	139
	c) Alcènes	139
	C Polymérisation par polyaddition : un seul type de monomère	139
	a) Réaction d'addition	139
	(i) éthène dihydrogène	139
	(ii) éthène dichlore	139
	(iii) éthène dichlore	140
	b) Principe de la polyaddition	140
	c) Schéma de la polyaddition	140
	d) Exemple des "Mickey's"	140
	e) Schéma de la formation du polyéthylène	141
	f) Indice de polymérisation	141
	g) Aux extrémités du polymère	141
	D Polimérisation par polycondensation : deux types de monomères	141
	a) Principe de la polycondensation	141
	b) Schéma de la polycondensation	142
	c) Exemple du nylon	142
	d) Exemple des acides aminés et des protéines	142

17 Les plastiques 143

1	Plastiques obtenu par polyaddition	144
	A Usages	144
	a) utilisations du polyéthylène PE	144
	b) utilisations du polypropylène PP	144
	c) utilisations du polychlorure de vinyle PVC	145
	d) utilisations du polystyrène PS	145
2	Plastiques obtenu par polycondensation	145
	A Usages	145
	a) utilisations du nylon 6,6	145
	b) utilisations des polyamides	145
	c) utilisations des polyuréthanes	145
	d) utilisations des polyesters PET	145
	e) utilisations des polymères obtenus par polycondensation	146
3	Propriétés intéressantes des matières plastiques	146
4	Inconvénients des matières plastiques	146
5	Gestion des déchets plastiques	146

V	Acides et bases	147
18	Mesure de l'acidité : le PH	149
1	Introduction	150
A	Exemples :	150
B	Vocabulaire et vue générale	150
2	Acidité d'une solution	150
A	Définitions	150
a)	Acide : une définition	150
b)	Exemples de réactions de dissociation	150
B	Schéma de la dissociation d'un acide dans l'eau	150
C	Acidité	151
3	Produit ionique de l'eau	151
A	Autoprotolyse de l'eau	151
a)	L'eau comme acide	151
b)	Conductivité électrique de l'eau pure	151
c)	Constante d'autoprotolyse de l'eau	151
4	Concentrations des ions " H_3O^+ " et " OH^- "	152
A	Concentrations des ions " H_3O^+ " et " OH^- " dans l'eau pure	152
B	Concentrations des ions " H_3O^+ " et " OH^- " en solution aqueuse	153
a)	Solution neutre	153
b)	Solution acide	153
(i)	Un exemple : l'eau de pluie	154
c)	Solution basique	154
C	Généralisation	155
5	mesure objective du caractère acide ou basique : le pH	155
A	Échelle d'acidité	155
B	Échelle pH	155
a)	Comparaison pH et [H_3O^+]	156
b)	Variation du pH	156
c)	log et pH	156
d)	Exemples	156
C	Mesure du pH	156
a)	Indicateurs colorés	156
b)	Papier pH	156
c)	Le pHmètre	157
19	Réactions Acide - Base	159
1	Mise en situation	160
A	Le jus chou rouge	160
a)	Préparation	160
b)	Couleur du jus chou rouge en fonction du pH	160
B	Réaction ammoniacque vinaigre	160
C	Acides et matériaux calcaires	160
2	Acide et base selon Brönsted et Lowry	160
A	Acide : définition	160
B	Base : définition	161
C	Couple acide-base conjugué	161
a)	Base conjuguée	161
b)	Acide conjugué	162
3	Réaction acide-base selon Brönsted et Lowry	162

A	Etapes	163
a)	Etape 1	163
b)	Etape 2	163
c)	Synthèse	163
B	Conventions et définitions diverses	164
a)	Couples 1 et 2	164
b)	Ampholyte	164
c)	Applications	164

VI Oxydo-réduction 165

20 Réactions d'oxydo-réduction 167

1	Mise en situation	168
A	Dans le passé	168
a)	Oxydation	168
b)	Réduction	168
B	De nos jours	168
C	Expériences	169
a)	Réaction du fer avec le chlorure de cuivre	169
b)	Réaction du cuivre avec le nitrate d'argent	169
2	Définitions	169
A	Réaction d'oxydation	169
a)	ions fer dans la première expérience	169
b)	ions cuivre dans la deuxième expérience	169
c)	Dans les deux cas	169
B	Réaction de réduction	170
a)	Cuivre métallique dans la première expérience	170
b)	Argent métallique dans la deuxième expérience	170
c)	Dans les deux cas	170
C	Oxydant	170
D	Réducteur	171
E	Réaction rédox	171
3	Écriture des réactions rédox	171
A	Équations ioniques de réactions rédox : métal et ion métallique	171
a)	Équation bilan de la première expérience	172
b)	Équation bilan de la deuxième expérience	172
c)	Équations bilans ioniques : autres exemples	172
(i)	Zinc dans l'acide chlorhydrique	172
(ii)	Aluminium dans le nitrate de cuivre	172
B	Équations ioniques de réactions rédox en milieu acide	172
a)	Réaction des ions permanganates et des ions fer en milieu acide	172
(i)	Expérience	172
(ii)	Analyse	173
(iii)	équation bilan non pondérée : réactifs et produits	173
(iv)	Méthode de pondération	173
(v)	Application de la méthode à notre exemple	173
b)	Réaction d'un fil de cuivre dans l'acide nitrique	174
(i)	expérience	174
(ii)	équation bilan non pondérée : réactifs et produits	174
(iii)	Application de la méthode à notre exemple	174

	(iv) Applications	175
	c) Oxyde de soufre dans le vin blanc	175
	d) Eau de Javel : DANGER	175
21	Technologies et réactions d'oxydo-réduction	177
VII	Précipitation	179
22	Réactions de précipitation	181
1	Rappel	182
	A Définitions	182
2	Solubilité	182
	A Introduction	182
	B Définitions	182
	C exercices	183
3	précipitation	183
	A Introduction	183
	B Expériences	183
	C Définition	184
	D Exemples	184
	E Explication : la solubilité	184
	a) Définitions : rappel	184
	b) Composé soluble ou peu soluble	184
	F Prévoir les réactions de précipitations	184
	a) Equations bilans et écriture ionique	185
	b) Conclusion	185
	c) Tableau de prévision	185
4	Exercices	185
23	Constante de solubilité	187
1	Sels faiblement solubles	188
	A Constante ou produit de solubilité	188
	a) Premier exemple et définition	188
	(i) AgCl	188
	(ii) Exemples	188
	B De K_{ps} à la concentration	188
	a) Un sel et de l'eau pure	188
	(i) AgCl	188
	(ii) CaF_2	188
	b) Deux sels	188
	(i) $AgCl$ et $AgNO_3$	188
	(ii) CaF_2 et $Ca(NO_3)_2$	189
	(iii) CaF_2 et NaF	189
2	Précipitation sélective	189
	A Méthode	189
VIII	Annexes	191
A	Listes diverses	193
	Liste des tableaux	195

Liste des illustrations	199
Liste des définitions	203
Bibliographie	205