

---

# **Cours de Chimie**

**Pol F**

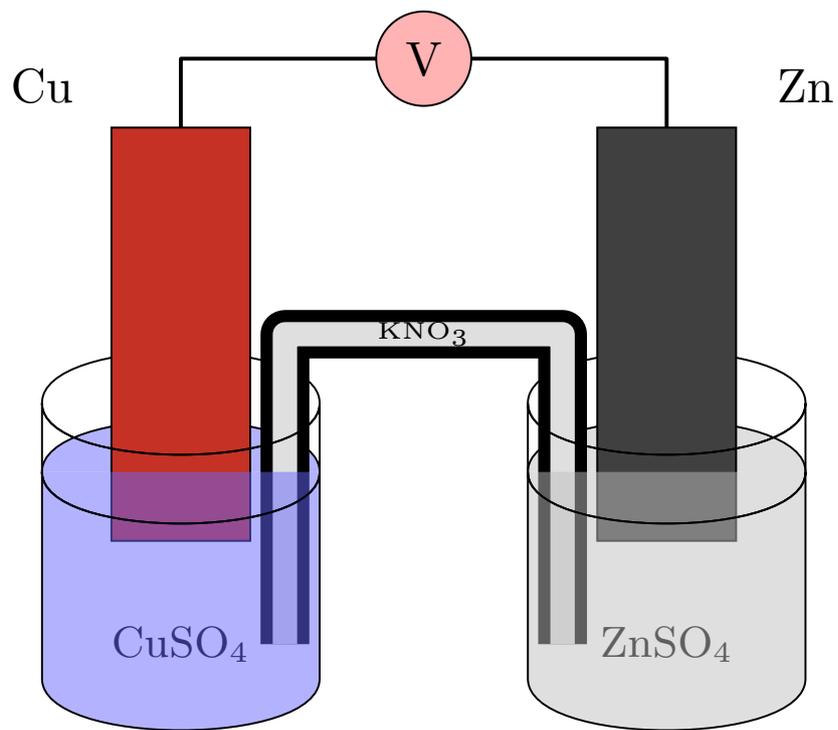
---



Chimie  
DPERM  
POL f

Yves A. Delhay

2016-2017





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.<sup>1</sup>
  - 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

<b>I Nomenclature et équations pondérées</b>	<b>1</b>
1 Nomenclature chimique	3
2 Équations pondérées	11
<b>II De la structure de l'atome aux liaisons chimiques</b>	<b>13</b>
3 Le tableau périodique	15
4 La structure de l'atome	19
5 Les ions	35
6 Les liaisons	47
7 Introduction à la chimie organique	73
<b>III La mole et la chimie quantitative</b>	<b>93</b>
8 La mole	95
9 Les lois des gaz	99
10 Les concentrations	109
11 La mole : synthèse	117
12 La stœchiométrie	119
<b>IV Mécanismes des réactions chimiques</b>	<b>133</b>
13 Les solutions aqueuses	135
14 Énergie chimique	143
15 Les réactions spontanées	155
16 L'équilibre chimique	159
17 La vitesse des réactions	163
<b>V Polymères et plastiques</b>	<b>167</b>
18 La polymérisation	169
19 Les plastiques	177

<b>VI Acides et bases</b>	<b>181</b>
20 Mesure de l'acidité : le PH	183
21 Réactions Acide - Base	191
22 Acides forts et acides faibles	197
<b>VII Oxydo-réduction</b>	<b>199</b>
23 Réactions d'oxydoréduction	201
24 Étages d'oxydation et potentiels standards	211
25 Technologies et réactions d'oxydoréduction	213
<b>VIII Précipitation</b>	<b>215</b>
26 Réactions de précipitation	217
27 Constante de solubilité	223
<b>IX Annexes</b>	<b>227</b>
A Solutions des exercices	229
B Listes diverses	241

## **Première partie**

# **Nomenclature et équations pondérées**



# Chapitre 1

## Nomenclature chimique

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Classement des corps constitutifs de la matière</b> .....	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Conventions</b> .....	<b>4</b>
	A    États de la matière .....	4
	B    Formules chimiques .....	5
<b>3</b>	<b>Les types de corps purs</b> .....	<b>5</b>
	A    Corps purs simples .....	5
	B    Corps purs composés .....	6
<b>4</b>	<b>Nomenclature et nombres d'atomes dans la molécule</b> .....	<b>7</b>
	A    Résumé de la nomenclature chimique .....	8
	B    Noms des groupements .....	8
<b>5</b>	<b>Exercices</b> .....	<b>9</b>

---

## Introduction

Les chimistes ont classés les corps constitutifs de la matière. Cette classification permet de prévoir le type de réaction que ces corps peuvent avoir entre eux. Autrement dit, le classement des corps selon cette nomenclature est une taxonomie qui permet de prévoir la réactivité des corps purs.

Pour simplifier et clarifier l'écriture des formules chimiques, les chimistes ont également établi une nomenclature de ces corps. Cette nomenclature fixe les règles d'une correspondance entre le nom d'un corps pur composé et sa formule.

La connaissance de ce classement et de la nomenclature sont des prérequis essentiels pour l'étude de la chimie.

## 1 Classement des corps constitutifs de la matière

Nous nous limitons ici au classement de la chimie dite "minérale". Le classement et la nomenclature des composés organiques fera l'objet d'une étude spécifique.

Les corps constitutifs de la matière peuvent se classer selon le schéma suivant :

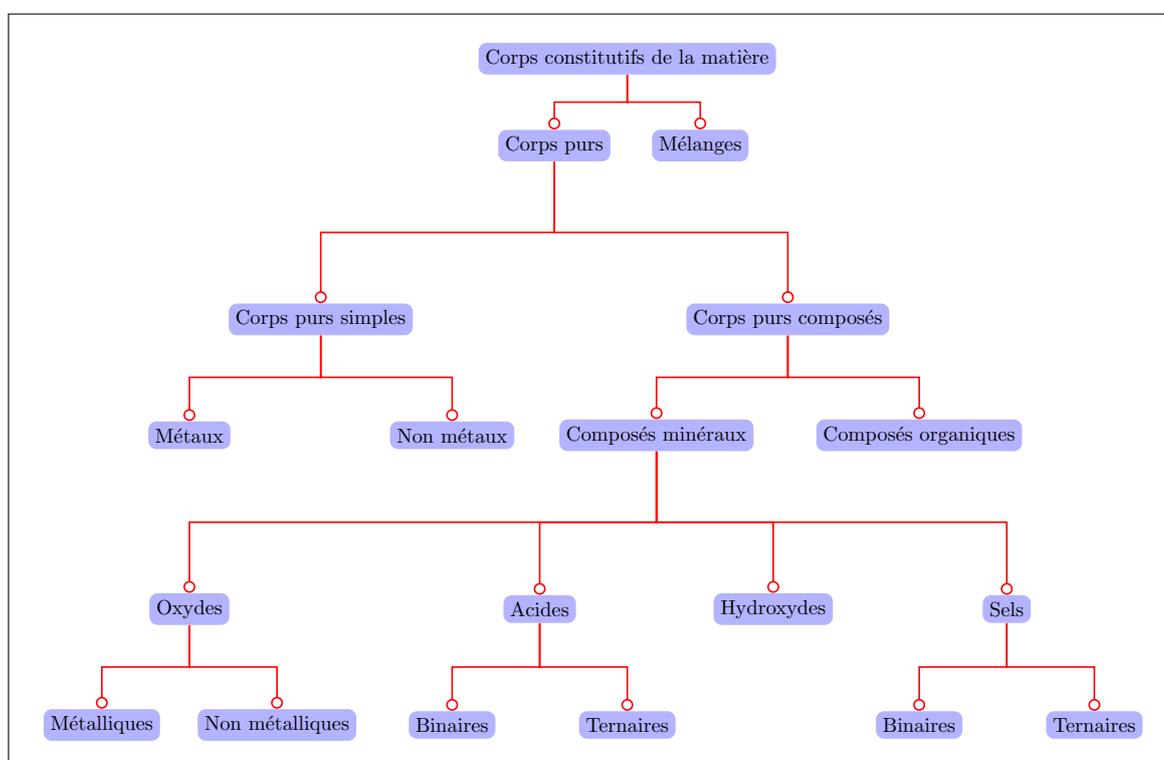


FIGURE 1.1 – Classement des corps constitutifs de la matière

## 2 Conventions

### A États de la matière

Par convention, dans la nomenclature on traite les corps purs comme étant dans leur état le plus courant lorsqu'ils sont à la surface de la Terre, soumis à une pression atmosphérique d'une atmosphère et à une température ordinaire (càd.  $\approx 25^{\circ}\text{C}$ ).

Ces conditions correspondent à celles que l'on peut s'attendre à rencontrer dans un laboratoire "normal".

Dans ces conditions, les gaz purs "courants" de l'atmosphère (Oxygène, azote, hydrogène, ...) sont diatomiques, les métaux, eux, seront pour la plupart solides. Tout ceci a une influence sur les formules les décrivant.

## B Formules chimiques

Par convention, les formules chimiques sont écrites en utilisant les symboles des éléments du tableau périodique.

En indice du symbole d'un élément dans un corps pur on écrira un naturel supérieur ou égal à 2 ( $n \geq 2$ ) selon le nombre d'atomes de cet élément présents dans la molécule. S'il n'y a qu'un atome, le "1" est sous-entendu et on ne l'écrit pas.



Ainsi, le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  comprend un atome de silicium et deux atomes d'oxygène.

### a) Fonctions chimiques

En chimie minérale, les corps purs composés appartiennent à différents types. Selon le type de fonction chimique on représentera les types de corps purs simples par des lettres permettant d'établir un "portrait robot" de la molécule formée.



$MO$  est le "portrait robot" d'un oxyde métallique :  $M$  pour le métal et  $O$  pour l'oxygène.

La connaissance des types de corps purs simples permet donc de prévoir à quel type de corps purs ou composés on a affaire. Nous y reviendrons.

## 3 Les types de corps purs

La nomenclature se préoccupe des corps les plus courants : l'hydrogène représente 75% de la masse de l'univers (et 92% des atomes), l'hélium le suit avec 24% des atomes. Ensuite, on trouve du lithium. Les autres éléments sont donc minoritaires.

Sur Terre, l'oxygène représente 47% de la masse de la croûte terrestre. Il est suivi par le silicium : 27%. Ils sont suivis par l'aluminium, le sodium, le potassium, le calcium, le fer, le magnésium et le titane. Viennent ensuite, le carbone, le fluor, le phosphore, le manganèse et le soufre. On trouve encore en abondance relative, l'hydrogène, l'azote et le chlore.

Comme on peut le constater, ce sont les périodes "supérieures" du tableau périodique qui sont représentées.

Les chimistes se sont donc surtout intéressés à ces éléments et à leurs composés.

### A Corps purs simples

Lors de l'étude plus détaillée du tableau périodique, nous approfondirons les caractéristiques des différents corps purs.

Retenons pour l'instant ce qui suit :

#### a) Les gaz rares

Les éléments de la colonne  $VIII_a$  du tableau périodiques sont tous des gaz. Ils sont mono-atomiques et ont été découverts relativement tard dans l'histoire de la chimie.

Comme ils ne réagissent pratiquement pas ni entre eux ni avec les autres corps, nous ne parlerons plus d'eux dans la nomenclature.

#### b) Les métaux

Les métaux ont un aspect métallique! Ils sont conducteurs de l'électricité. On les trouve dans les colonnes  $I_a$ ,  $II_a$  et  $III_a$  du tableau et dans les colonnes " $b$ " de ce même tableau.

Dans les conditions standards, ils forment souvent de vastes structures cristallines. Le très grand nombre d'atomes présent dans ces structures ne présage pas des proportions de métaux qui vont réagir. En conséquence, on écrit leur formule comme s'ils étaient mono-atomiques.

Fe



FIGURE 1.2 – L'Atomium est un modèle de cristal de fer.

### c) Les non-métaux

Les non-métaux sont repris dans les colonnes  $IV_a$ ,  $V_a$ ,  $VI_a$  et  $VII_a$  du tableau.

S'ils sont solides à l'état "standard", on dit qu'ils sont "amorphes". Alors, comme pour les métaux, on écrit leur formule comme s'ils étaient mono-atomiques.

S

C'est parce que, comme pour les métaux, un nombre entier arbitraire d'atomes de l'espèce considérée est susceptible de réagir.

Si, dans les conditions standards, ils sont gazeux, ils sont alors di-atomiques et on les écrit comme tels.

$N_2$

Dans ce cas, ce sera toujours un nombre pair d'atomes qui va réagir ce qui justifie cette écriture.

## B Corps purs composés

Les corps purs composés de la chimie minérale sont des molécules constituées d'atomes de corps purs simples liés entre eux dans des proportions déterminées et bien connues.

### a) Portraits robots

En chimie minérale, nous l'avons dit, les corps purs simples appartiennent à des classes qui vont permettre de prévoir le type de corps purs composés formés.

Pour identifier ces corps purs composés, on emploie une notation condensée qui permet d'identifier le type de fonction en ne notant que les types de corps purs simples constituant ces dits composés.

Les grands "acteurs" des molécules de la chimie minérale sont :

- l'hydrogène : H
- l'oxygène : O
- les métaux : M
- les non métaux : X (parfois noté nM)

## b) Quatre grandes fonctions chimiques

Les corps purs composés se répartissent en quatre grandes classes (et demi) qu'on appelle "fonctions chimiques". Selon la fonction, le type de réaction sera très différent, mais à l'intérieur d'une même fonction le type de réaction est fort semblable. Nous allons renseigner ces fonctions par une écriture en "portrait-robot". Ces "portraits-robots" ne se préoccupent pas du nombre d'atome de chaque espèce dans le composé.

1. Les oxydes qui se subdivisent en

(a) oxydes métalliques (ou oxydes basiques) : MO

(b) oxydes non-métalliques (ou oxydes acides) : XO

2. hydroxydes (ou base hydroxylées) : MOH

3. acides qui se subdivisent en

(a) acides binaires (ou hydracides) : HX

(b) acides ternaires (ou oxacides) : HXO

4. les sels qui se subdivisent en

(a) sels binaires : MX

(b) sels ternaires : MXO

Renseignons aussi les hydrures : HM

## 4 Nomenclature et nombres d'atomes dans la molécule

Les noms conventionnels donnés aux molécules varient selon la fonction chimique, le nom du métal et/ou du non-métal. Ces noms sont affectés de préfixes ou de suffixes selon le nombre d'oxygène et, éventuellement, la proportion de non-métaux présents dans la molécule.

## A Résumé de la nomenclature chimique

Formule	Fonction	Préfixe		Suffixe	de	nom du
$MH$	Hydrure			Hydr-	de	M
$MO$	Oxyde basique			Oxyde	de	M
$XO$ ( $X_xO_y$ )	Oxyde acide $y/x$					
	1/2	Hémi-		oxyde		
	2/1	Di-		oxyde		
	3/1	Tri-		oxyde		
	3/2	Sesqui-		oxyde	de	X
	5/2	Hemipent-		oxyde		
	7/2	Hemihept-		oxyde		
$MOH$	Hydroxyde (base)			Hydroxyde	de	M
$HX$	Hydracide <sup>1</sup> (acide binaire)			X	-ure	d' hydrogène
$HXO$ ( $HXO_y$ )	Oxacide (acide ternaire) $y \text{ min}^2$	Hypo-		X	-ite	
				X	-ite	d' hydrogène
	$y \text{ max}^3$	Per-		X	-ate	
				X	-ate	
$MX$	Sel binaire			X	-ure	de M
$MXO$ ( $MXO_y$ )	Sel ternaire $y \text{ min}$	Hypo-		X	-ite	
				X	-ite	de M
	$y \text{ max}$	Per-		X	-ate	
				X	-ate	

TABLE 1.1 – Nomenclature chimique

Dont le nom d'un corps pur composé comprenant un métal, si le métal impliqué est susceptible d'avoir plusieurs valences, on indique cette valence en chiffres romains entre parenthèses.

$\text{CuSO}_4$  : sulfate de cuivre (II)

## B Noms des groupements

### a) Atomes ou groupements d'atomes ayant une charge négative

- atomes
  - $\text{F}^-$  fluorure
  - $\text{Cl}^-$  chlorure
  - $\text{Br}^-$  bromure
  - $\text{I}^-$  iodure
  - $\text{O}^{2-}$  oxyde

1. Ancienne nomenclature (A.n.) : acide X-hydrique

2. A.n. : acide (préfixe)-X-eux(ite)

3. A.n. : acide (préfixe)-X-ique(ate)

- $S^{2-}$  sulfure
- groupements
  - $OH^-$  hydroxyde
  - $ClO^-$  hypochlorite
  - $ClO_2^-$  chlorite
  - $ClO_3^-$  chlorate
  - $ClO_4^-$  perchlorate
  - $NO_2^-$  nitrite
  - $NO_3^-$  nitrate
  - $MnO_4^-$  permanganate
  - $CN^-$  cyanure
  - $CH_3COO^-$  acétate
  - $HSO_3^-$  hydrogénosulfite
  - $HSO_4^-$  hydrogénosulfate
  - $CO_3^{2-}$  carbonate
  - $Cr_2O_7^{2-}$  dichromate
  - $SO_3^{2-}$  sulfite
  - $SO_4^{2-}$  sulfate
  - $PO_3^{3-}$  phosphite
  - $PO_4^{3-}$  phosphate

#### b) Atomes ou groupements d'atomes ayant une charge positive

- atomes
  - $H^+$  ion hydrogène
  - $Li^+$  ion lithium
  - $Na^+$  ion sodium
  - $Ag^+$  ion argent
  - $Mg^{2+}$  ion magnésium
  - $Cu^{2+}$  ion cuivre (II)
  - $Cu^+$  ion cuivre(I)
- groupements d'atomes :  $NH_4^+$  ion ammonium

## 5 Exercices

Complétez le tableau suivant

	Nomenclature	Formule chimique	Formule générale	C'est un ...
1	Monoxyde de carbone	CO	XO	oxyde acide
2	Oxyde d'aluminium			
3		Cl <sub>2</sub> O		
4	Nitrite de calcium			
5		AlBr <sub>3</sub>		
6	Hydroxyde de sodium			
7		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
8	Perchlorate de sodium			
9		MgSO <sub>3</sub>		
10	Iodure d'argent			
11		N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
12	Oxyde de lithium			
13		FeClO <sub>3</sub>		
14	Acide hypochloreux			
15		Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
16	Oxyde de cobalt (III)			
17		AgOH		
18	Nitrate de cuivre (II)			
19		CO <sub>2</sub>		
20	Phosphate de calcium			
21	Chlorate de baryum			
22		ZnO		
23	Sulfure de cuivre (II)			
24		SiO <sub>2</sub>		
25	Iodure de potassium			
26		CaCl <sub>2</sub>		
27	Perchlorate d'hydrogène			
28		AgNO <sub>3</sub>		
29	Hydroxyde de nickel			
30		Pb(OH) <sub>2</sub>		
31	Nitrate de mercure			
32		Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
33	Acide chlorhydrique			
34		SnO <sub>2</sub>		
35	Carbonate de manganèse			
36		N <sub>2</sub> O		
37	Chlorure de fer (III)			
38		HClO		
39	Chlorate d'hydrogène			
40		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
41	Fluorure de lithium			
42		BaSO <sub>4</sub>		
43	Sulfure de baryum			
44		HF		
45	Phosphate de calcium			
46		Ni(OH) <sub>2</sub>		
47	Acide bromhydrique			

## Chapitre 2

# Équations pondérées

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Réactifs et produits</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>Loi de Lavoisier</b> .....	<b>12</b>
	A Principe de conservation .....	12
	B Formation de molécules .....	12
	C Pondération .....	12
<b>3</b>	<b>Exercices</b> .....	<b>12</b>

---

## Introduction

Les équations chimiques correctement équilibrées (ou pondérées) sont la première étape de presque tous les raisonnements et calculs à effectuer en chimie.

Leur maîtrise est essentielle pour la suite.

### 1 Réactifs et produits

Une équation chimique transcrit la transformation de corps purs (les réactifs) en d'autres corps purs (les produits).

Ces corps purs peuvent être simples ou composés.

### 2 Loi de Lavoisier

Tout le monde connaît cette célèbre phrase.

**Loi 1** (de Lavoisier). *Rien ne se crée, rien ne se perd, tout se transforme.*

#### A Principe de conservation

La célèbre loi de Lavoisier est un principe de conservation.

Dans une réaction chimique, la masse totale est conservée. De plus, l'identité des éléments reste inchangée.

Si, lors d'un phénomène, de l'or est transformé en plomb, alors on fait de la physique nucléaire, pas de la chimie.

Dans les réactions chimiques les noyaux des atomes ne sont pas affectés et ce sont eux qui fixent l'identité de l'élément.

#### B Formation de molécules

Dans une réaction chimique, les atomes soit "seuls" (corps purs simples) soit comme constituants de molécules (corps purs composés) se recombinent pour former d'autres molécules ou s'isoler comme atomes.

##### a) Exemple

L'exemple historique de la loi de Lavoisier est celui de la décomposition de l'eau.



Les quatre hydrogènes et les deux oxygènes présents dans deux molécules d'eau vont se recombinaison et former deux "molécules" de di-hydrogènes et une de di-oxygène.

#### C Pondération

Dans l'équation reflétant une réaction chimique, il faut donc que les nombres des atomes de chaque élément se trouvent en même nombre dans les réactifs et dans les produits.

Une équation qui obéit à cette règle est dite "pondérée".

### 3 Exercices

## **Deuxième partie**

# **De la structure de l'atome aux liaisons chimiques**



# Chapitre 3

## Le tableau périodique

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Découverte du tableau par Mendéléev</b> . . . . .	<b>16</b>
A	Les familles . . . . .	16
B	Les périodes . . . . .	16
<b>2</b>	<b>Analyse du tableau périodique complet</b> . . . . .	<b>17</b>
A	Les familles . . . . .	17
B	Les périodes . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Caractère métallique</b> . . . . .	<b>18</b>

---

## 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.

## 1 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 ( $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$ )

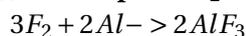
Ce sont les métaux alcalino-terreux. (Car on les trouve dans les terres alcalines.)

#### 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

Mendéléev 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.

## 2 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'associant 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.

## 3 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.

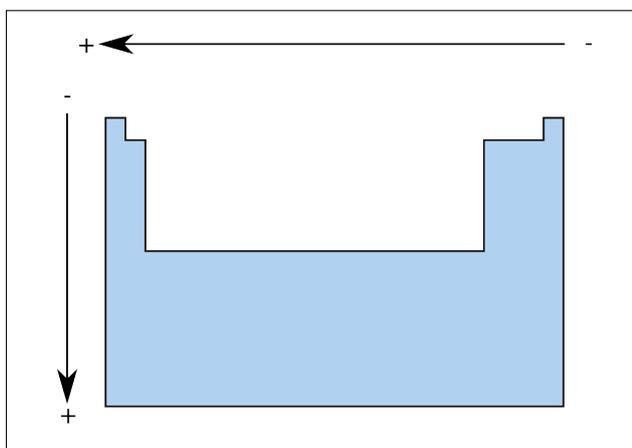


FIGURE 3.1 – Évolution du caractère métallique dans le tableau périodique.

L'élément le moins métallique est donc le fluor.

L'élément le plus métallique sera le francium.

# Chapitre 4

## La structure de l'atome

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Rappel : Le modèle de Rutherford-Chadwick</b> . . . . .	<b>20</b>
A	Notion d'isotope . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Faits expérimentaux</b> . . . . .	<b>21</b>
A	Flammes colorées . . . . .	21
B	Le rayonnement du corps noir . . . . .	21
C	Constat . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Le modèle de Bohr</b> . . . . .	<b>21</b>
A	Les niveaux d'énergie des électrons . . . . .	21
B	Le modèle de Bohr (1913) . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Au-delà du modèle de Bohr</b> . . . . .	<b>26</b>
A	Les quatre nombres quantiques : n, l, m, s . . . . .	26
B	Le remplissage des couches selon les quatre nombres quantiques . . . . .	27
C	Les règles de remplissage des orbitales . . . . .	29
D	Structure électronique des atomes . . . . .	30
<b>5</b>	<b>La structure du tableau périodique et la mécanique quantique</b> . . . . .	<b>33</b>
A	Répartition des électrons dans les atomes des périodes 1, 2, et 3 . . . . .	33
B	Le tableau périodique et le modèle de Bohr . . . . .	33
C	Et les périodes suivantes? . . . . .	33
D	Notation des structures électroniques BIS . . . . .	34

---

## 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.  $m_{p^+} \approx m_{n^0}$
  5.  $m_{atome} \approx m_{noyau}$
  6.  $\varnothing_{atome} \approx 10^4 \cdot \varnothing_{noyau}$
- d'un (ou d') electron(s) :
  1. en orbite autour du noyau (cfr. système planétaire)
  2.  $|q_{e^-}| = q_{p^+}$
  3.  $n_{e^-} = n_{p^+}$  : atome électriquement neutre
  4.  $m_{e^-} \approx \frac{1}{1000} m_{p^+}$

#### 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 (Isotopes).

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 :

$${}^A_Z X \quad (4.1)$$

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<sup>ème</sup> 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.

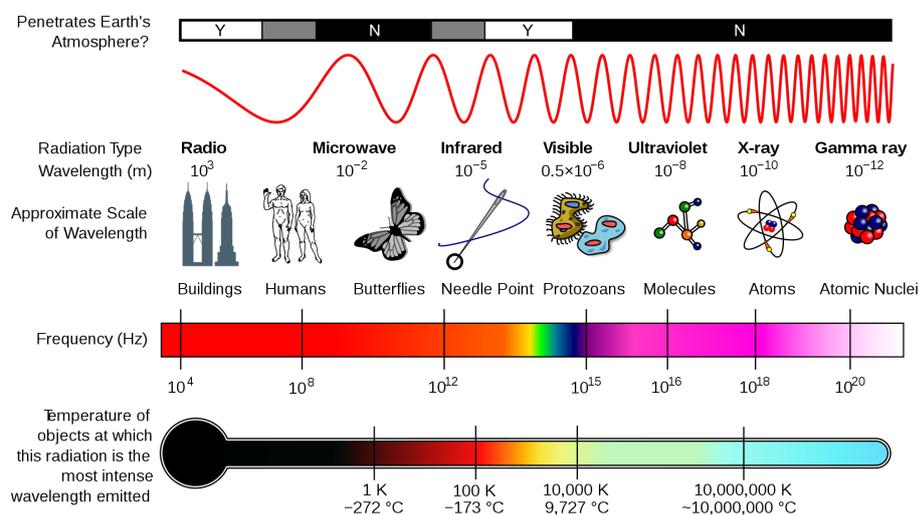


FIGURE 4.1 – Spectre de la lumière et des ondes électromagnétiques Source : Wikipedia

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!

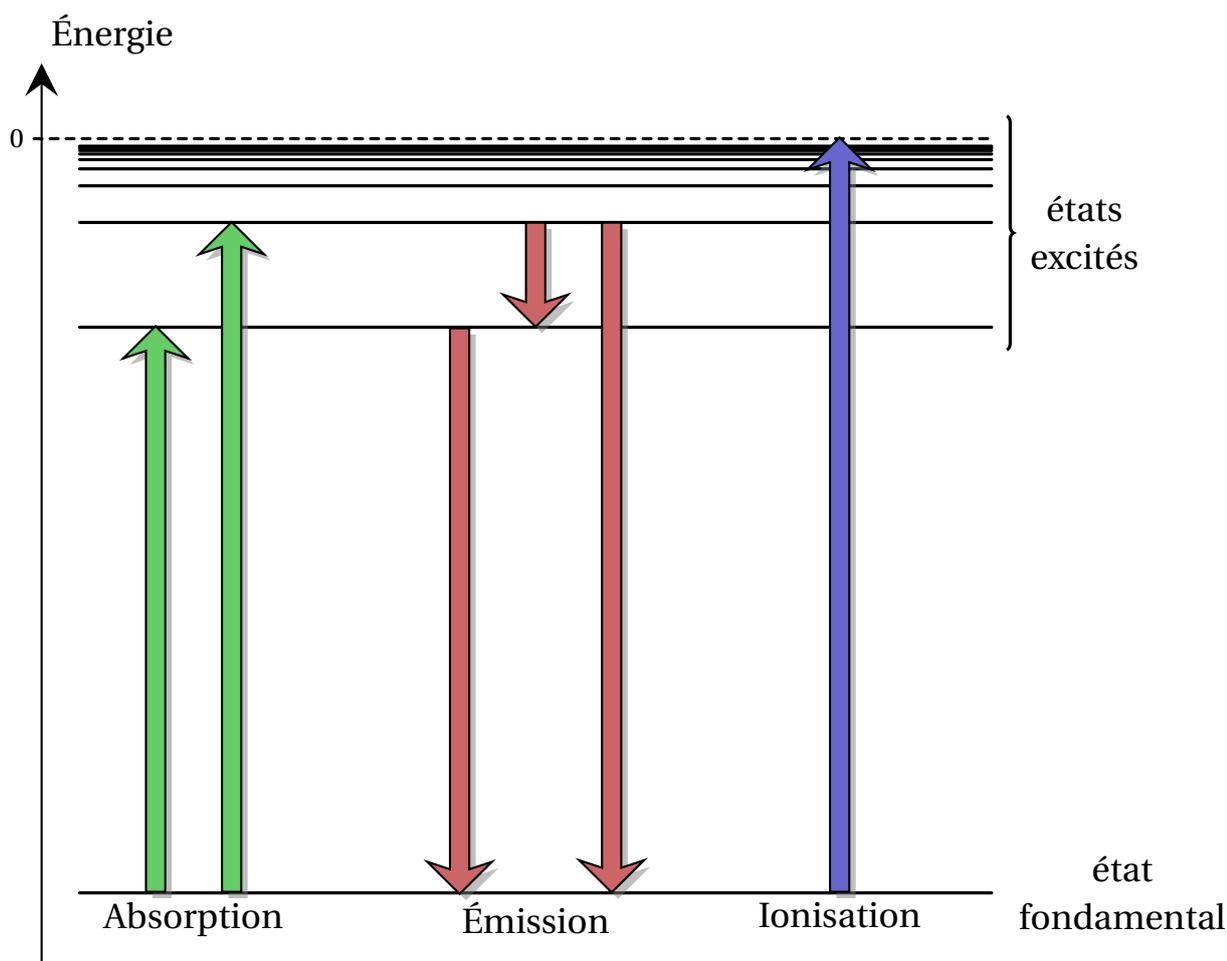


FIGURE 4.2 – Transitions électroniques dans l' atome de Bohr.

#### 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.  $m_{p^+} \approx m_{n^0}$
  5.  $m_{\text{atome}} \approx m_{\text{noyau}}$
  6.  $\varnothing_{\text{atome}} \approx 10^4 \cdot \varnothing_{\text{noyau}}$

- 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...

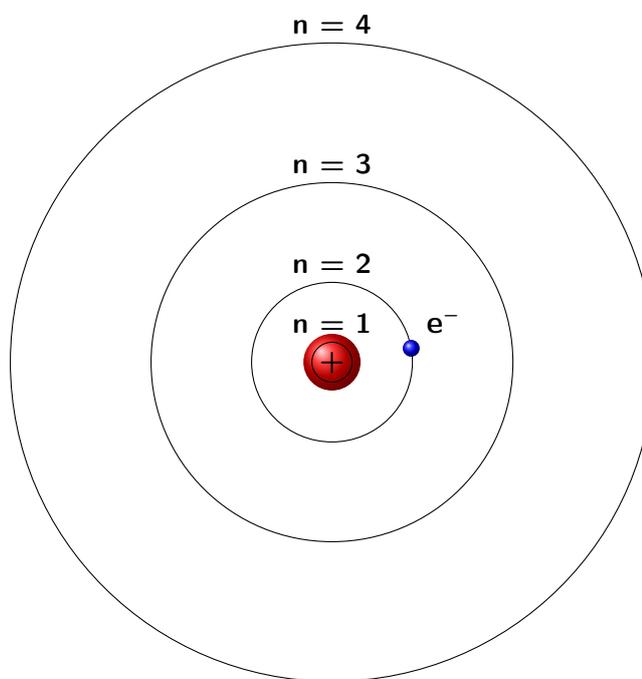


FIGURE 4.3 – L'atome de Bohr.

#### 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 nombres 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"<sup>1</sup>)

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 alphabétiques : "g, h ..."

#### d) Le nombre quantique de spin : s

Le nombre quantique de spin s est du 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"  $\downarrow$ .

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

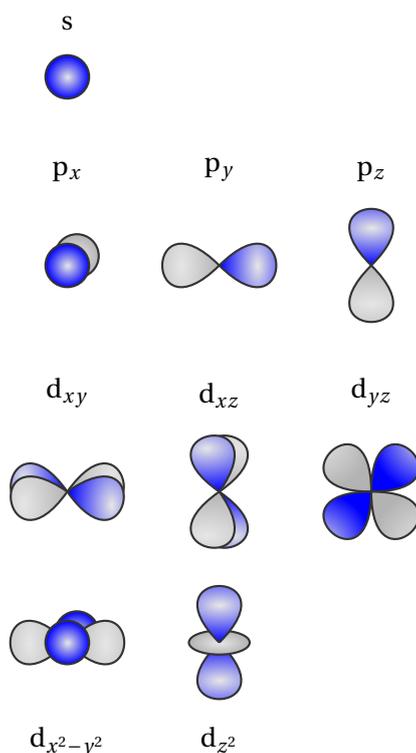


FIGURE 4.4 – La forme des orbitales "s", "p" et "d"

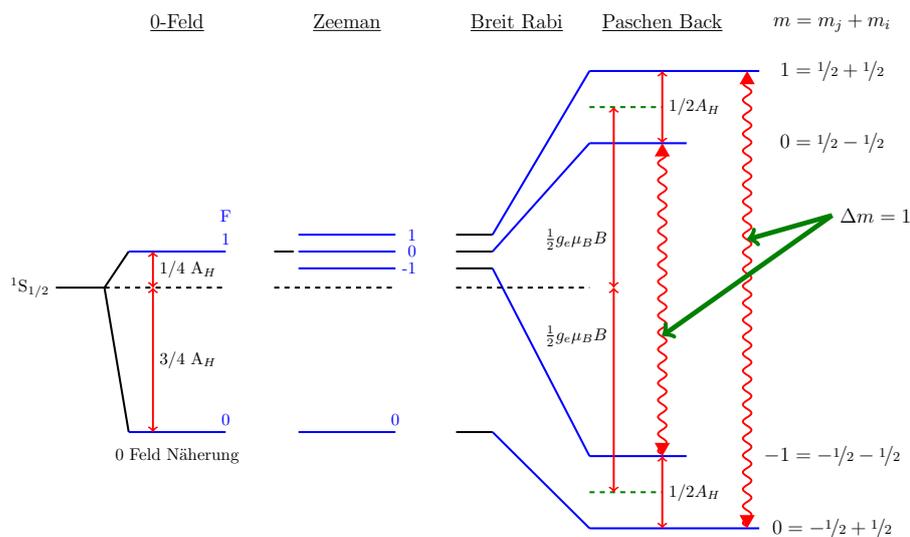


FIGURE 4.5 – Les couches se résolvent en orbitales sous l'action d'un champ magnétique.

## 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 4.1 – 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 (Règle de Klechkowski).

*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.

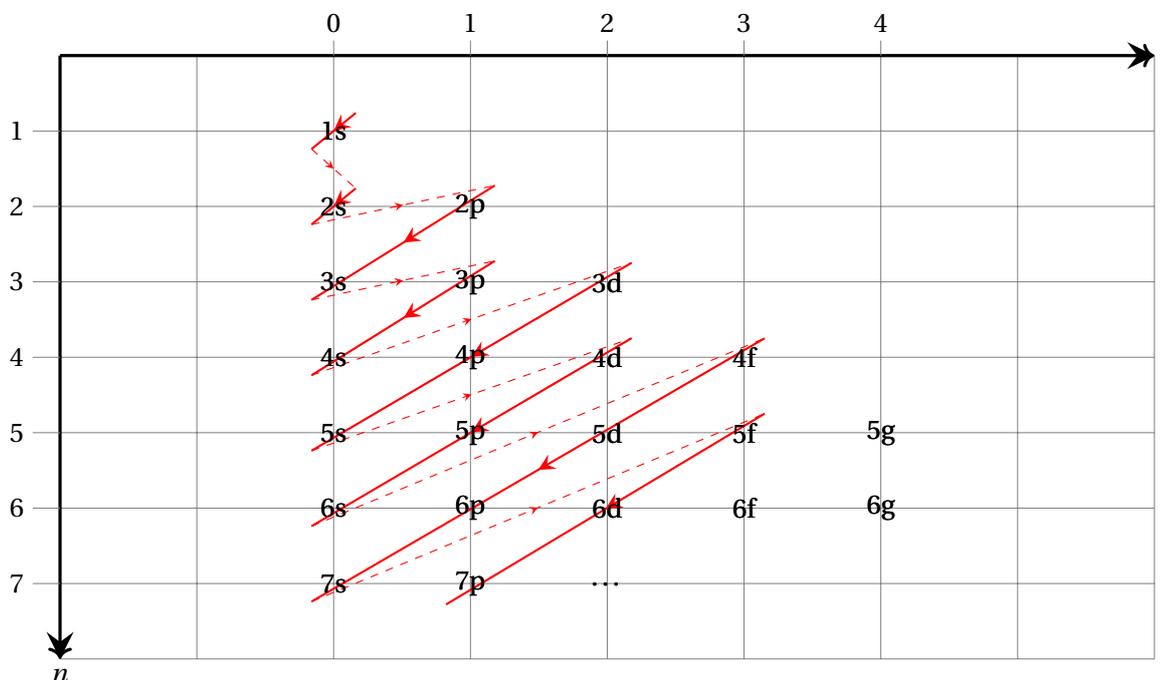


FIGURE 4.6 – Le diagramme de Klechkowski.

### 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 (Règle de Hund).**

*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.

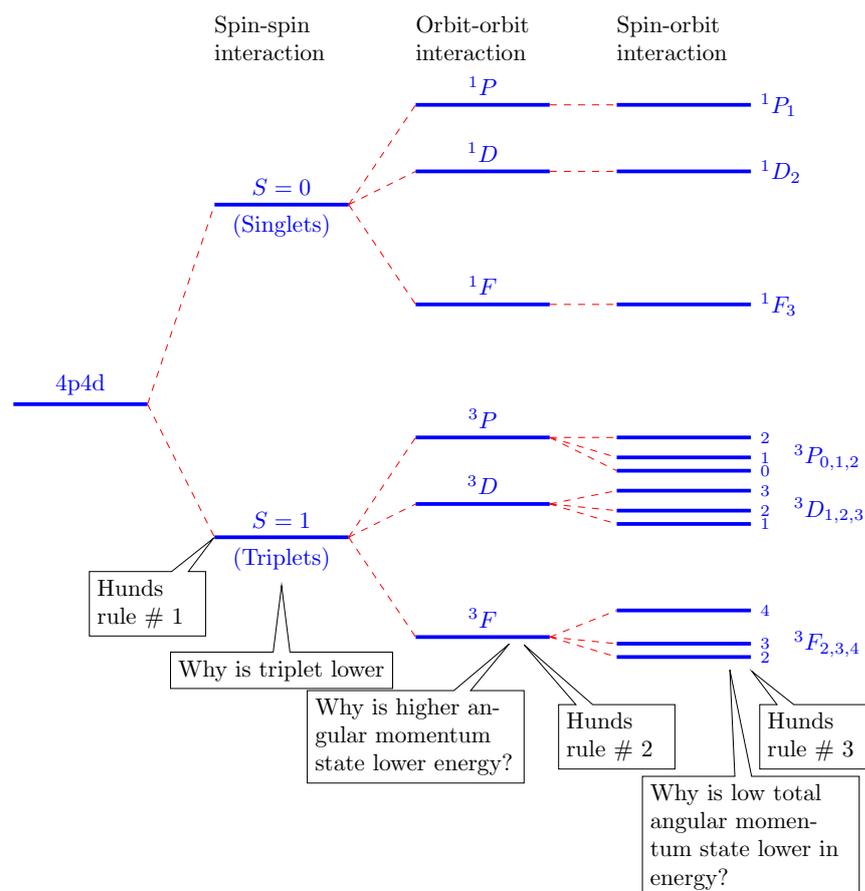


FIGURE 4.7 – Application des règles de Hund.

## 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 4.6 p. 29) 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 4.2 – L'ordre de remplissage des orbitales

Nous pouvons utiliser le tableau du nombre d'électrons par orbitales (voir 4.1 p. 28) 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 4.3 – 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  $2s^2$ .

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 :  $[He]2s^22p^1$

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

Son Z vaut 29 et donc :

$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$

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.

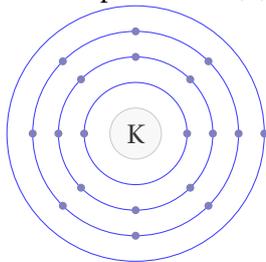
Un électron de l'orbitale 2p va donc "passer" une fraction de son temps plus proche du noyau que les électrons de l'orbitale 2s!

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  $2e^-$  de l'orbitale 2s et les  $6e^-$  de l'orbitale 2p :  $8e^-$  au total donc.

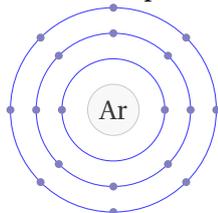
**(i) Représentation simplifiée** Reprenons un des exemples précédents et représentons les orbitales comme des cercles concentriques sur lesquels vont venir se disposer les électrons.

Z=19 le potassium (K) :  $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$



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

Ar :  $1s^22s^22p^63s^23p^6$



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
H	$1e^-$				
He	$2e^-$				
Li	$2e^-$	$1e^-$			pourpre
Be	$2e^-$	$2e^-$			
B	$2e^-$	$3e^-$			
↓					
F	$2e^-$	$7e^-$			
Ne	$2e^-$	$8e^-$			
Na	$2e^-$	$8e^-$	$1e^-$		orange
↓					
Ar	$2e^-$	$8e^-$	$8e^-$		
K	$2e^-$	$8e^-$	$8e^-$	$1e^-$	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. 31).

# Chapitre 5

## Les ions

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Introduction</b> . . . . .	<b>36</b>
A	Mise en situation . . . . .	36
<b>2</b>	<b>L'électrisation des atomes</b> . . . . .	<b>36</b>
A	Les ions dans les solutions aqueuses . . . . .	36
B	Les ions dans la plupart des solides ioniques . . . . .	37
<b>3</b>	<b>L'électronégativité</b> . . . . .	<b>42</b>
A	Éléments électropositifs et électronégatifs . . . . .	42
B	L'électronégativité $\epsilon^-$ . . . . .	42
C	Variation de l'électronégativité . . . . .	42
D	Énergie d'ionisation et électronégativité . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Le modèle de l'octet</b> . . . . .	<b>44</b>
A	Les cations : nombre d'électrons perdus lors de l'ionisation . . . . .	44
B	Les anions : nombre d'électrons acquis lors de l'ionisation . . . . .	45
C	Règle de l'octet . . . . .	46

---

## 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 <sup>-1</sup>	Anions	mgL <sup>-1</sup>
$Ca^{2+}$	...	$Cl^-$	...
$Na^+$	...	$F^-$	...
$Fe^{2+}$			

TABLE 5.1 – 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 neutre<sup>1</sup>, 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)*  $e^-$ .

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.

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

### 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 :

			Cations :			
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 Lavoisier<sup>2</sup>, les électrons ne disparaissent pas. Nous ne pouvons donc pas les soustraire mais uniquement les additionner.

Nous écrivons donc :

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

			Anions :			
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 écrivons donc :

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

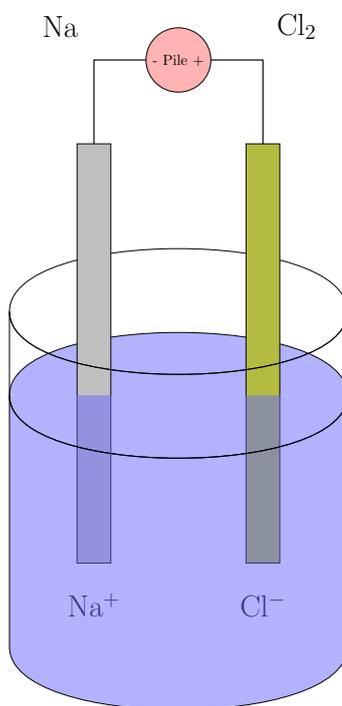
## B Les ions dans la plupart des solides ioniques

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).

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



1

FIGURE 5.1 – 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 de 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  $\mu g$  d'hydrogène contient ce nombre d'électrons. Si l'on pouvait ioniser complètement cette masse d'hydrogène et écarter 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.

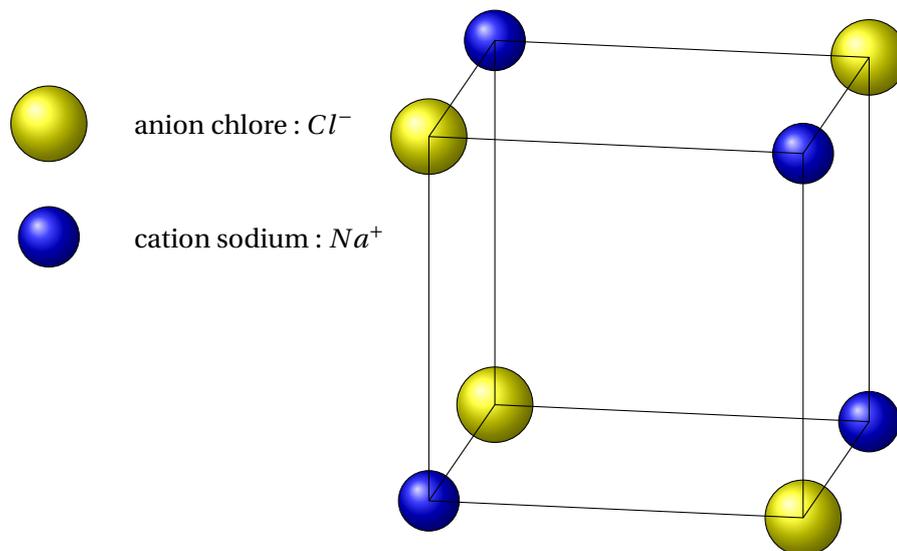


FIGURE 5.2 – Structure de base de Na Cl.

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.

### 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  $Na_{N_{Av}}Cl_{N_{Av}}$ .

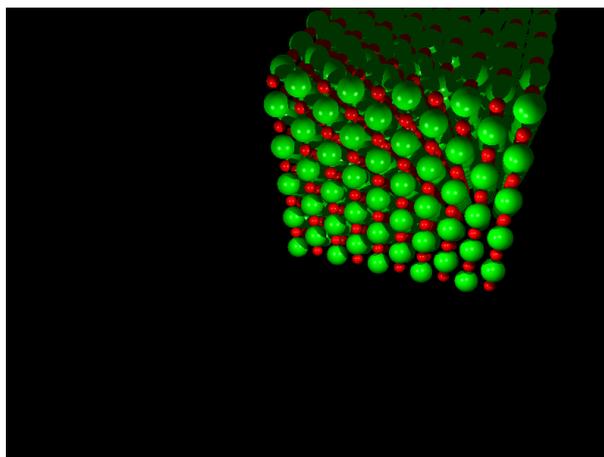


FIGURE 5.3 – Structure de Na Cl : Les ions chlore sont représentés en vert, les ions sodium en rouge.

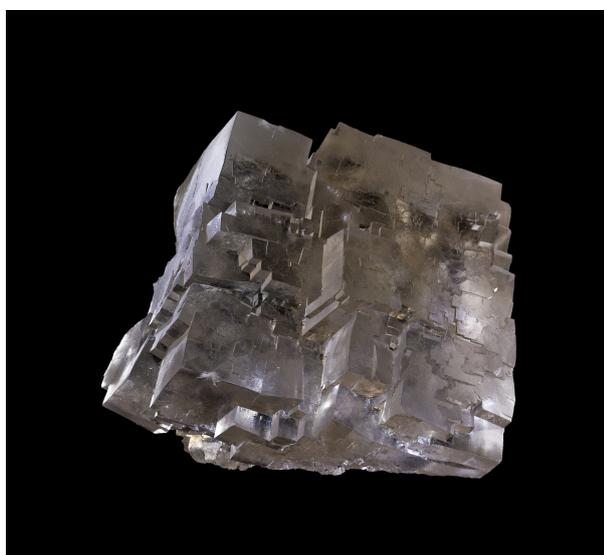


FIGURE 5.4 – Un grain de sel. Source : [Wikipedia](#)

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.

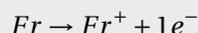
#### B L' électronégativité $\epsilon^-$

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).

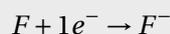
*Exemple 1* (Le francium). L' élément le plus électropositif (et donc le moins électronégatif) est le francium.

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  $\epsilon^-$ . 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  $R \approx 160 \text{ pm}$
- $Na$  :  $E_1 = 5,14 \text{ eV}$  et  $R \approx 170 \text{ pm}$
- $K$  :  $E_1 = 4,34 \text{ eV}$  et  $R \approx 216 \text{ pm}$

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.

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2} \quad (5.1)$$

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

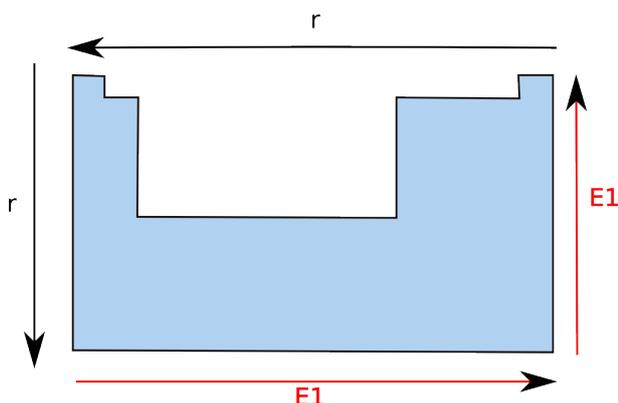


FIGURE 5.5 – Lien entre le rayon atomique, l'énergie de première ionisation  $E_1$  et l'électronégativité dans le tableau périodique.

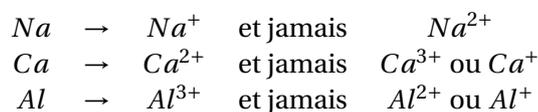
## 4 Le modèle de l'octet

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

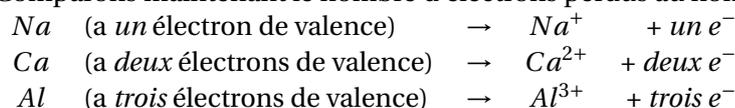
#### a) Le nombre d'électrons perdus est toujours le même pour un métal donné



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

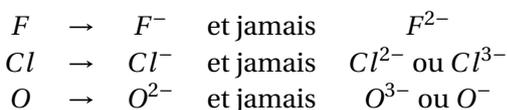
Les gaz rares sont inertes du point de vue de la réactivité chimique et donc particulièrement stables. Nous avons affirmé, par ailleurs, qu'un principe physique disait que les systèmes tendaient spontanément vers des états plus stables. Il est donc raisonnable d'affirmer que les métaux s'ionisent pour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

#### Règle 3 (Octet et éléments métalliques).

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.

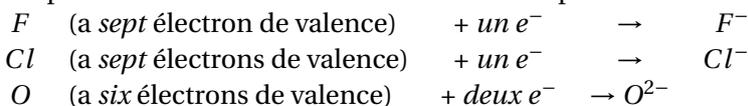
## B Les anions : nombre d'électrons acquis lors de l'ionisation

### 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** (Octet et éléments non-métalliques).

*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** (Octet et familles $I_a$ , $II_a$ , $III_a$ ).

*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** (Octet et familles $VI_a$ , $VII_a$ ).

*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** (Octet et familles $IV_a$ , $V_a$ ).

*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 6

## Les liaisons

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Octet et représentation de Lewis</b> . . . . .	<b>48</b>
A	Liaison ionique et représentations de Lewis . . . . .	48
B	Représentation de Lewis et molécules . . . . .	49
<b>2</b>	<b>Les liaisons chimiques</b> . . . . .	<b>49</b>
A	Introduction . . . . .	49
B	Différence d'électronégativité . . . . .	49
C	Liaison ionique . . . . .	49
D	Liaison covalente . . . . .	50
E	Liaison hydrogène . . . . .	53
F	Liaisons covalentes datives . . . . .	57
<b>3</b>	<b>Hybridation</b> . . . . .	<b>58</b>
A	Rappel . . . . .	58
B	Illustration : remplissage de l'orbitale $2sp$ . . . . .	58
C	Orbitales $\sigma$ et $\pi$ . . . . .	61
D	Hypervalence : l'hybridation $dsp$ . . . . .	66
E	Influence sur la géométrie des orbitales . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Liaison de van der Waals</b> . . . . .	<b>71</b>

---

# 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 6.1 – 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  $VII_a$ .

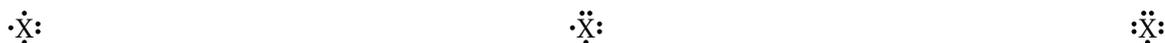


FIGURE 6.2 – Représentation de Lewis pour les familles  $V_a$  à  $VII_a$

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 6.3 – Représentation de Lewis pour  $Na, Mg, Si$

#### (ii) De P à Ar : les doublets



FIGURE 6.4 – 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.

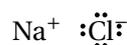
Par contre, les électrons célibataires eux peuvent passer d'un atome à autre.

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

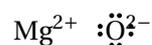
Le nombre d'électrons célibataires d'un élément va donner la valence de cet élément.

### b) 2 exemples simples

#### (i) NaCl



#### (ii) MgO



## 2 Les liaisons chimiques

Quid de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{Cl}_2$  ... ?

### A Introduction

Clairement,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$  ne peuvent s'expliquer par des liaisons ioniques. Nos 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' $\epsilon^-$  et la plus petite.

### C Liaison ionique

**Définition 9** (Liaison ionique).

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** (Liaison covalente).

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 nombreux<sup>1</sup> 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.

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.



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

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

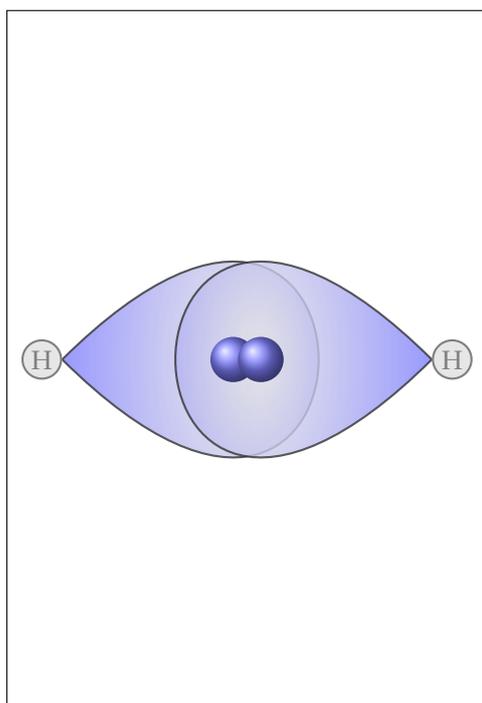


FIGURE 6.5 –  $H_2$  : Orbitale moléculaire et mise en commun des électrons

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

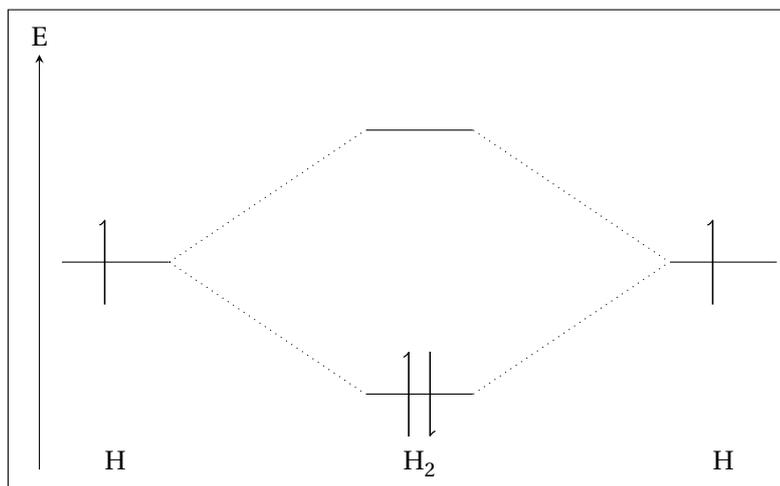
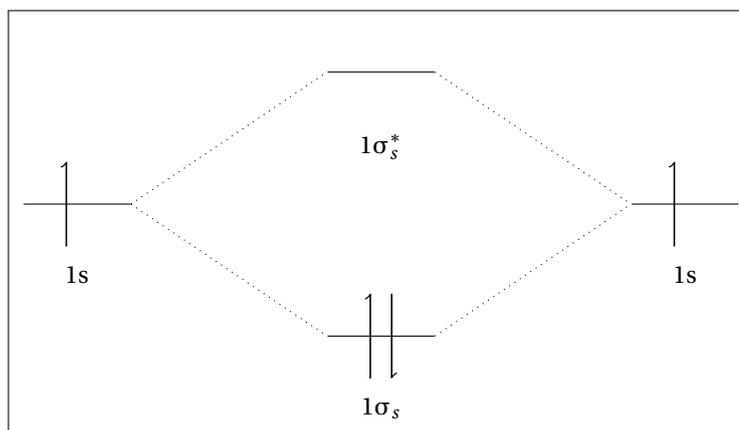


FIGURE 6.6 –  $H_2$  : Orbitale moléculaire et niveaux d'énergie

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

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.

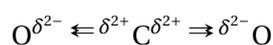
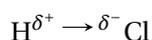
FIGURE 6.7 –  $H_2$  : Orbitale liante  $\sigma$ **(ii) Liaisons covalentes polarisées****Définition 12** (Liaison covalente polarisée).

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** (Liaison covalente polarisée).

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  $\delta$  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  $CO_2$  ne l'est pas!

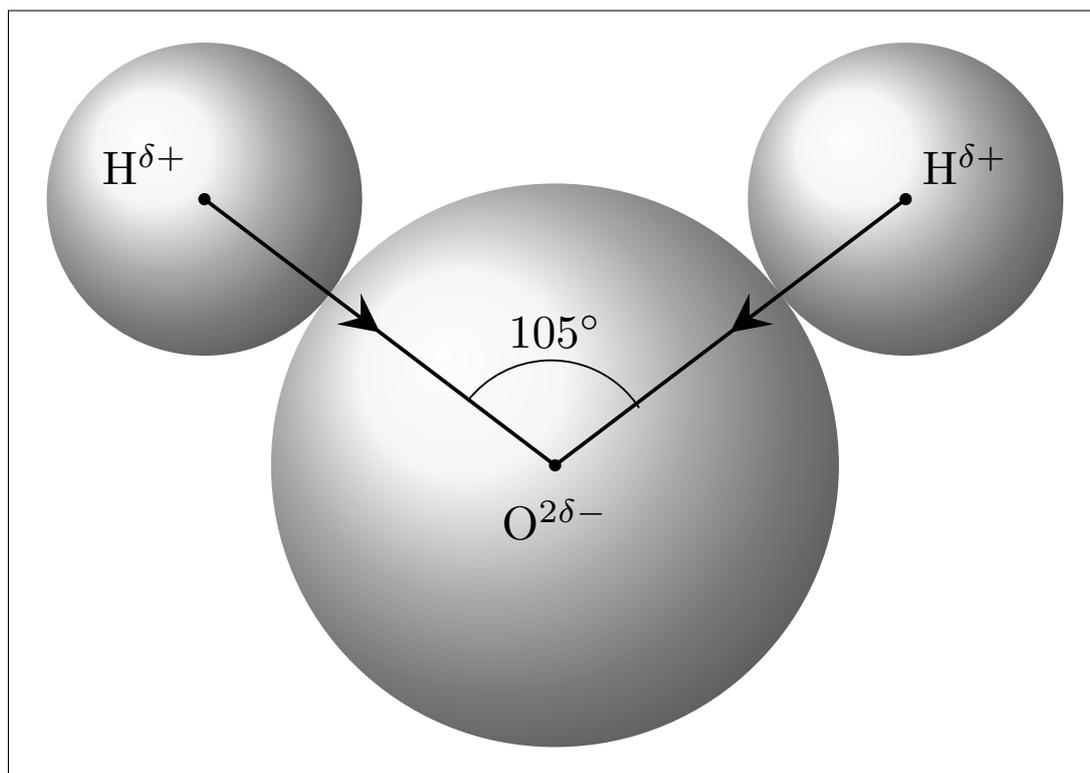


FIGURE 6.8 – Dipole électrique dans la molécule d'eau

#### 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.

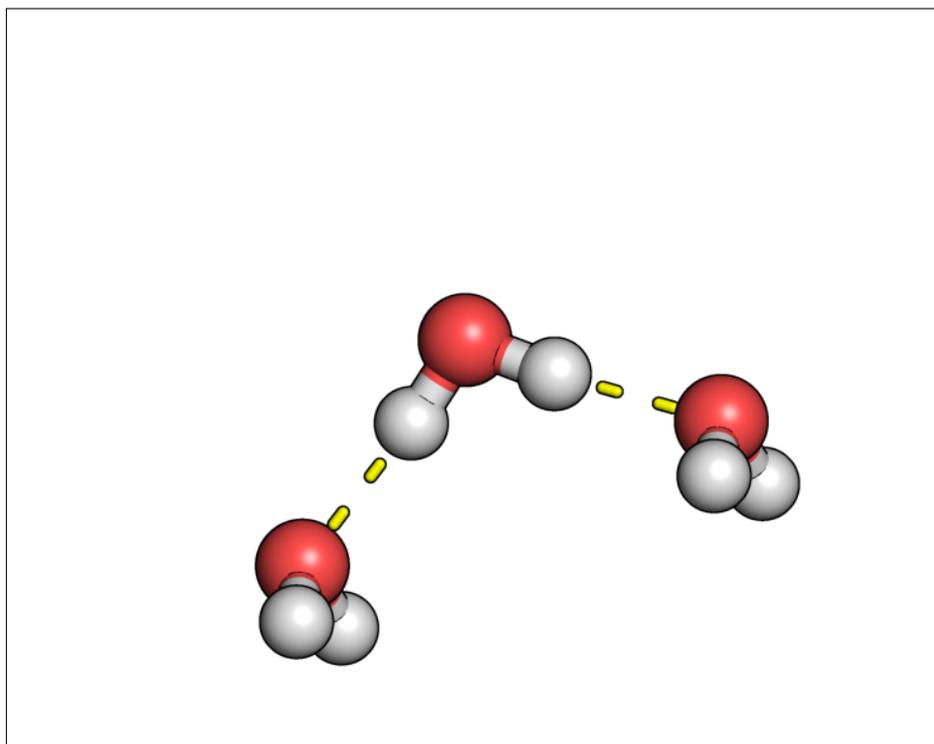


FIGURE 6.9 – Ponts hydrogène (en jaune) entre trois molécules d'eau

De véritables chaînes et structures peuvent apparaître ainsi.

On rencontre aussi ce type de liens dans des molécules comprenant 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.

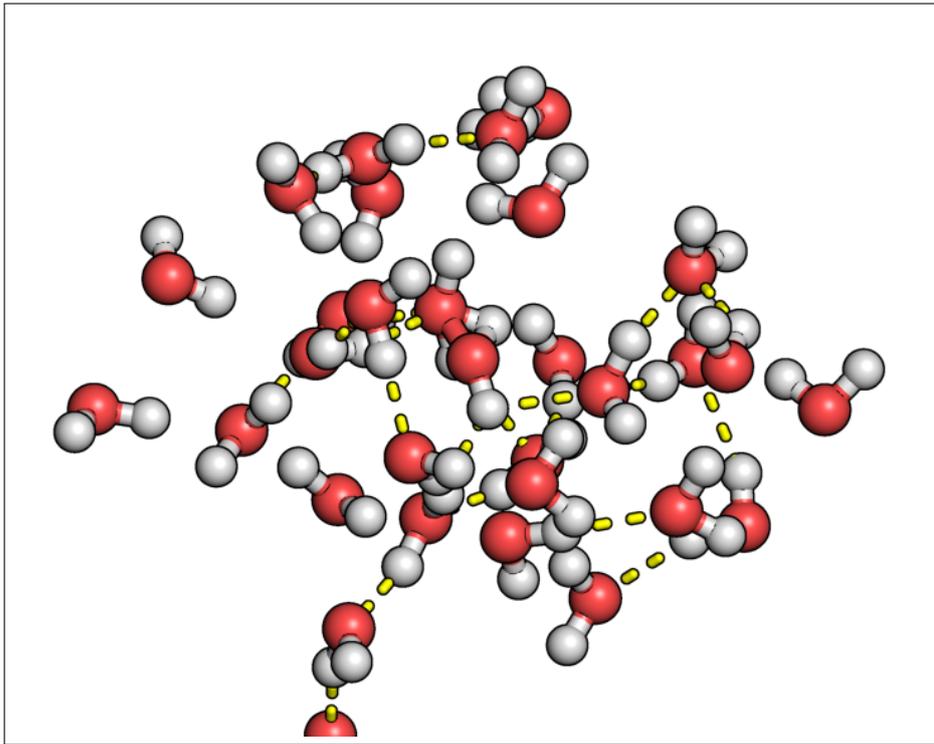


FIGURE 6.10 – Ponts hydrogène dans l'eau liquide

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

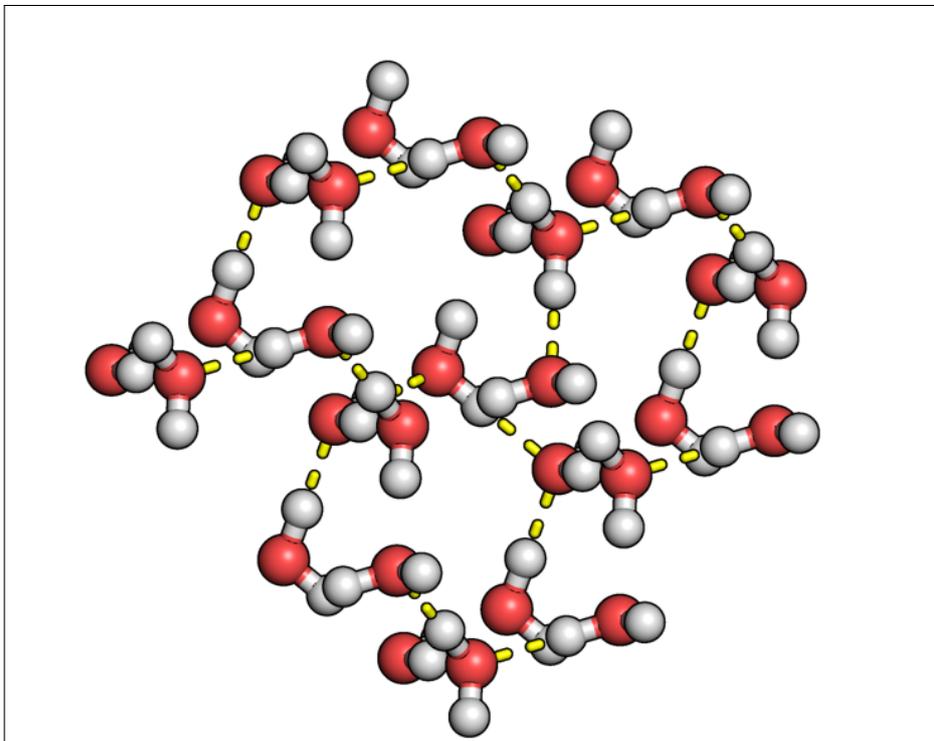


FIGURE 6.11 – Ponts hydrogène dans la glace (1)

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

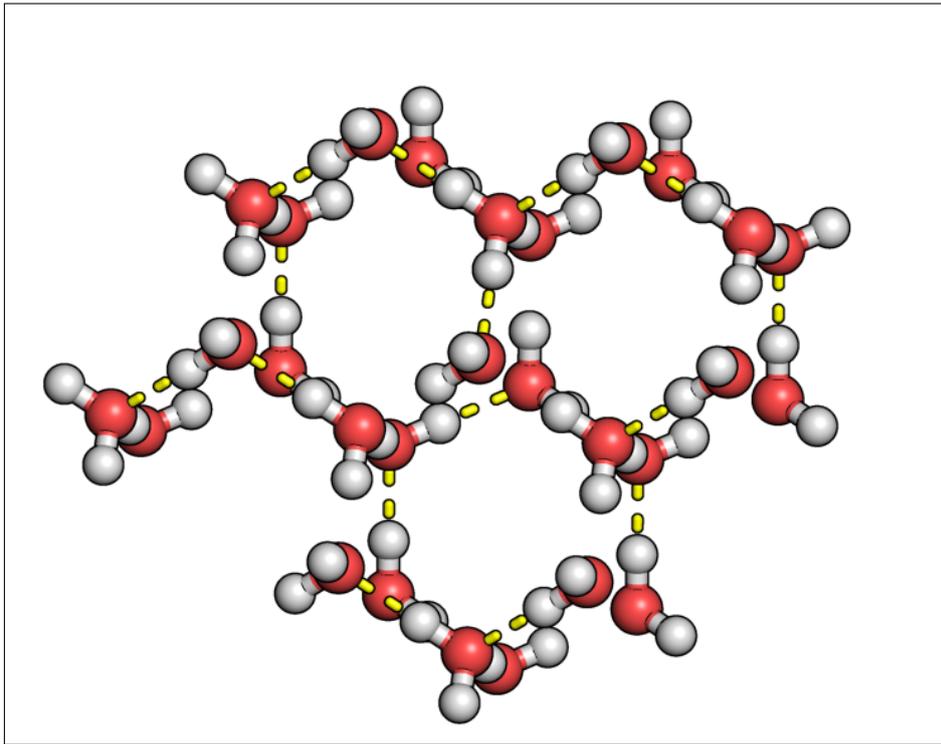


FIGURE 6.12 – Ponts hydrogène dans la glace (2)

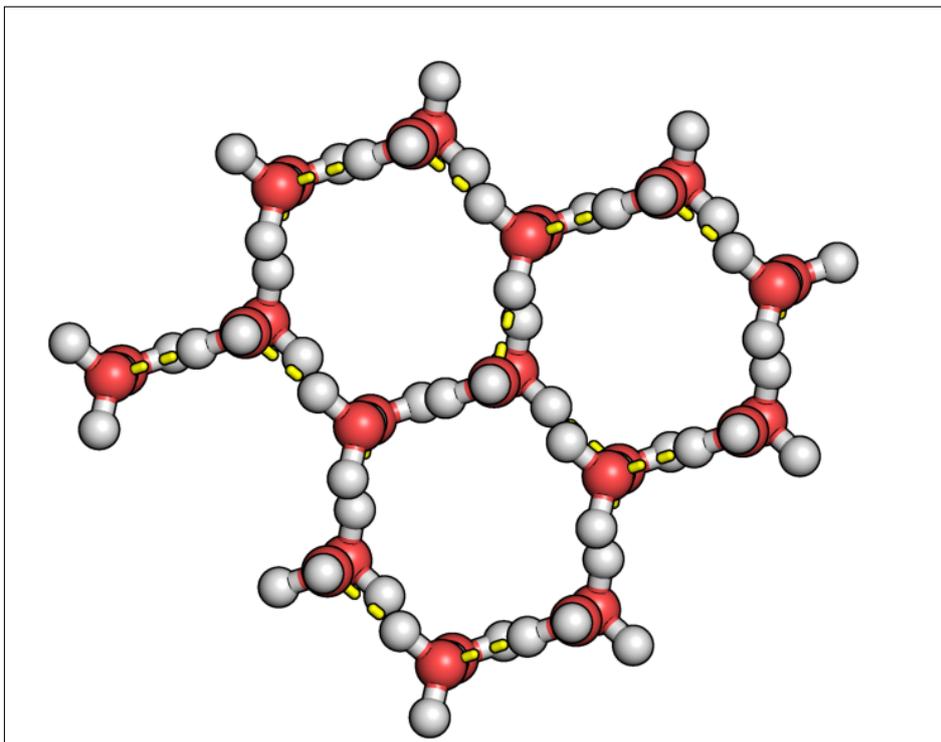


FIGURE 6.13 – Ponts hydrogène dans la glace (3)

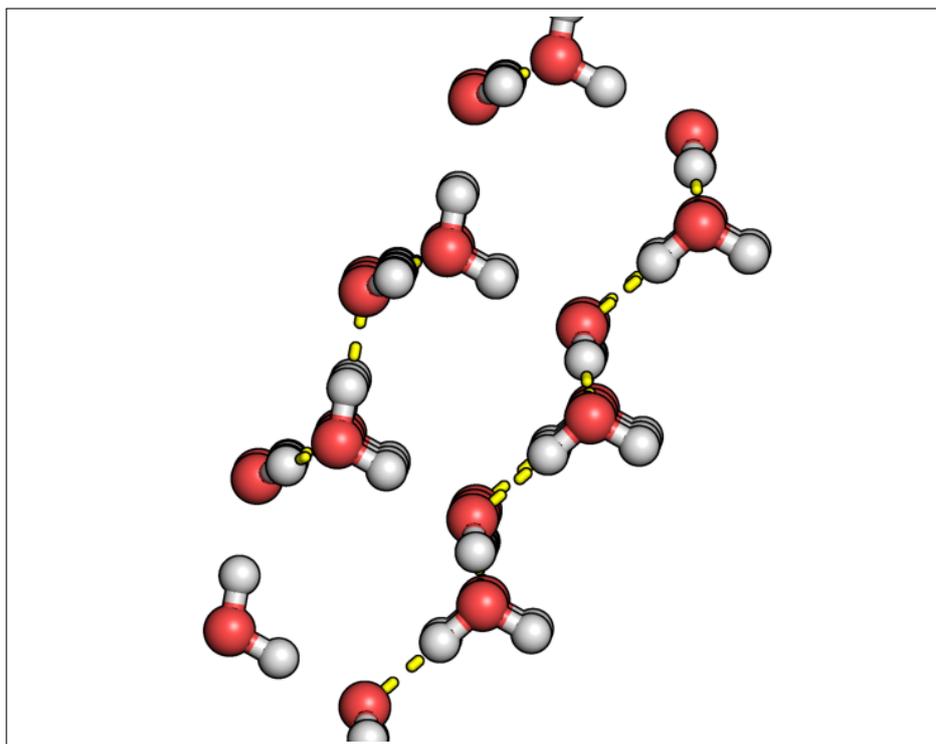


FIGURE 6.14 – Ponts hydrogène dans la glace (4)

- 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 Kyrk<sup>2</sup> :

<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** (Liaison covalente dative).

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

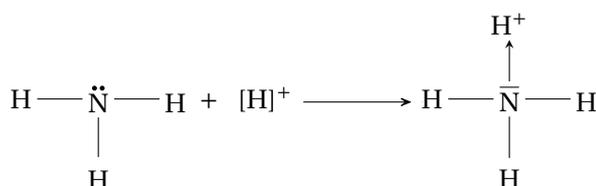
**Schéma 2** (Liaison covalente dative).

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").

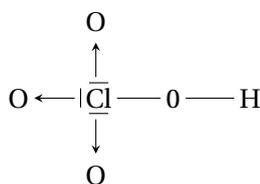


La formation de l'ammonium s'explique par une liaison dative :

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  $2s$ .

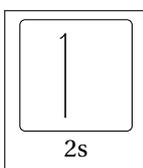
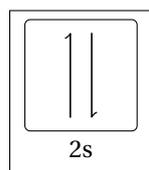
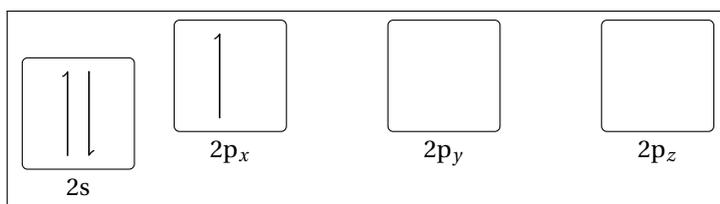
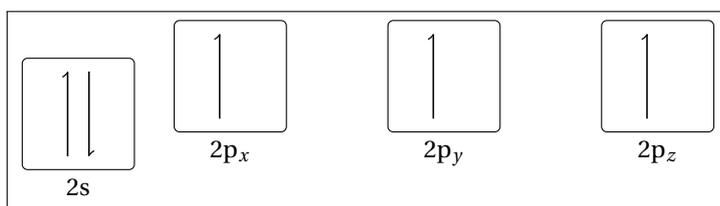


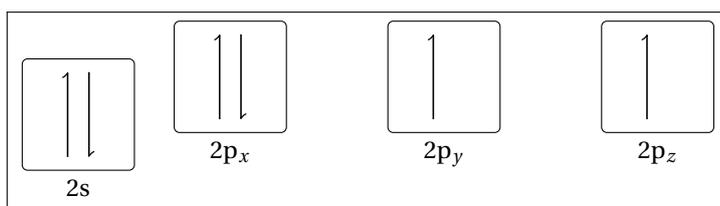
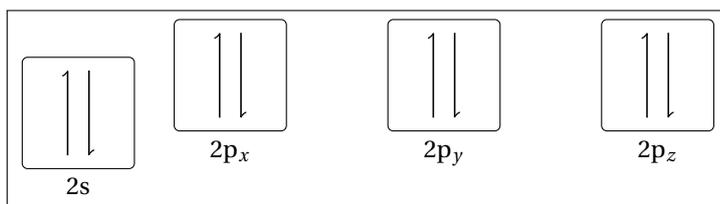
FIGURE 6.15 – Premier électron :  $2s^1$

FIGURE 6.16 – 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 6.17 – troisième électron :  $2s^22p^1$ FIGURE 6.18 – cinquième électron :  $2s^22p^3$ **(iii) Les trois derniers électrons**

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

FIGURE 6.19 – sixième électron :  $2s^22p^4$ FIGURE 6.20 – huitième électron :  $2s^22p^6$ **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".

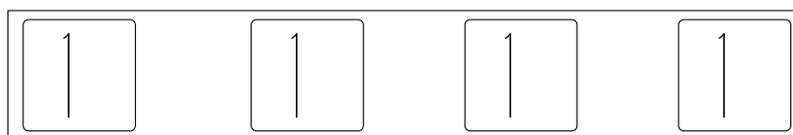


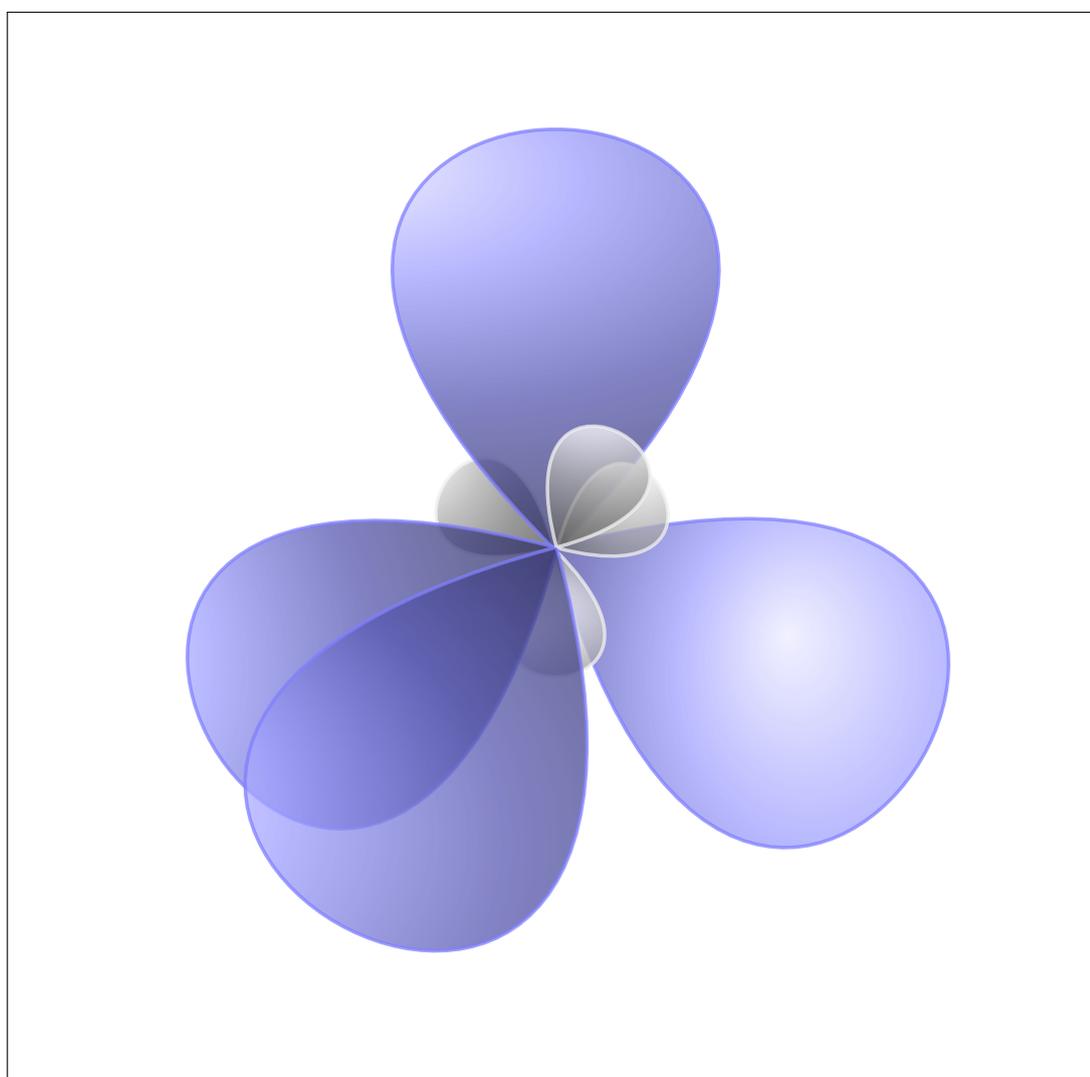
FIGURE 6.21 – Hybridation du carbone : promotion

*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 6.22 – Structure tétraédrique des quatre orbitales hybridées  $sp^3$  du carbone

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

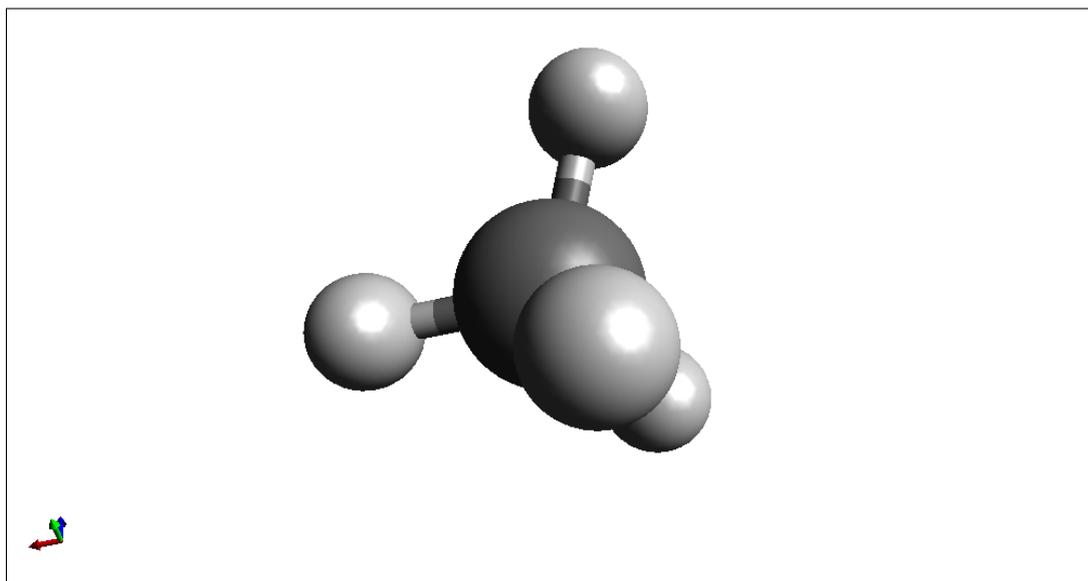


FIGURE 6.23 – Modèle tétraédrique du méthane

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 $\sigma$ et $\pi$

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  $2p$ .

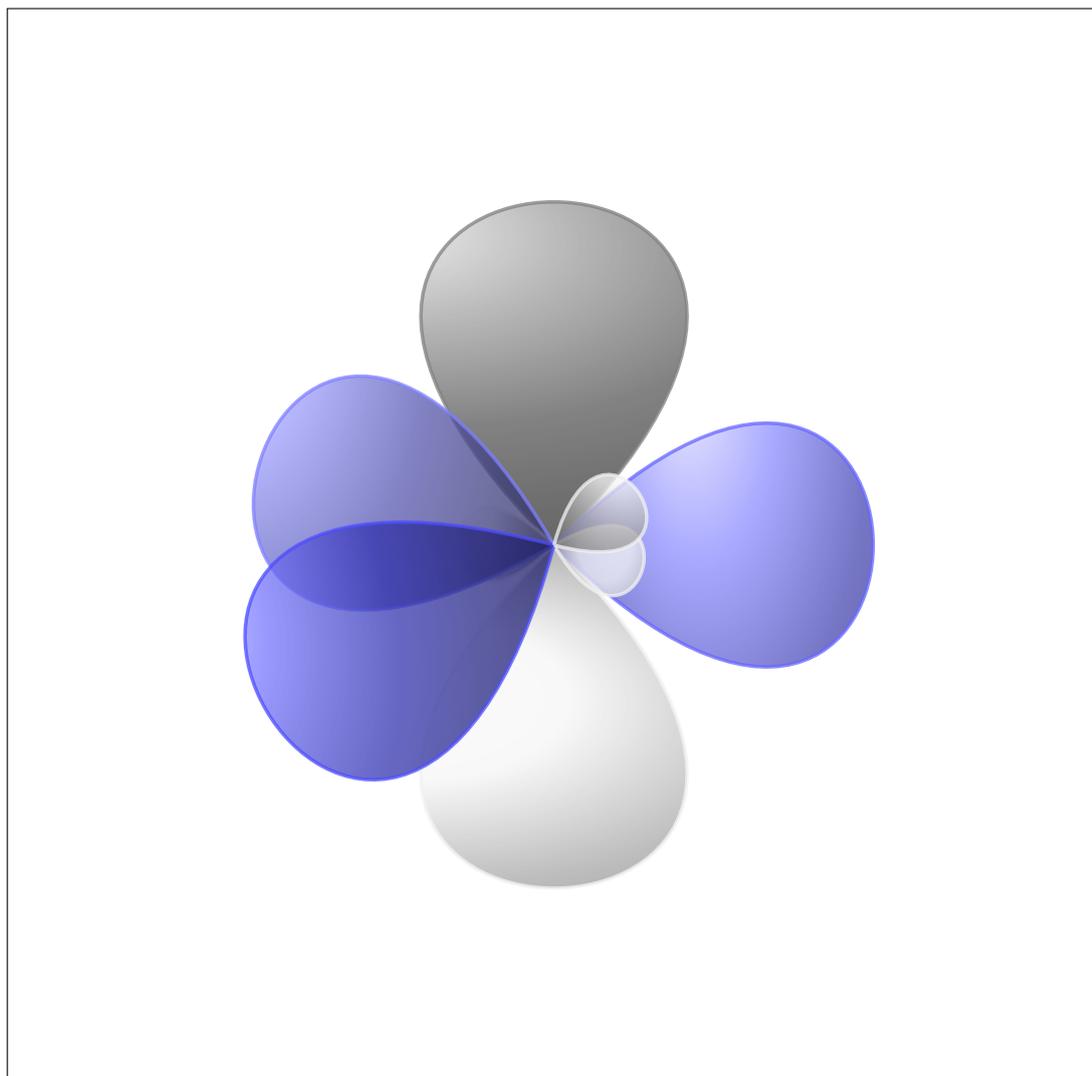


FIGURE 6.24 – Hybridation  $2sp^2$  du carbone : 3 orbitales  $2sp$ , une  $2p$  (2 lobes verticaux)

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

#### a) Liaisons simples et orbitales $\sigma$

Les orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  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  $\sigma$ .

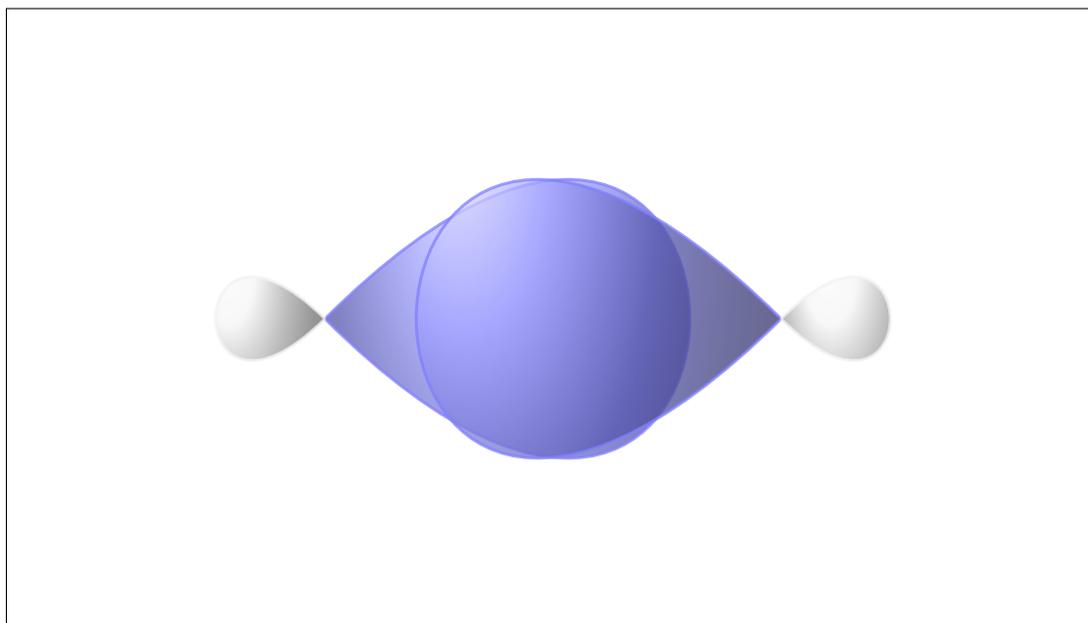


FIGURE 6.25 – Orbitale moléculaire  $\sigma$  entre deux carbones résultant de la mise en commun d'électrons de deux orbitales  $sp$

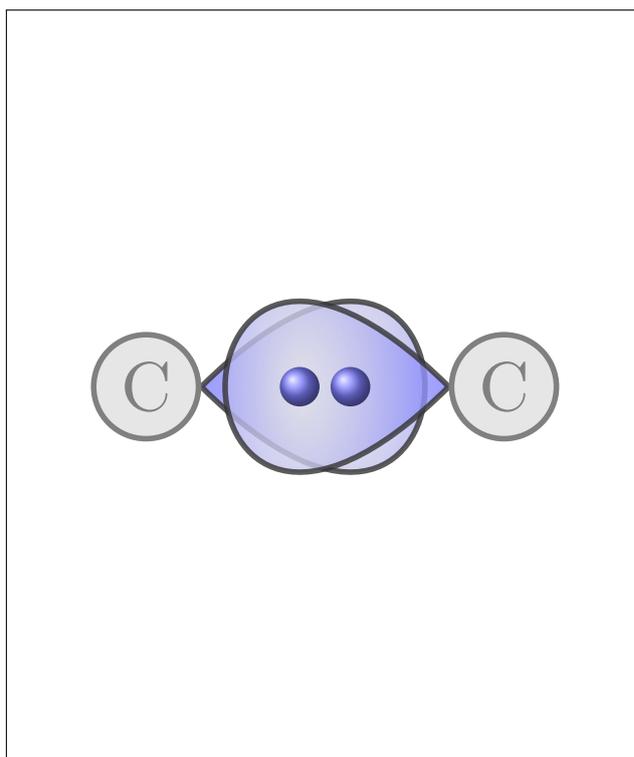


FIGURE 6.26 – Hybridation du carbone : Mise en commun d'électrons dans une orbitale  $\sigma$

### b) Liaisons $\pi$

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  $\pi$  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.

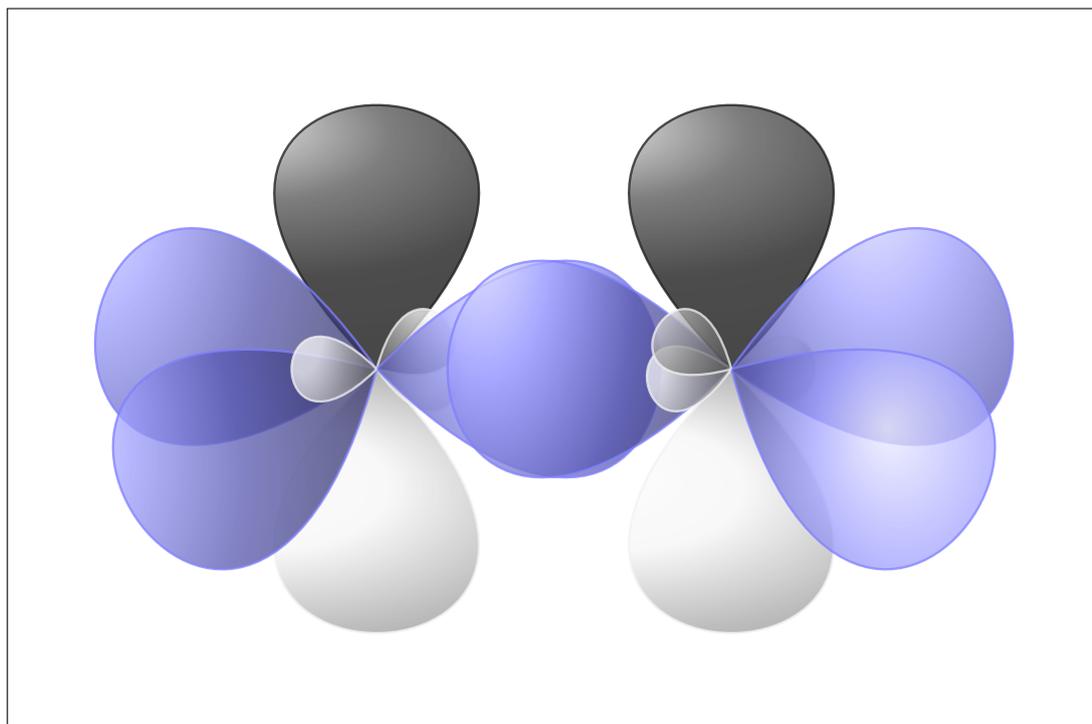


FIGURE 6.27 – Les orbitales  $p$  des deux carbones vont pouvoir former une liaison  $\pi$ .

**(i) liaisons doubles**

Ainsi, la liaison double carbone-carbone du  $C_2H_4$  est constituée par une liaison  $\sigma$  et une liaison  $\pi$ .

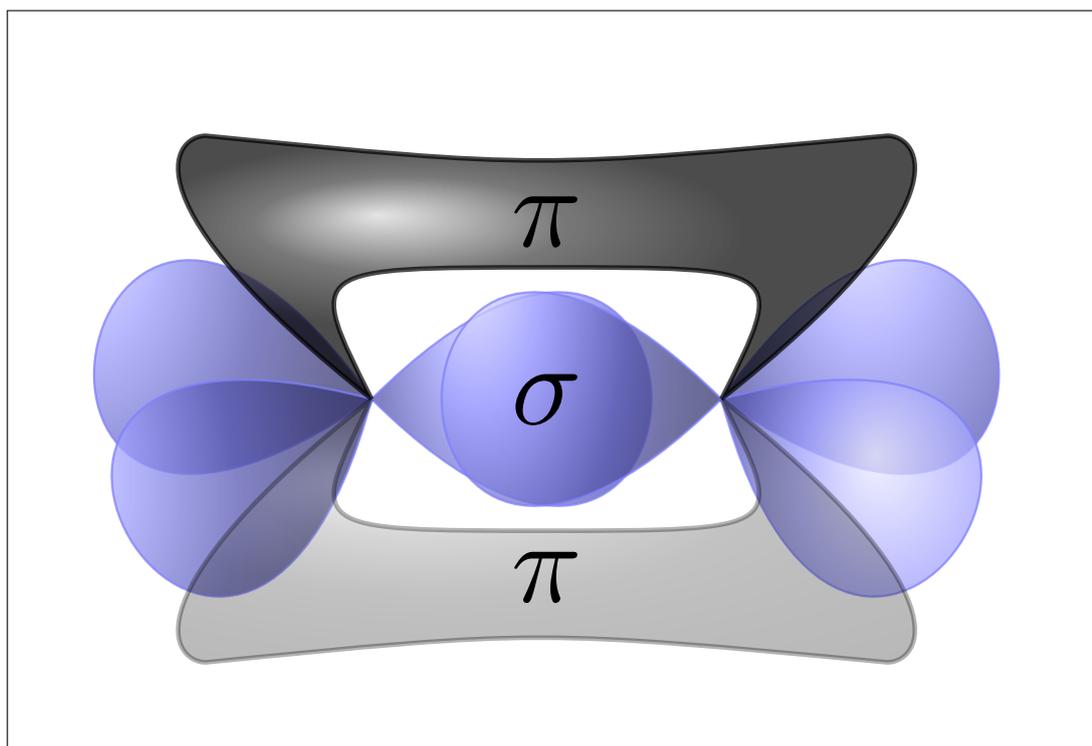


FIGURE 6.28 – Liaison double entre 2 carbones : une liaison  $\sigma$  axiale, une liaison  $\pi$

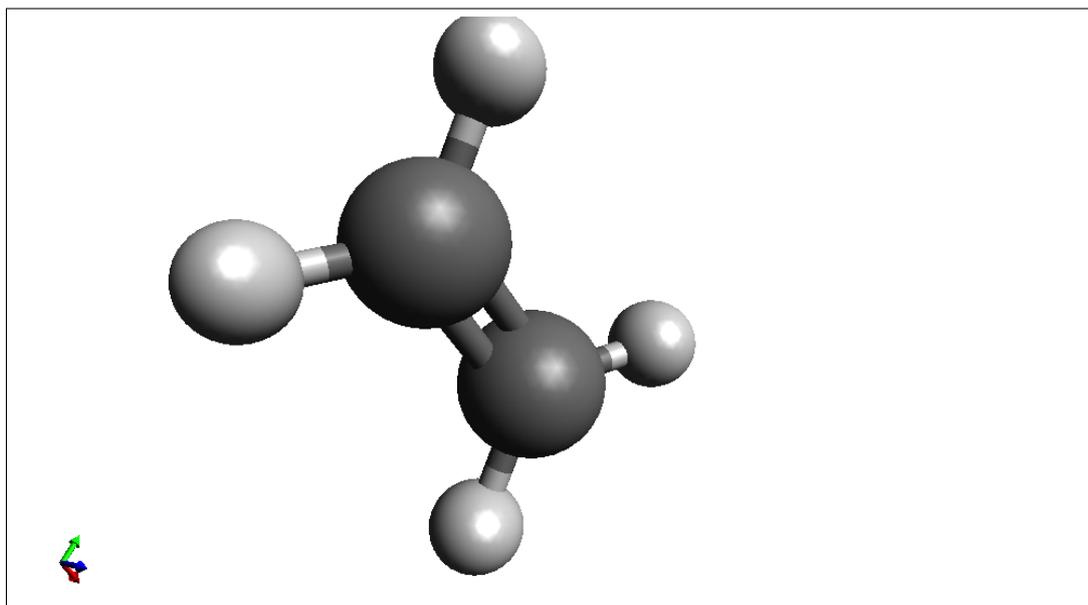


FIGURE 6.29 – Liaison double dans l'éthylène  $C_2H_4$  constituée d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$

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

**(ii) liaisons triples**

La liaison triple carbone-carbone du  $C_2H_2$  est constituée par une liaison  $\sigma$  et deux liaisons  $\pi$ .

Il y aura donc une liaison axiale  $\sigma$  et quatre zones latérales correspondant aux deux liaisons  $\pi$ .

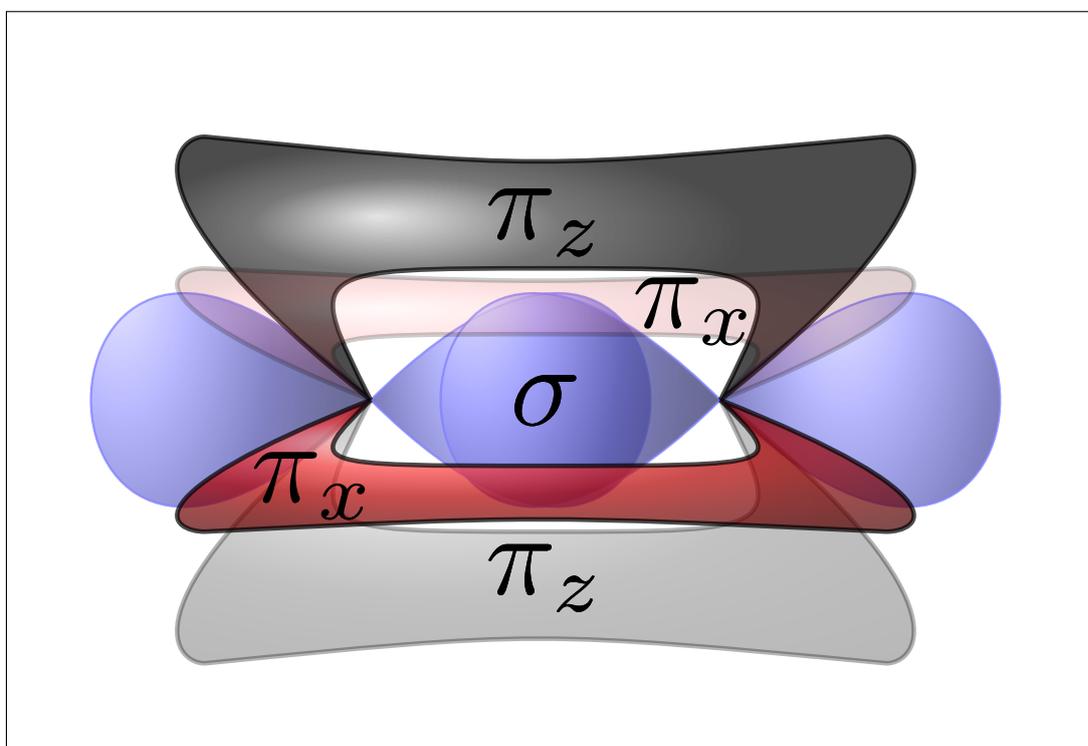


FIGURE 6.30 – Liaison triple entre 2 carbones : une liaison  $\sigma$  axiale, deux liaisons  $\pi_x$  et  $\pi_z$

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

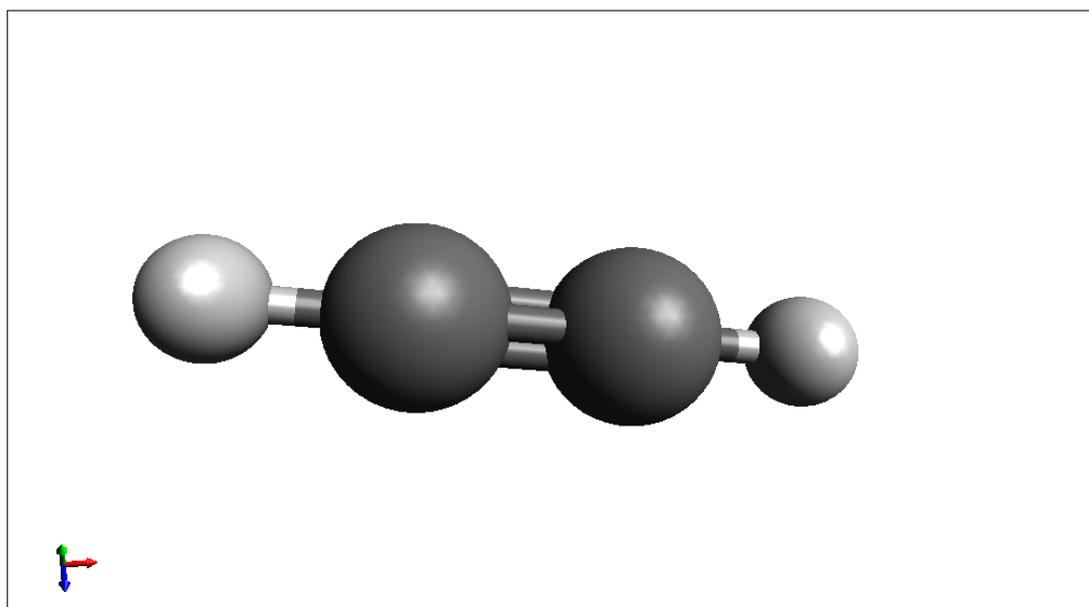


FIGURE 6.31 – Liaison triple dans l'acétylène  $C_2H_2$  constituée d'une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$

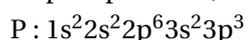
### c) Remarque sur les notations des liaisons

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 $dsp$

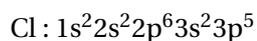
L'existence d'une molécule comme  $PCl_5$  s'explique par la théorie de l' "hypervalence". Les modèles de Lewis et de l'octet ne sont plus strictement applicables puisque le phosphore se trouve entouré de dix (10) électrons de valence!

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 :  $[Ne]3s^1 3p^3 3d^1$ .

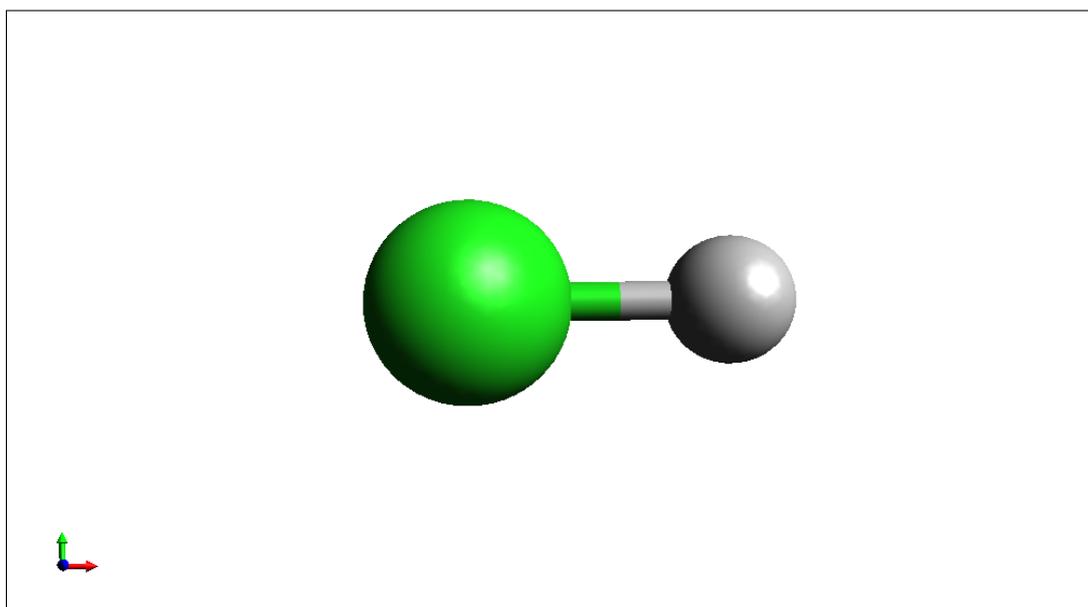
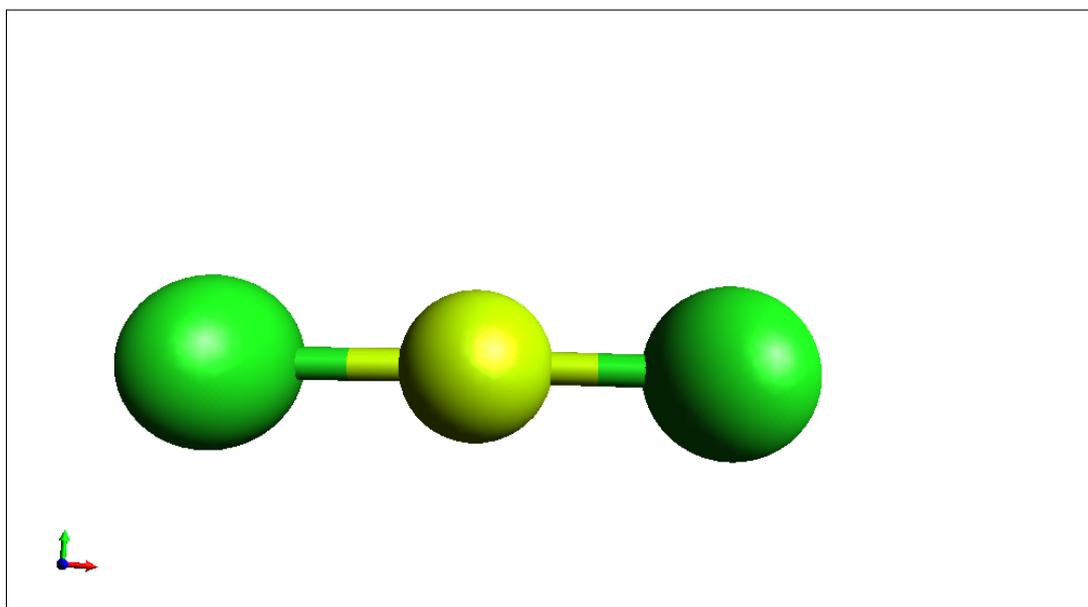
Donc : 1 orbitale  $3s$  + 3 orbitales  $3p$  + 1 orbitale  $3d$   $\rightarrow$  5 orbitales hybrides  $dsp^3$

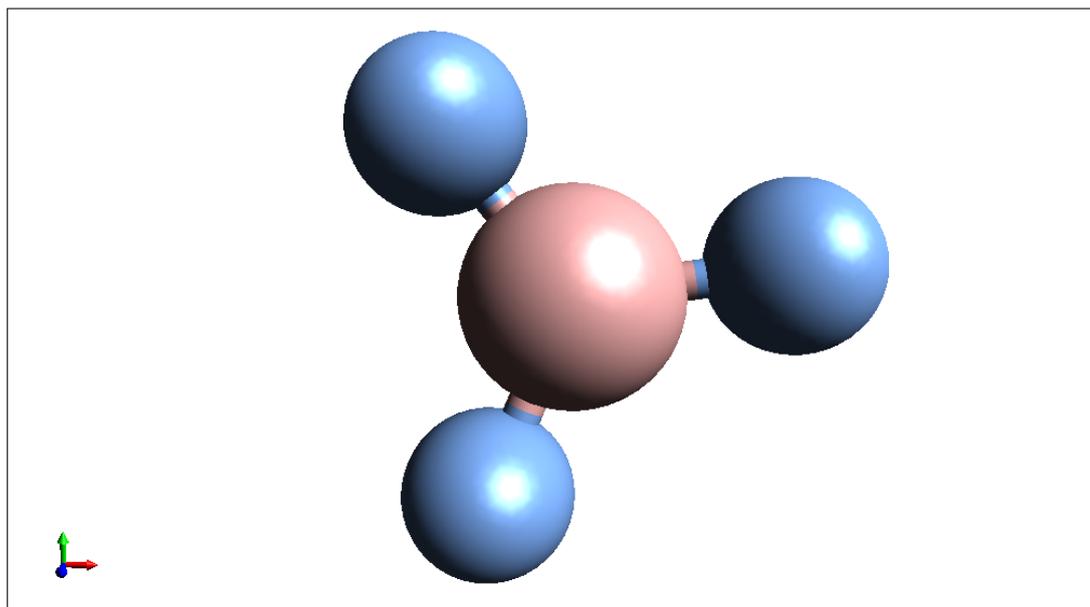
## E Influence sur la géométrie des orbitales

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

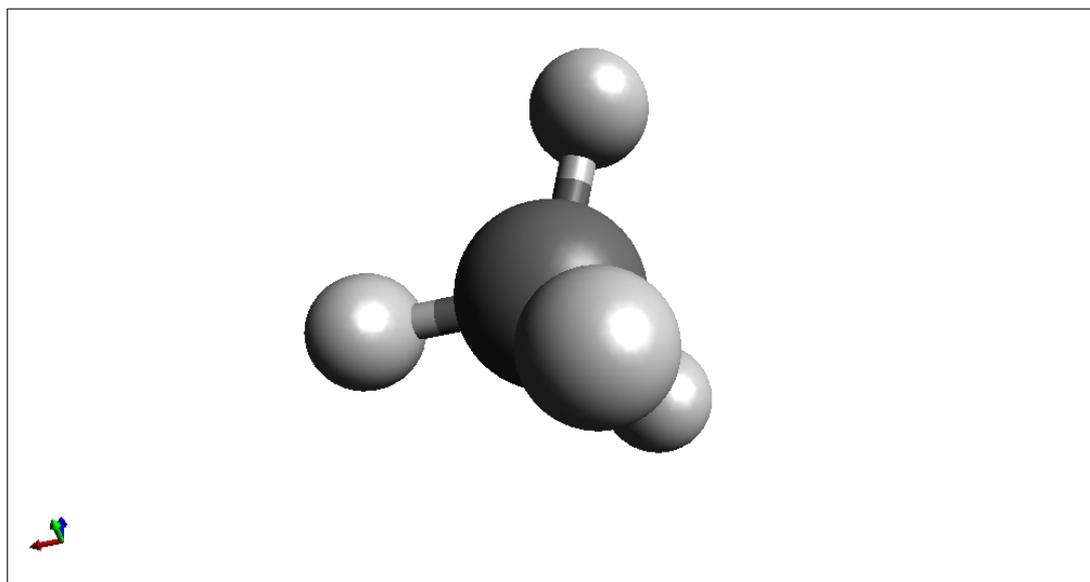
ex. : HCl

FIGURE 6.32 – Structure du  $HCl$ **b) Deux paires d'électron :  $sp$ , structure linéaire**ex. :  $BeCl_2$ FIGURE 6.33 – Structure du  $BeCl_2$  :  $180^\circ$  entre les liaisons**c) Trois paires d'électron :  $sp^2$ , structure trigonale plane**ex. :  $BF_3$

FIGURE 6.34 – Structure du  $BF_3$  :  $120^\circ$  entre les liaisons

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

ex. :  $CH_4$

FIGURE 6.35 – Structure du  $CH_4$  :  $109,5^\circ$  entre les liaisons

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

ex. :  $PF_5$

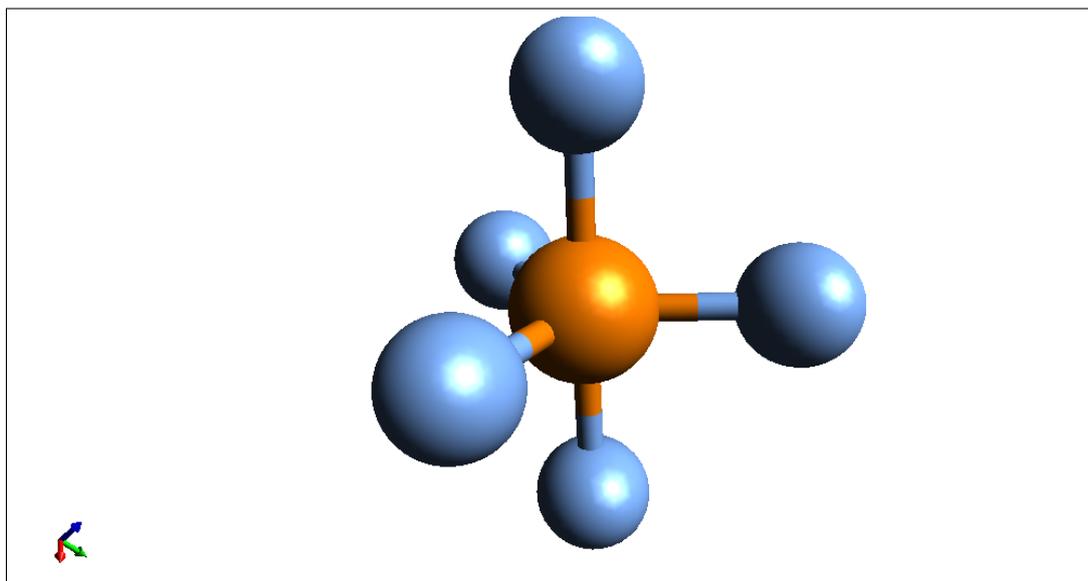


FIGURE 6.36 – Structure du  $PF_5$  :  $120^\circ$  entre les trois liaisons dans le même plan, les deux autres sont perpendiculaires à ce plan.

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

ex. :  $SF_6$

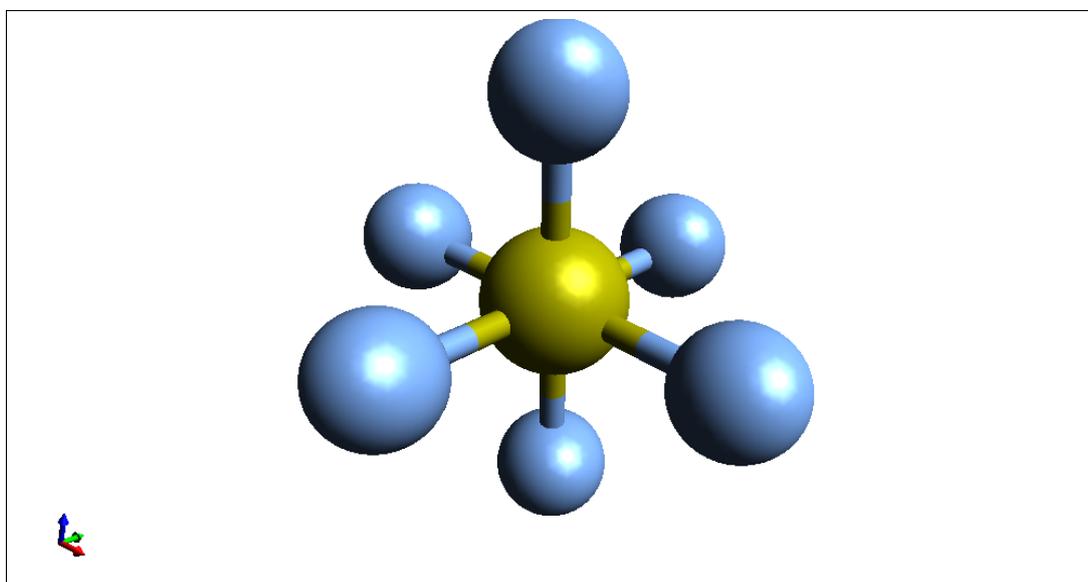
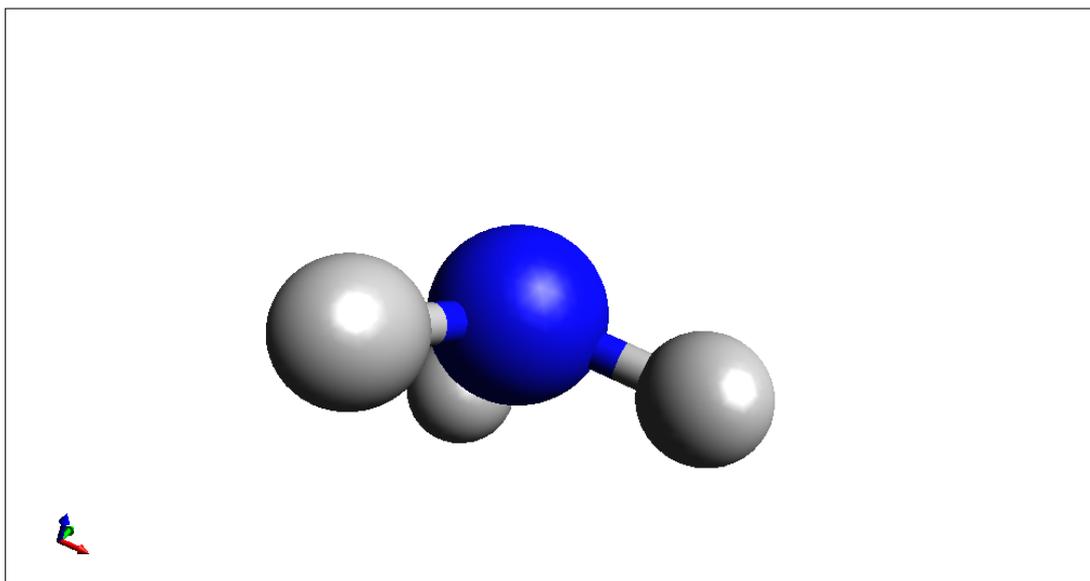


FIGURE 6.37 – Structure du  $SF_6$  :  $90^\circ$  entre les liaisons

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

ex. :  $NH_3$

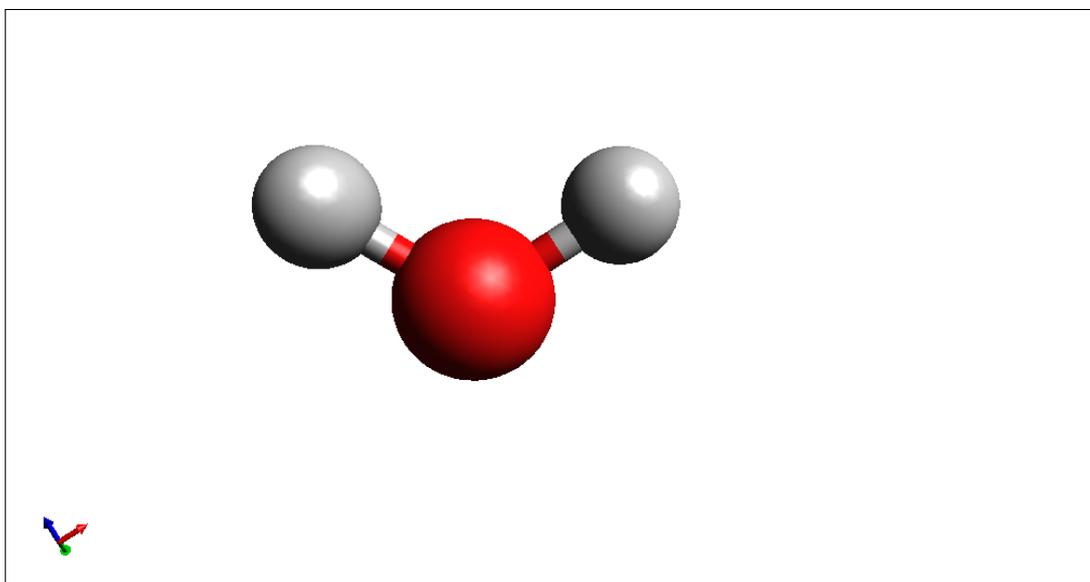
Le doublet non liant de l'azote va exercer une répulsion sur les trois liaisons covalentes. Celles-ci n'étant alors plus dans un plan, les liaisons covalentes polarisées vont avoir une résultante non-nulle et la molécule de  $NH_3$  sera polarisée.

FIGURE 6.38 – 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 6.39 – 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.

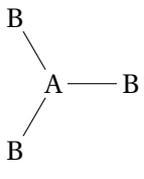
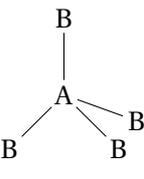
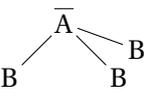
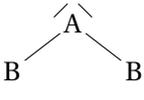
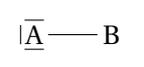
Formule	X	Y	Schéma	Forme
$AB$	0	1	A - B	linéaire
$AB_2$	0	2	B - A - B	linéaire
$AB_3$	0	3		trigonale plane (ou triangulaire)
$AB_4$	0	4		tétraédrique
$AB_3$	1	3		trigonale pyramidale
$AB_2$	2	2		angulaire (ou coudée)
$AB$	3	1		linéaire

TABLE 6.1 – 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 7

## Introduction à la chimie organique

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Découverte</b> . . . . .	<b>74</b>
<b>2</b>	<b>Structure et représentation des molécules organiques</b> . . . . .	<b>74</b>
	A Structure des molécules organiques . . . . .	74
	B Les différents types de représentation des molécules . . . . .	74
	C Isomères et isoméries . . . . .	77
	D Un très grand nombre de composés organiques . . . . .	78
<b>3</b>	<b>Fonctions en chimie organiques</b> . . . . .	<b>78</b>
<b>4</b>	<b>Les hydrocarbures</b> . . . . .	<b>79</b>
	A Alcanes . . . . .	80
	B Les alcènes . . . . .	83
	C Les alcynes . . . . .	83
	D Cycles . . . . .	84
	E Molécules hétérocycliques . . . . .	85
<b>5</b>	<b>Triglycérides : huiles, graisses, acides, alcools, esters</b> . . . . .	<b>86</b>
	A Acides carboxyliques . . . . .	86
	B Esters . . . . .	87
	C Structures et propriétés des Triglycérides . . . . .	88

---

## 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 molécule 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  $90^\circ$  ou à  $180^\circ$  l'une de l'autre.

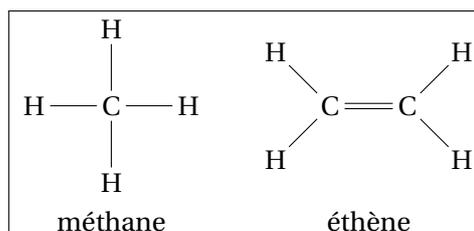


FIGURE 7.1 – Formules développées planes du méthane et de l'éthène

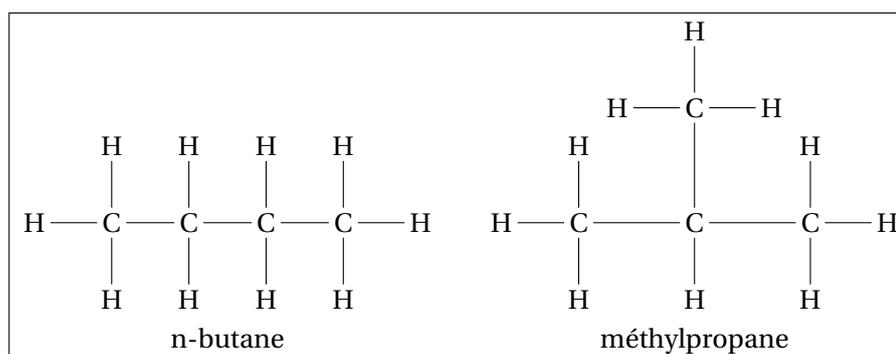


FIGURE 7.2 – Formules développées planes du butane normal et du méthylpropane

#### (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.

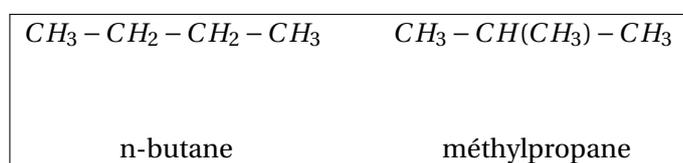


FIGURE 7.3 – Formules semi-développées planes du n-butane et du méthylpropane

### 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  $109^\circ 28'$ .)

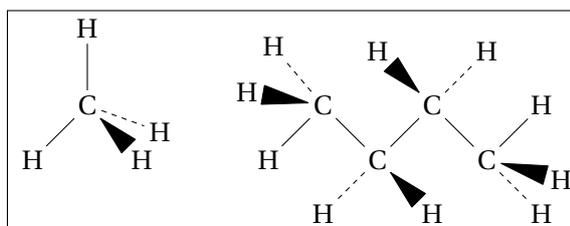
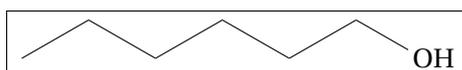


FIGURE 7.4 – Stéréoformules du méthane du butane normal

#### 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 7.5 – 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.

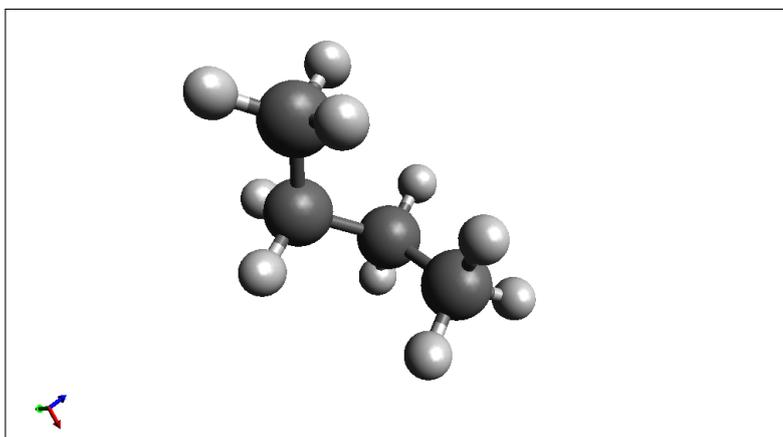


FIGURE 7.6 – Modèle du butane normal

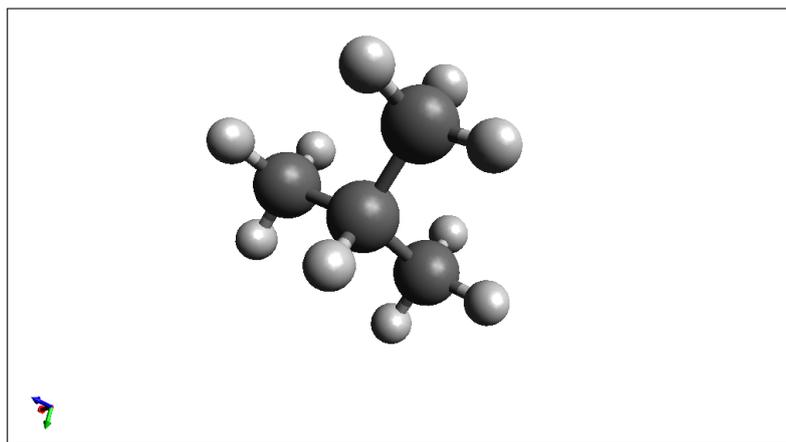


FIGURE 7.7 – Modèle du méthylpropane

### 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 :

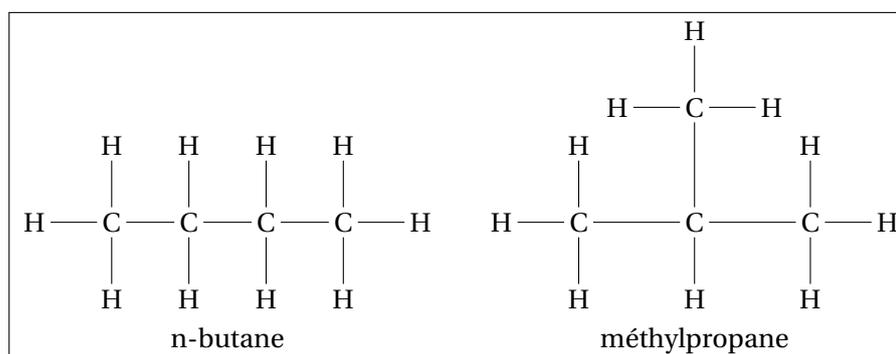


FIGURE 7.8 – Deux isomères : le butane normal et le méthylpropane

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).

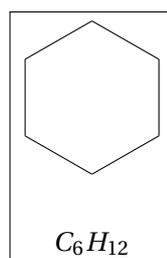


FIGURE 7.9 – Une molécule cyclique : cyclohexane

## 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
$R-\bar{O}-H$	alcool	$R-\bar{S}-H$	thiol
$R-\bar{O}-R'$	éther	$R-\bar{S}-R'$	thioéther
$R-C \begin{array}{l} \nearrow \bar{O} \\ \searrow H \end{array}$	aldéhyde	$R \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow R' \end{array} C = \bar{O}$	cétone
$R-C \begin{array}{l} \nearrow \bar{O} \\ \searrow \bar{O}-H \end{array}$	acide carboxylique	$R-C \begin{array}{l} \nearrow \bar{O} \\ \searrow \bar{O}-R' \end{array}$	ester
$R-C \begin{array}{l} \nearrow \bar{O} \\ \searrow Cl \end{array}$	chlorure d'acide	$R-C \begin{array}{l} \nearrow \bar{O} \\ \searrow NH_2 \end{array}$	amide
$R-\bar{N} \begin{array}{l} \nearrow H \\ \searrow H \end{array}$	amine primaire	$R-\bar{N} \begin{array}{l} \nearrow R' \\ \searrow H \end{array}$	amine secondaire
$R-\bar{N} \begin{array}{l} \nearrow R' \\ \searrow R'' \end{array}$	amine tertiaire	$R-C \equiv N$	nitrile

TABLE 7.1 – Quelques groupements fonctionnels

Une même molécule peut porter plusieurs groupements.

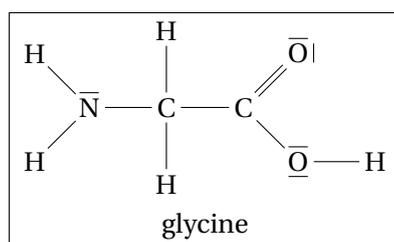


FIGURE 7.10 – Deux fonctions sur une même molécule : un acide aminé

## 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 tétraédriques.

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 7.2 – 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 7.3 – 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" à 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.

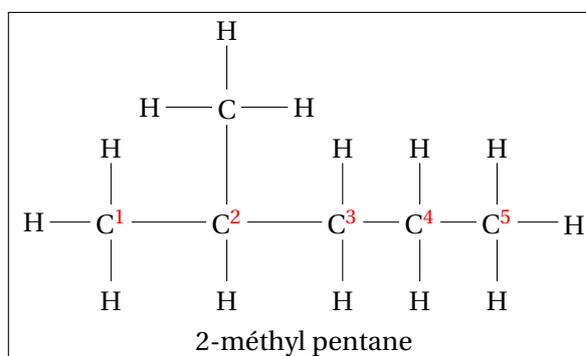


FIGURE 7.11 – Nomenclature d'un alcane à chaîne ramifiée : un seul alkyle

*Remarque 5* (Ordre d'écriture de la formule). Dans la figure 7.11, 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.

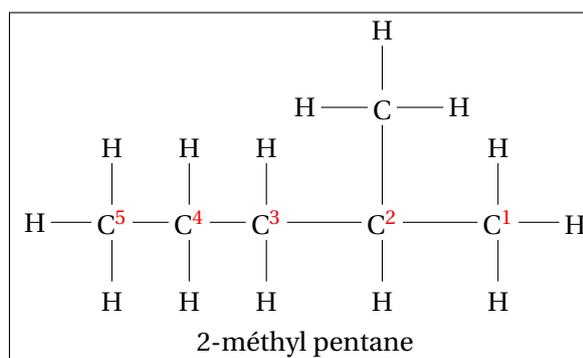


FIGURE 7.12 – La règle du "plus petit numéro possible" est respectée.

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. numéroté les carbones de la chaîne principale pour que la somme des numéros des atomes de carbone portant les ramification 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.

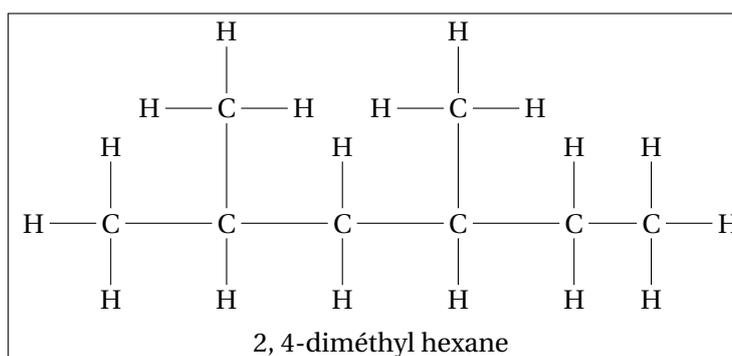


FIGURE 7.13 – Nomenclature d'un alcane à chaîne ramifiée : alkyles identiques

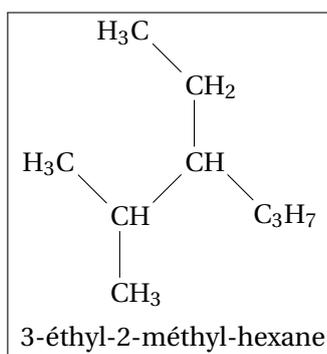


FIGURE 7.14 – Nomenclature d'un alcane à chaîne ramifiée : alkyles différents

## 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 (Formule brute des alcènes).

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.

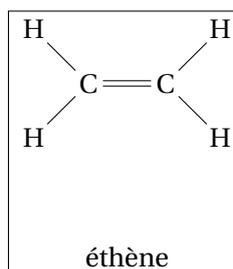


FIGURE 7.15 – Alcènes : éthène ou éthylène

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.

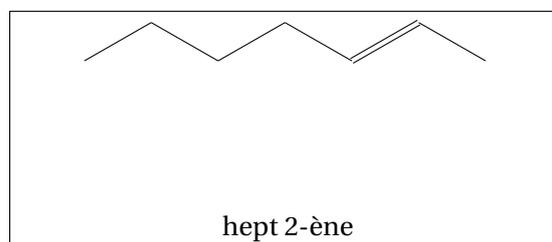


FIGURE 7.16 – Alcènes : position de la double liaison

## 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".

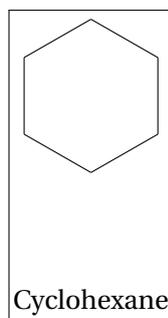


FIGURE 7.17 – Molécule cyclique où toutes les liaisons C-C sont simples :  $C_6H_{12}$

### 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 cancérogènes qui doivent être manipulées avec beaucoup de précautions.

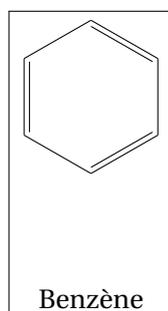


FIGURE 7.18 – Le benzène :  $C_6H_6$

Il n'y a cependant aucune raison pour privilégier une position pour les doubles liaisons. La structure de la figure 7.18 est équivalente à celle de la figure 7.19 .

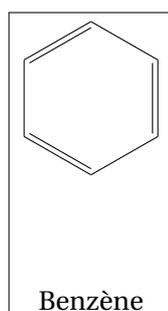


FIGURE 7.19 – Représentation équivalente du benzène

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

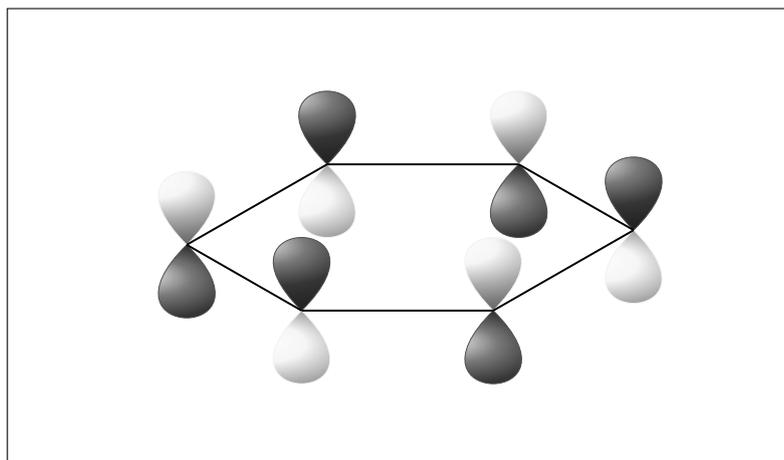


FIGURE 7.20 – Orbitales "p" sur un cycle avec 6 carbones

Les orbitales  $p$  vont former une orbitale  $\pi$ . 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 7.21 .

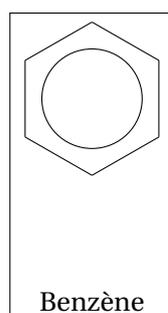


FIGURE 7.21 – Représentation équivalente du benzène

## 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.

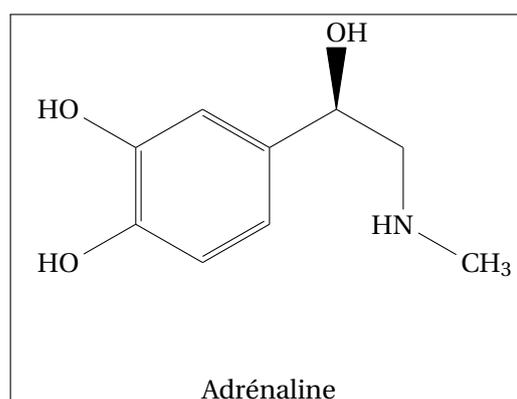


FIGURE 7.22 – Une molécule hétérocyclique fort présente lors des examens

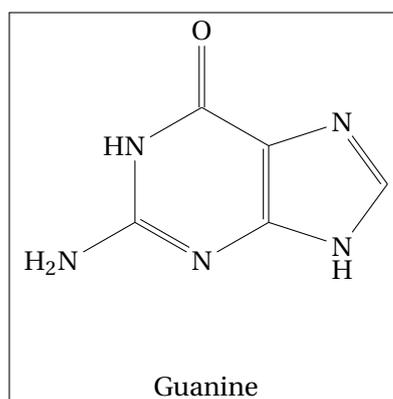


FIGURE 7.23 – Molécule hétérocyclique : un des bases de l'ADN

## 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 7.1 page 79 .

Leur formule générale est rappelée dans la figure suivante.

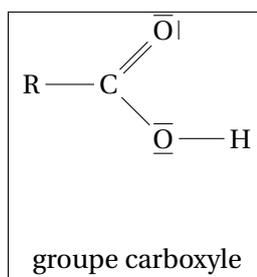


FIGURE 7.24 – La formule générale d'un acide carboxylique

#### 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 œnanthylique	acide heptanoïque
8	$CH_3(CH_2)_6COOH$	chèvre	acide caprylique	acide octanoïque
9	$CH_3(CH_2)_7COOH$	pélagonium	acide pelargonique	acide nonanoïque
10	$CH_3(CH_2)_8COOH$	chèvre	acide caprique	acide décanoïque

TABLE 7.4 – 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	$CH_3(CH_2)_4CH=CH_3CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	acide linéolique
	18	$CH_3CH_2CH=CH_3CH_2CH=CH_3CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	acide linoléique

TABLE 7.5 – 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 :

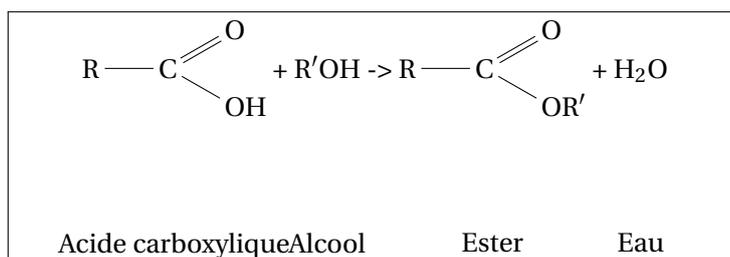


FIGURE 7.25 – Schéma de la réaction d'estérification

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".

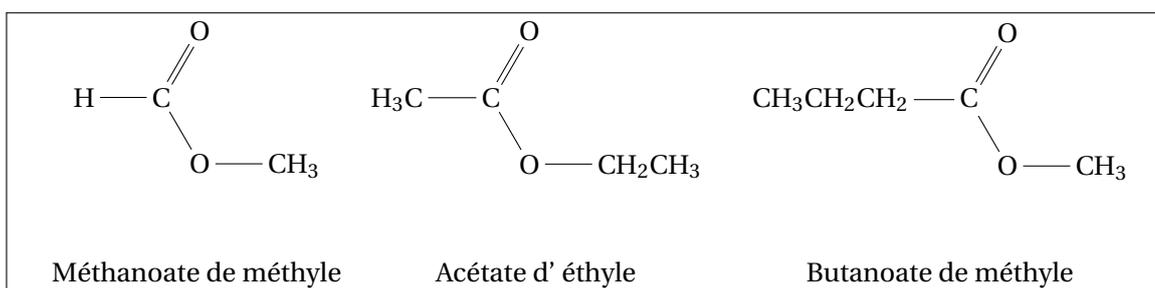


FIGURE 7.26 – Exemples d'esters

### 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 7.6 – 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.

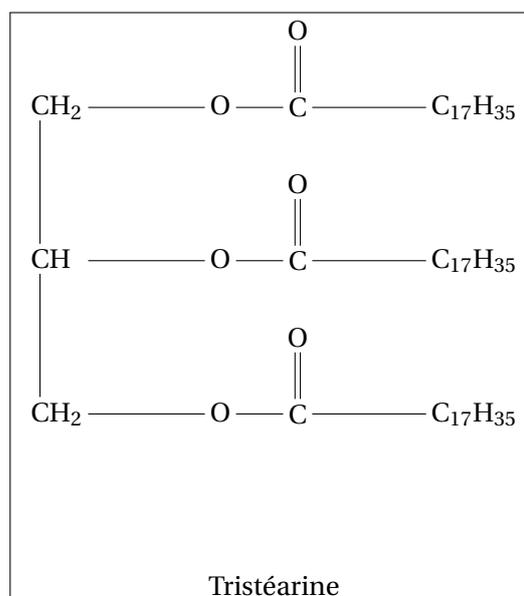


FIGURE 7.27 – Triglycéride simple : le tristéarate de glycéryle

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

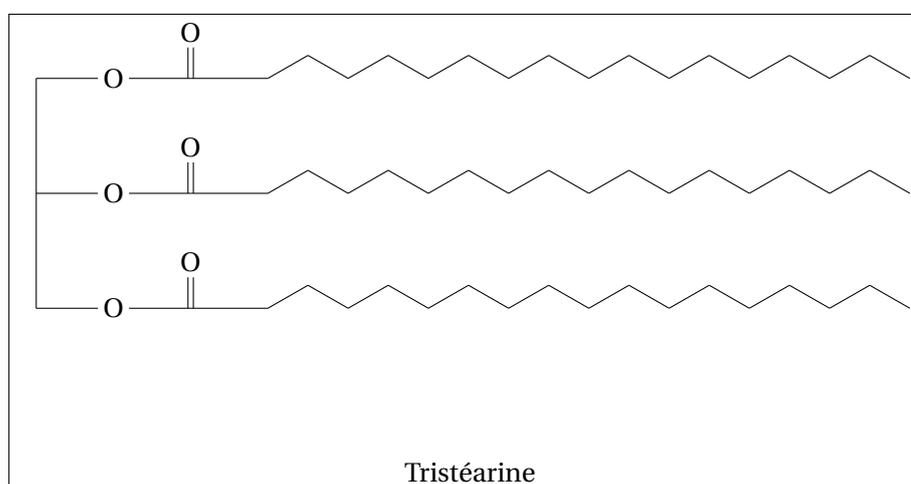


FIGURE 7.28 – Notation topologique du tristéarate de glycéryle

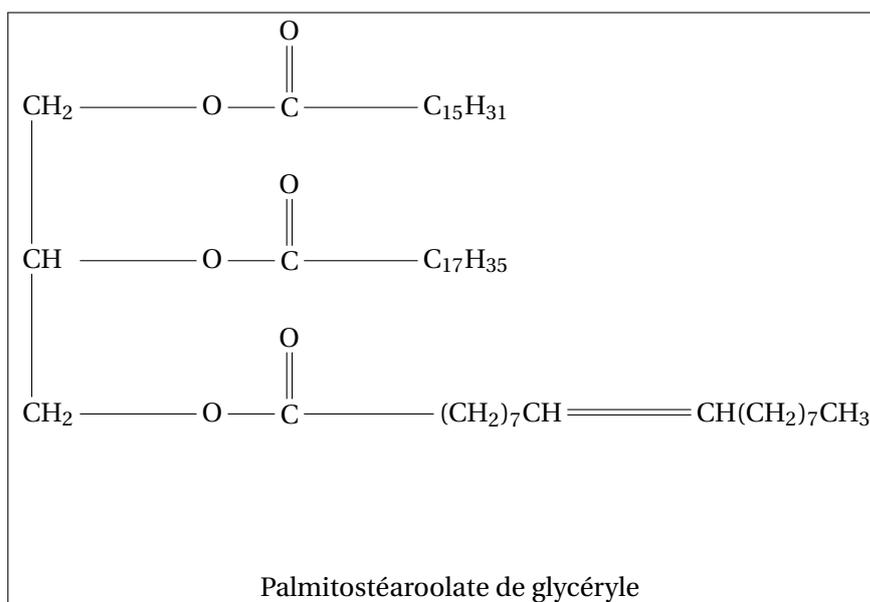


FIGURE 7.29 – Triglycéride mixte

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 7.28 p. 89 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.

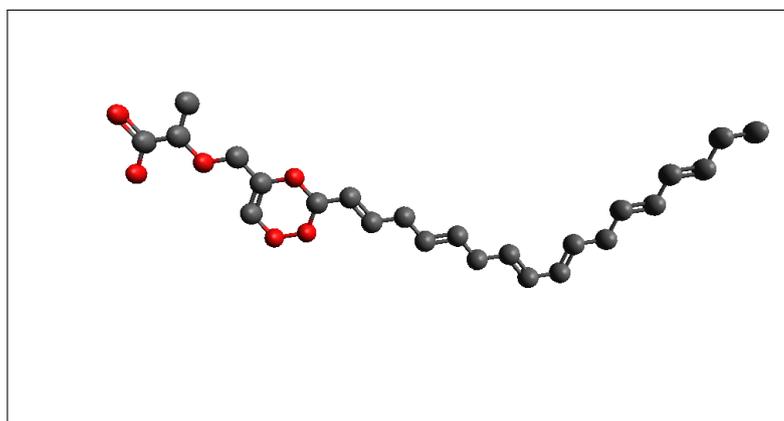


FIGURE 7.30 – Doubles liaisons dans le lactooleate

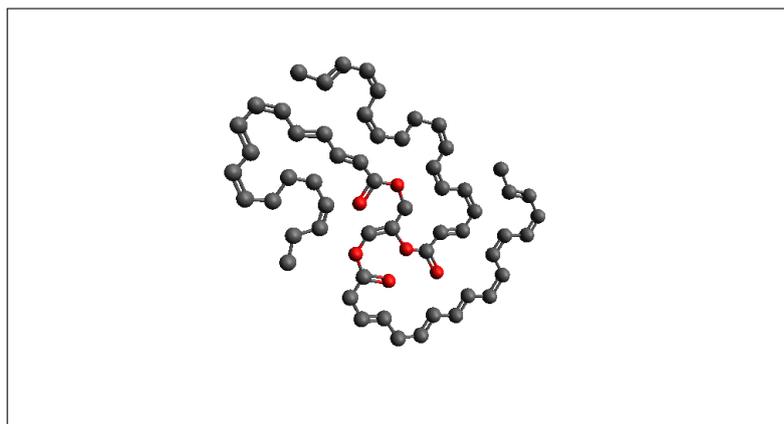


FIGURE 7.31 – Doubles liaisons dans un trioléate

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.



## **Troisième partie**

# **La mole et la chimie quantitative**



# Chapitre 8

## La mole

### Sommaire

---

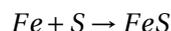
<b>1</b>	<b>La mole</b> .....	<b>96</b>
A	Introduction .....	96
B	Le nombre d'Avogadro .....	96
C	Masse et quantité de matière .....	96
D	La mole .....	96
E	Exercices .....	97
<b>2</b>	<b>La masse molaire M</b> .....	<b>97</b>
A	Définition .....	97
B	Schéma .....	97
C	Formule .....	98
D	Exercices .....	98

---

# 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  $\text{HNO}_3$ ;
  - (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  $\text{CO}_2$ ;
  - (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**

$$m(g) = n(mol) \cdot M(g/mol) \quad (8.1)$$

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 =  $36g / 18g \cdot mol^{-1} = 2 mol$

**b) Remarque**

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

**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 9

## Les lois des gaz

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Le modèle des gaz</b> . . . . .	<b>100</b>
A	Introduction . . . . .	100
B	Définition du gaz . . . . .	100
C	Des propriétés des gaz au modèle moléculaire . . . . .	100
<b>2</b>	<b>Les lois des gaz</b> . . . . .	<b>100</b>
A	Loi de Boyle-Mariotte . . . . .	100
B	Loi de Gay-Lussac . . . . .	102
C	Loi d'Avogadro-Ampère . . . . .	103
D	Loi de Charles . . . . .	103
E	La loi des gaz parfaits . . . . .	103
F	Définition . . . . .	104
G	Exemples . . . . .	104
H	CNTP et CSTP . . . . .	104
<b>3</b>	<b>Pressions partielles</b> . . . . .	<b>104</b>
A	Nature de la pression dans les gaz . . . . .	104
B	fraction molaire . . . . .	105
C	Loi de Dalton . . . . .	105
D	Exercices . . . . .	105
<b>4</b>	<b>Exercices</b> . . . . .	<b>106</b>

---

## 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'écarter 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 2** (Loi de Boyle-Mariotte).

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

$$p \cdot V = cste. \quad (9.1)$$

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  $V_2 = \frac{1}{2} V_1$ .

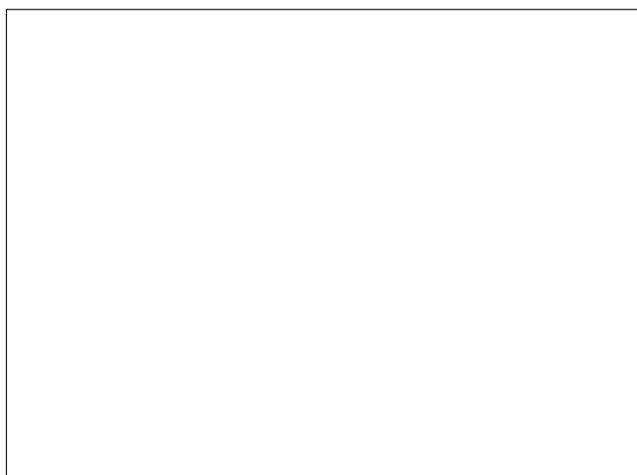


FIGURE 9.1 – Boyle Mariotte : Deux pressions, deux volumes

**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.

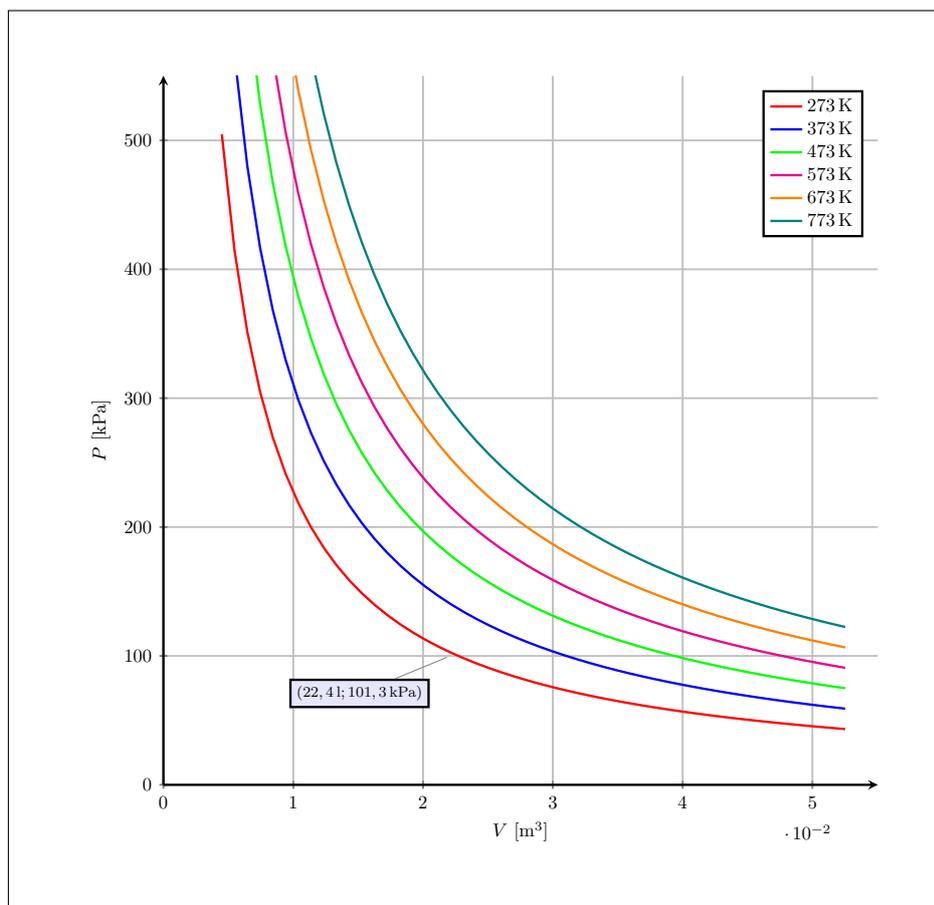


FIGURE 9.2 – Loi de Boyle Mariotte, isothermes Source : [H. Vermeiren](#)

## B Loi de Gay-Lussac

Au *XIX<sup>ème</sup>* siècle (1802), la passion des montgolfières, fait découvrir à deux français une nouvelle loi.

### Loi 3 (Loi de Gay-Lussac).

*A pression constante et quantité de matière constante,*

$$\frac{V}{T} = cste' \quad (9.2)$$

où :

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

#### 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  $450\text{pK}$ .

### 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 4** (Loi d'Avogadro-Ampère).

*A pression constante et température constante,*

$$\frac{n}{V} = cste'. \quad (9.3)$$

où :

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

## D Loi de Charles

À la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle (1787), Charles découvre cette loi :

**Loi 5** (Loi de Charles).

*A volume constant et quantité de matière constante,*

$$\frac{P}{T} = cste. \quad (9.4)$$

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 2, 3 et le principe d'Avogadro, nous pouvons écrire la loi des gaz parfaits.

**Loi 6** (La loi des gaz parfaits).

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (9.5)$$

où :

- $p$  = pression du gaz (Pa)
- $V$  = volume du gaz ( $\text{m}^3$ )
- $n$  = 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)  
 $T = t + 273^{\circ}\text{C}$

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 6, le volume d'une môle de gaz à  $0^{\circ}\text{C}$  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  $0^{\circ}\text{C}$  et à une pression de 1 atmosphère, le volume molaire gazeux vaut 22,4 l/mol.

**Définition 26** (CNTP). Une température de  $0^{\circ}\text{C}$  et une pression de 1 atmosphère seront désormais désignés comme les conditions normales de température et de pression. (CNTP)

## G Exemples

- A  $0^{\circ}\text{C}$  et à une pression de 1 atmosphère, 2 mol de  $\text{Cl}_2$  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' $\text{O}_2$ . Sa masse sera de 32g.
- Un volume de 22,4l d'hydrogène correspond donc à une môle d' $\text{H}_2$ . Sa masse sera de 2g.
- Un volume de 22,4l de dioxyde de carbone correspond donc à une môle de  $\text{CO}_2$ . Sa masse sera de 44g.

## H CNTP et CSTP

Dans les laboratoires, la température est plus proche de  $25^{\circ}\text{C}$ . En utilisant la loi 6 p. 103, calculez le volume d'une môle de gaz à cette température.

**Définition 27** (Volume molaire gazeux). Une température de  $25^{\circ}\text{C}$  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.

$$X_A = \frac{n_A}{n_{tot}} \quad (9.6)$$

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).

$$P_A = P_{tot} \cdot X_A \quad (9.7)$$

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 7** (Loi de Dalton).

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^n P_i \quad (9.8)$$

où :

- $P_{tot}$  est la pression totale de tous les gaz du mélange (Pa) ,
- $P_i$  est la pression partielle du "i<sup>e</sup>" 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.

## 4 Exercices

1. Calculez la masse molaire d'un gaz dont 560 mL ont une masse de 1,55 g dans les conditions normales ( 0 °C et 101 325 Pa ).
2. A 18 °C et sous 765 mm de Hg, 1,29 L d'un gaz ont une masse de 2,71 g . Calculez sa masse moléculaire.
3. Une bonbonne de 10 litres contient du dihydrogène sous une pression de 23,5 bar à 25 °C . Quelle est la masse de ce dihydrogène ?
4. On évapore complètement un litre d'eau (à 4 °C , 999,973 kgm<sup>-3</sup> ). Quel est le volume occupé par la vapeur à 100 °C sous 760 mm de Hg. Quelle serait la pression partielle de cette vapeur à 25 °C sous 760 mm de Hg dans une. pièce de 50 m<sup>3</sup> contenant au départ de l'air sec?
5. Un récipient de 5 litres contient de l'Argon à 25 °C sous une pression de 50 000 Pa . On chauffe l'ensemble à 34 °C, et on l'ajoute 2,30 g de diazote. Quelle est alors la pression partielle de l'Argon?
6. Une ampoule à gaz de 250 mL est remplie d'air. Elle a alors une masse de 10,205 g sous une pression de 101 325 Pa , à la température de 27 °C . Remplie d'un gaz inconnu, à la même pression et à la même température, elle a une masse de 9,965 g . Quelle est la masse molaire de ce gaz? ( Masse molaire de l'air : 28,8 g /mol )
7. A la température de 27 °C et sous une pression de 101 325 Pa , la masse volumique d'un gaz X est de 1,2 g /l, celle d'un gaz Y, 0,6 g /l. Quelle est la masse volumique d'un mélange de 300 mL de X et de 2 L de Y à 0 °C et .sous une pression de 121 590 Pa ? Quelles sont les pressions partielles de ces gaz?
8. 10 mL d'un hydrocarbure sont brûlés et 65 mL de O<sub>2</sub> sont consommés. On récupère 90 mL de produits gazeux ( eau et CO<sub>2</sub>), selon la réaction :  
$$C_xH_y + O_2 \rightarrow xCO_2 + y/2H_2O$$
  
Quel est cet hydrocarbure?
9. Un composé organique donne l'analyse suivante : C 55,8%, H 7,03% et O 37,2%. Un échantillon de 1,5 g de ce composé est vaporisé et occupe un volume de 530 cm<sup>3</sup> sous une pression de 98 659 Pa , à 100 °C . Quelle est la formule moléculaire de ce composé?
10. Quel est le volume occupé par 4 g de dioxygène dans les conditions normales?
11. Quel est le volume occupé par 15 g d'Argon à 90 °C et 97 992 Pa ?
12. Quelle est la masse volumique du méthane CH<sub>4</sub>, à 20 °C et sous 506 625 Pa ?
13. La masse volumique d'un gaz est 3,17 gL<sup>-1</sup> à -20 °C ( et sous 238 114 Pa ) . Quelle est sa masse molaire ?
14. Un composé organique contient 25,2% de H et 74,3% de C. Sa masse molaire est de 16 gmol<sup>-1</sup>. Quelle est sa formule brute " ?
15. Quel est le volume de O<sub>2</sub> nécessaire à la combustion de 1 mole de CS<sub>2</sub> dans les conditions normales, et quels sont les volumes de SO<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> dégagés, selon la réaction :  
$$CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2$$
16. Quel volume de O<sub>2</sub> dans les conditions normales, obtient-on à partir de 100 g de KClO<sub>3</sub> par la réaction :  
$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$
17. Quelle masse de zinc doit-on dissoudre dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour obtenir 500 mL d'H<sub>2</sub> à 200 °C sous 102 658 Pa selon la réaction :  
$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$
18. Combien y a-t-il de molécules dans 44,3 L d'un gaz parfait, CNTP ?
19. Quel est le volume occupé par 11 g de N<sub>2</sub>O, dans les conditions normales ?

20. Quelle masse de  $\text{NH}_3$  y a-t-il dans 1 L (CNTP) ?
21. Un hydrocarbure contient 82,66% de C et 17,34% de H. Sa vapeur a une masse volumique de  $2,308 \text{ g L}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$  sous  $101\,325 \text{ Pa}$ . Quelle est sa formule brute et sa masse molaire ?
22. On met en communication un récipient de 3 L contenant 40 g de  $\text{O}_2$  à  $27^\circ\text{C}$ ; avec un récipient de 2 L contenant 35 g de  $\text{N}_2$  à  $27^\circ\text{C}$ . Quelle est la pression d'équilibre et la masse volumique du mélange, et quelles sont les pressions partielles de  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  ?
23.  $100 \text{ cm}^3$  de  $\text{O}_2$  sont recueillis au-dessus de l'eau à  $23^\circ\text{C}$  sous  $106\,658 \text{ Pa}$ . Quel est le volume CNTP de  $\text{O}_2$  sec, si la pression de la vapeur d'eau à  $23^\circ\text{C}$  est  $2813 \text{ Pa}$  ?
24. Un récipient de 250 mL contient du Krypton à sous  $66\,661 \text{ Pa}$ . Un récipient de 450 mL contient de l'hélium sous  $126\,656 \text{ Pa}$ . On ouvre la vanne reliant les deux flacons. Calculer, à température constante, la pression finale, et le pourcentage en volume de chaque gaz du mélange.
25. La pression de la vapeur d'eau à  $80^\circ\text{C}$  est de  $47\,329 \text{ Pa}$ . Un récipient de 100 mL contient de l' $\text{O}_2$  saturé d'eau à  $80^\circ\text{C}$ , la pression totale du gaz étant de  $101\,325 \text{ Pa}$ . Le volume du récipient est ramené, à température constante, à 50 mL. Quelles sont les pressions partielles de  $\text{O}_2$  et de la vapeur d'eau, et la pression totale à l'équilibre ?
26. Un récipient de 0,25 L contenant du NO sous 800 mm Hg, à la température de 220 K est mis en communication avec un récipient de 0,1 L contenant de l' $\text{O}_2$  sous 600 mm Hg et à 220 K. La réaction produit du  $\text{N}_2\text{O}_4$  solide. Quels sont la pression et la composition du gaz résultant, ramené à 220 K ?
27. 0,75 g d'acide benzoïque solide ont été brûlés dans 0,5 L de  $\text{O}_2$  à  $25^\circ\text{C}$  sous 10 atm, jusqu'à épuisement de l'oxygène. Quelles sont les fractions molaires finales de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  ? (P vapeur  $\text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ\text{C}$  : 23,8 mm Hg)
28. Un mélange de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_4\text{H}_6$  occupe un volume V à la température T, sous 80 mm de Hg. Il réagit complètement avec le même volume d' $\text{O}_2$ , à la même température, sous 200 mm de Hg. Le  $\text{CO}_2$  produit par la réaction exerce, dans les mêmes conditions une pression de 150 mm de Hg. Quelle était la composition du mélange initial ?
29. La densité d'un gaz est de 2,34. La combustion de 5 mg de ce gaz fournit 16,1 mg de  $\text{CO}_2$  et 5,3 mg d' $\text{H}_2\text{O}$ . Il se compose uniquement de C et de H. Déterminez sa formule brute.
30. Établir la formule d'un hydrure de bore gazeux, contenant 78,2 % de bore et 21,3 % d'H, en masse, sachant que sa masse volumique à  $10^\circ\text{C}$  et sous 51,3 mm de Hg est de  $0,0807 \text{ g L}^{-1}$ .
31. Un échantillon de 180 mg d'un alliage de Fe et d'un métal X est attaqué par de l'acide sulfurique dilué. Il se forme  $\text{H}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{X}^{3+}$  en solution. On sait qu'il contient 20% en masse de fer.  $\text{H}_2$  est récolté à  $22^\circ\text{C}$  et occupe un volume de 50,9 mL, sous 750 mm de Hg, sous une pression de vapeur d'eau de 20 mm de Hg. Quel est ce métal X ?
32. Un mélange de 1,67 g d'Al et de Zn est complètement attaqué par de l'acide et donne 1,69 L d' $\text{H}_2$ , à 273 K sous 1 atm. Quel était le pourcentage d'Al dans le mélange ?
33. Un composé contenant seulement du bore et de l'hydrogène réagit complètement avec un excès d'eau. Il se forme alors 30,9 mg de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et 30,26 mL de  $\text{H}_2$  sec, à  $22^\circ\text{C}$  et sous 730 mm de Hg. Quel est ce composé ?
34. Quelle est la masse d'eau formée lors de la combustion complète de 2 g d'un mélange de  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$  sachant que sous 760 mm de Hg à  $25^\circ\text{C}$  sa masse volumique est de  $0,409 \text{ g L}^{-1}$  ?
35. Une ampoule à gaz de 250 mL remplie d'air pèse 10,015 g sous 750 mm de Hg à  $23^\circ\text{C}$ . Remplie d'un gaz inconnu, dans les mêmes conditions, elle pèse 9,767 g. Déterminez la masse molaire de ce gaz.
36. On fait réagir 70 mL d'oxyde d'azote avec du soufre chaud en excès. Après réaction, le volume gazeux est de 105 mL. On fait réagir ce mélange avec un excès de NaOH en solution. Il reste alors 70 mL de gaz. Quelle réaction décrit cette expérience ?
- A :  $3\text{N}_2\text{O} + \text{S} \rightarrow \text{SO}_3 + 3\text{N}_2$
- B :  $2\text{N}_2\text{O} + \text{S} \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{N}_2$
- C :  $3\text{NO}_2 + 3\text{S} \rightarrow 3\text{SO}_2 + \frac{3}{2}\text{N}_2$



# Chapitre 10

## Les concentrations

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Mise en situation</b> .....	<b>110</b>
A	Les unités .....	110
<b>2</b>	<b>Les concentrations</b> .....	<b>110</b>
A	Application .....	110
B	La concentration massique .....	110
C	La concentration molaire .....	110
<b>3</b>	<b>La dilution :</b> .....	<b>111</b>
<b>4</b>	<b>Autres mesures de la concentration</b> .....	<b>112</b>
A	Densité et pourcentage .....	112
<b>5</b>	<b>Exercices</b> .....	<b>114</b>
A	Série 1 .....	114
B	Série 2 .....	114

---

## 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 ( $\gamma$ ) =  $m(g)/V(L)$

### C La concentration molaire

L'autre unité utilisée dans l'exercice fait référence à un nombre de Moles présentent 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 le définition) que  $n = C V$

donc

$$C_i V_i = C_f V_f \quad (10.1)$$

## 4 Autres mesures de la concentration

Il existe d'autres manières de mesurer les concentrations. Nous allons en explorer quelques unes ici.

Les chimistes combinent ces différentes démarches de manière pragmatique selon la commodité des mesures à réaliser.

La combinaison de ces différentes méthodes demande de faire de l'analyse dimensionnelle.

### A Densité et pourcentage

#### a) Définitions

**Définition 30** (Densité d'un soluté).

Dans les mesures de concentration dans les solutions, la densité  $d$  est le rapport de la masse  $m_{sol}$  de solution en kg sur le volume total  $V_{tot}$  de solution en L.

$$d = \frac{m_{sol}}{V_{sol}} \quad (10.2)$$

où

- $d$  est la densité d'une solution ( $\text{kgL}^{-1}$ ),
- $m_{sol}$  est la masse de solution (kg),
- $V_{tot}$  est le volume total de solution (L).

**Définition 31** (Pourcentage d'un soluté).

On parle aussi parfois de "*fraction massique*".

Dans les mesures de concentration dans les solutions, le pourcentage % est le rapport de la masse  $m_{ste}$  de soluté en g sur la masse  $m_{sol}$  de solution en g fois 100 %.

$$\% = \frac{m_{ste}}{m_{sol}} \cdot 100\% \quad (10.3)$$

où

- % est le pourcentage d'une solution (sans unité),
- $m_{ste}$  est la masse de soluté (g),
- $m_{sol}$  est la masse de solution (g),

*Remarque 7* (Pourcentage d'un soluté et unités de masse).

Nous avons ici fait le choix des grammes comme unité de masse.

Mais n'importe quelle unité de masse aurait été correcte : kg, livre, "schtroumpf"... , pour autant que la même unité soit choisie pour les deux masses.

*Cependant* les autres unités de la chimie utilisent le gramme comme unité de masse. Pour garder la cohérence, il faut donc mesurer les masses en grammes.

#### b) Liens avec les autres unités

L'analyse dimensionnelle permet d'établir des liens entre la densité, le pourcentage et les autres unités de concentrations et de molarité.

Voici quelques exemples des conversions possibles.

Remarquons d'abord ceci :

$$\begin{aligned} d \cdot \% &= \frac{m_{sol}}{V_{sol}} \cdot \frac{m_{ste}}{m_{sol}} \cdot 100\% \\ &= \frac{m_{ste}}{V_{sol}} \cdot 100\% \end{aligned} \quad (10.4)$$

#### (i) Concentration massique

Une transformation de la relation 10.4 permet d'écrire ce qui suit :

**Relation 1** (Densité, pourcentage et concentration massique).

$$\gamma = 10 \cdot d \cdot \% \quad (10.5)$$

où

- $\gamma$  est la concentration massique ( $\text{gL}^{-1}$ ),
- $d$  est la densité d'une solution ( $\text{kgL}^{-1}$ ),
- % est le pourcentage d'une solution (sans unité).

**(ii) Concentration molaire**

Une autre transformation de la relation 10.4 permet d'écrire cette nouvelle relation :

**Relation 2** (Densité, pourcentage et concentration molaire).

$$C = \frac{10 \cdot d \cdot \%}{M} \quad (10.6)$$

où

- $C$  est la concentration molaire ( $\text{molL}^{-1}$ ),
- $M$  est la masse molaire ( $\text{gmol}^{-1}$ ),
- $d$  est la densité d'une solution ( $\text{kgL}^{-1}$ ),
- % est le pourcentage d'une solution (sans unité).

## 5 Exercices

### A Série 1

1. Combien de moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y a-t-il dans un litre de solution 0,25 M d'acide sulfurique?
2. Combien de grammes de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y a-t-il dans 250 mL de solution 0,01 M de ce corps ?
3. 200 mL de solution de NaOH contiennent 2 g de soluté. Exprimez les concentrations molaire et massique de cette solution.
4. Quelle est la concentration molaire d'une solution contenant 10 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par litre de solution ?
5. Combien de grammes de NaCl faut-il dissoudre pour obtenir 100 mL de solution 0,1 M ?
6. Combien de moles d'HCl y a-t-il dans 20 mL d'une solution 1 M ?
7. Quelle est la concentration molaire de 500 mL de solution de NaOH qui contient 4 g de soluté?
8. Quelle masse de  $\text{NaNO}_3$  y a-t-il dans 400 mL de solution 0,1 M ?
9. Quelle est la concentration molaire de 600 mL d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  qui contient 11,1 g de  $\text{CaCl}_2$  ?
10. Trouvez la concentration molaire d'une solution qui contient 0,04 g de NaOH par ml de solution.
11. On dissout 9,8 g d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans 100 mL d'eau distillée. On porte le volume à 1 L par ajout d'eau distillée et on prélève un volume de 2,50 mL de la solution. Quelle est la concentration molaire du volume prélevé ?
12. On ajoute 250 mL de NaOH 0,1 M à 150 mL de NaOH 0,3 M . Quelle est la concentration de la solution obtenue?
13. Quel volume de NaOH 0,01 M faut-il ajouter à 100 mL de NaOH 0,1 M pour obtenir une solution à 0,08 M ?
14. Quelle est la concentration molaire de 500 mL d'une solution contenant 4 g de NaOH?
15. Combien de grammes de  $\text{NaNO}_3$  faut-il dissoudre dans 400 mL d'eau pour obtenir une solution 0,1 M ?
16. Quelle est la molarité d'une solution aqueuse, d'un volume de 500 mL , de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans laquelle ont été dissous 10 g de ce sel? Comment en préparer 500 mL d'une concentration  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , à partir de la solution précédente ?
17. Combien faut-il prélever de grammes de solution à 5 % pour obtenir 3,2 g de NaCl? Combien de grammes d'eau obtient-on alors?
18. Combien faut-il prélever de ml de solution à 5,02 M pour préparer 3,2 L de NaCl 0,1 M ?
19. Comment préparer 500 mL de solution 0,12 M en HCl à partir d'une solution 12,0 M ?
20. Quelle est la molarité d'une solution contenant 20 g de sucre  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  dans 125 g d'eau?
21. On prépare 100 mL de solution alcaline avec 1 g de NaOH solide. Comment préparer 100 mL de solution  $10^{-3} \text{ M}$  à partir de la première solution ?

### B Série 2

1. Calculez le volume d'acide sulfurique concentré, de densité 1,84 et à 98 % en masse, contenant 40 g d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur.
2. Combien faut-il prélever d'HCl de densité 1,18, à 37 % en masse, pour préparer 100 mL d'une solution 1,2 molaire ?
3. Lorsqu'on dissout à 20 °C 150 g de  $\text{AgNO}_3$  dans 350 g d'eau distillée, on obtient 379  $\text{cm}^3$  de solution. Calculez la densité de cette solution à 20 °C , sa molarité, sa concentration massique, et la fraction molaire du nitrate d'argent.

4. Une réaction nécessite l'emploi de 450 mL d'une solution de  $\text{HNO}_3$  à 0,1 M . Cette solution est préparée à partir d'une solution à 70 % en masse de  $\text{HNO}_3$  de densité 1,4. Quel volume de la solution initiale faut-il prélever ?
5. On veut préparer 100 mL d'acide sulfurique à 20 % de densité 1,14. Quel volume d'acide à 96 % et de densité 1,84 faut-il prélever ?
6. Une solution à 67,35 % en  $\text{HNO}_3$  a une densité de 1,412. Quel volume de cette solution faut-il prélever pour préparer un litre de solution  $1 \text{ mol L}^{-1}$  ? Quelle sera la fraction molaire de l'acide dans cette solution si sa masse volumique est de  $1,032 \text{ g .ml}^{-1}$  ?
7. Une solution contenant 68 % en masse d' $\text{HNO}_3$  a une masse volumique de  $1,42 \text{ g mL}^{-1}$  . Quel est le volume de cette solution nécessaire pour préparer 100 mL d'une solution 6 M d' $\text{HNO}_3$  ?
8. Quelle est la masse volumique d'une solution d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 55 % en masse, sachant qu'un litre de cette solution contient 798 g d'acide pur?
9. Quelle est la concentration molaire du tétrachlorure de carbone  $\text{CCl}_4$  liquide, pur, si sa masse volumique est de  $1,6 \text{ g mL}^{-1}$  ?
10. On dispose d' une solution aqueuse concentrée d' $\text{HCl}$  de masse volumique  $1,18 \text{ g mL}^{-1}$ , à 37% en poids d acide. Quel volume de cette solution faut-il prélever pour préparer par dilution dans l'eau, 100 mL d'une solution 1,2 M ?



# Chapitre 11

## La mole : synthèse

### Sommaire

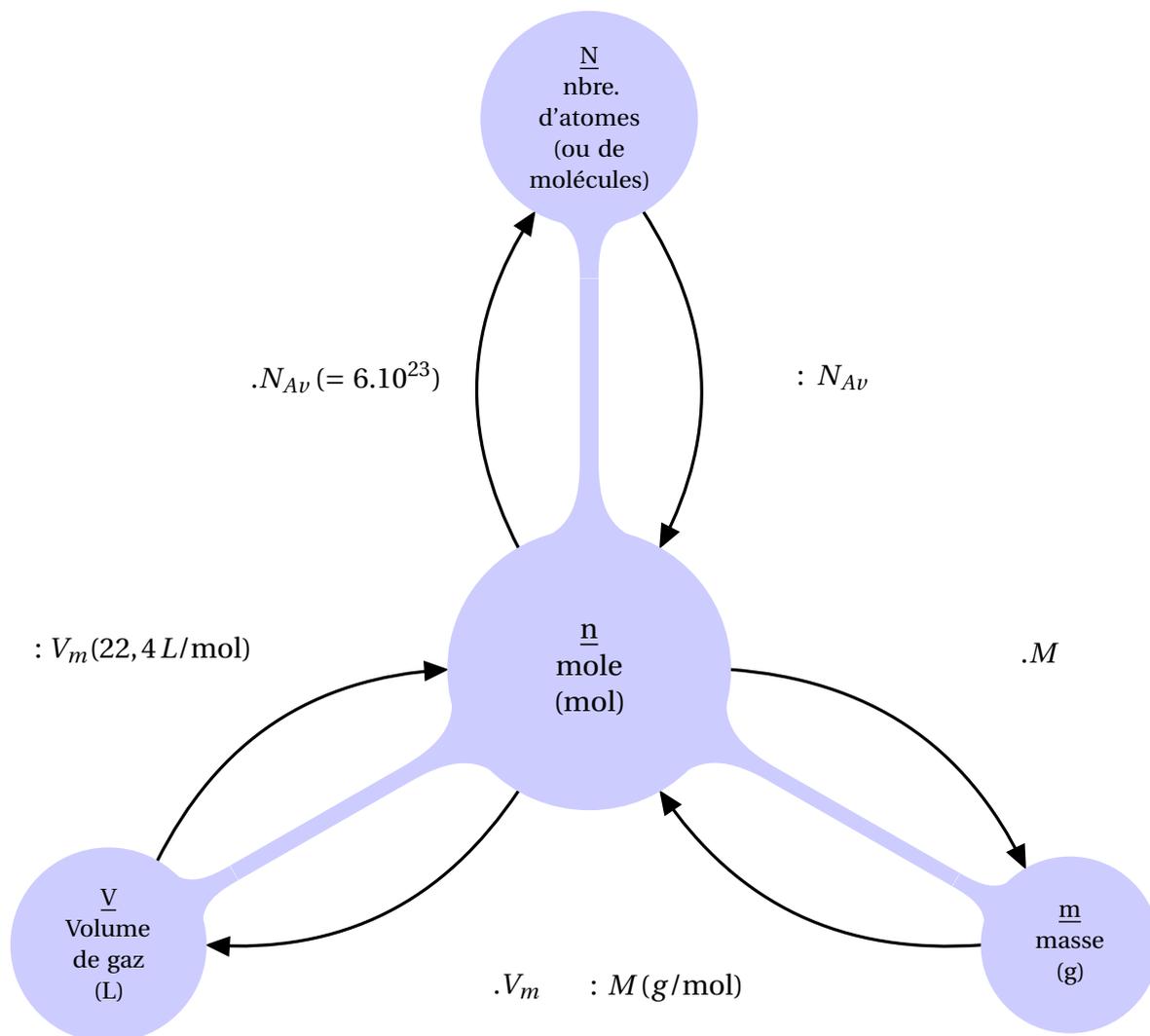
---

1	schéma complet . . . . .	118
2	EXERCICES RECAPITULATIFS . . . . .	118

---

## 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 12

## La stœchiométrie

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Mise en situation</b> . . . . .	<b>120</b>
A	Analyse d'un article de journal : asphyxie dans une salle de bain . . . . .	120
<b>2</b>	<b>Comment résoudre les problèmes stœchiométriques?</b> . . . . .	<b>120</b>
A	introduction . . . . .	120
B	Méthode . . . . .	120
C	Données en moles . . . . .	120
D	Données en grammes . . . . .	121
E	Données en volumes . . . . .	122
F	Tout ensemble . . . . .	122
<b>3</b>	<b>Problèmes non stœchiométriques</b> . . . . .	<b>122</b>
A	Facteur limitant . . . . .	122
B	Par excès, par défaut . . . . .	123
C	Méthode . . . . .	123
<b>4</b>	<b>Exercices</b> . . . . .	<b>124</b>
A	Problèmes stœchiométriques . . . . .	124
B	Problèmes non stœchiométriques . . . . .	125
C	Problèmes stœchiométriques avancés . . . . .	126

---

## 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.

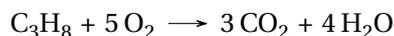
#### C Données en moles

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.

- Déduire à partir des proportions données par la lecture molaire, combien de moles de produits sont obtenues.
- Exprimer en une phrase la (ou les) réponse(s) trouvée(s).

### a) Exemple

Étudions la combustion complète du propane ( $C_3H_8$ ).



Supposons disposer de 8 moles de dioxygène. Combien de moles de dioxyde de carbone allons nous produire?

Étape 1	$C_3H_8$	+	$5 O_2$	$\longrightarrow$	$3 CO_2$	+	$4 H_2O$
Prendre $n(O_2)$ comme référence.	$n_1 = \frac{1}{5} n_2$		$n_2$		$n_3 = \frac{3}{5} n_2$		$n_4 = \frac{4}{5} n_2$
Étape 2			$n_2 = 8 \text{ mol}$		$n_3 = ?$		
Étape 3			$n_2 = 8 \text{ mol}$		$n_3 = \frac{3}{5} n_2$ $= \frac{3}{5} \cdot 8$ $= \frac{24}{5} \text{ mol}$		

Étape 4 : Si huit moles de dioxygène réagissent dans la combustion complète du propane, alors  $\frac{24}{5}$  de moles de dioxyde de carbone sont produites.

## D Données en grammes

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

### a) Exemple

Considérons à nouveau, la combustion complète du propane ( $C_3H_8$ ).

Supposons disposer de 160 g de dioxygène. Combien de grammes de dioxyde de carbone allons nous produire?

Étape 1	$C_3H_8$	+	$5 O_2$	$\longrightarrow$	$3 CO_2$	+	$4 H_2O$
Prendre $n(O_2)$ comme référence.	$n_1 = \frac{1}{5} n_2$		$n_2$		$n_3 = \frac{3}{5} n_2$		$n_4 = \frac{4}{5} n_2$
Étape 2			$m_2 = 160 \text{ g}$		$m_3 = ?$		
Étape 3			$n_2 = \frac{m}{M}$ $= \frac{160}{32}$ $= 5 \text{ mol}$		$n_3 = \frac{3}{5} n_2$ $= \frac{3}{5} \cdot 5$ $= 3 \text{ mol}$		
Étape 4					$m_3 = nM$ $= 3 \cdot 44$ $= 132 \text{ g}$		

Étape 5 : Si 160 g de dioxygène réagissent dans la combustion complète du propane, alors 132 g de dioxyde de carbone sont produits.

### E Données en volumes

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

#### a) Exemple

Considérons encore une fois, la combustion complète du propane ( $C_3H_8$ ).

Supposons être aux conditions normales et disposer de 44,8 L de dioxygène gazeux. Combien de grammes et de litres de dioxyde de carbone allons nous produire ?

Étape 1	$C_3H_8$	+	$5 O_2$	$\rightarrow$	$3 CO_2$	+	$4 H_2O$
Prendre $n(O_2)$ comme référence.	$n_1 = \frac{1}{5} n_2$		$n_2$		$n_3 = \frac{3}{5} n_2$		$n_4 = \frac{4}{5} n_2$
Étape 2			$V_2 = 160 \text{ g}$		$m_3 = ?$ et $V_3 = ?$		
Étape 3			$n_2 = \frac{V}{V_m}$ $= \frac{44,8}{2,4}$ $= 2 \text{ mol}$		$n_3 = \frac{3}{5} n_2$ $= \frac{3}{5} \cdot 2$ $= 1,2 \text{ mol}$		
Étape 4					$m_3 = nM$ $= 1,2 \cdot 44$ $= 52,8 \text{ g}$		
					$V_3 = nV_m$ $= 1,2 \cdot 22,4$ $= 26,88 \text{ L}$		

Étape 5 : Si, aux conditions normales, 44,8 L de dioxygène réagissent dans la combustion complète du propane, alors 52,8 g de dioxyde de carbone sont produits et ce gaz occupe un volume de 26,88 L.

### F Tout ensemble

Comme l'exemple précédent le suggère déjà, il est tout à fait possible de mélanger des données et des inconnues en masse, volume de gaz ou en volume/concentration de solutions.

Il faut *toujours* passer par l'étape des moles.

## 3 Problèmes non stœchiométriques

Dans la réalité des réactions chimiques<sup>1</sup>, il arrive rarement que les proportions stœchiométriques soient respectées.

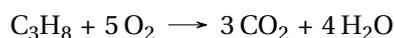
### A Facteur limitant

Quand, au cours de la réaction, on aura épuisé un des réactifs, la réaction s'arrêtera. Les autres réactifs ne seront pas transformés en produits.

Le réactif qui disparaît le premier est le *facteur limitant* de la réaction.

1. Aussi bien au laboratoire que dans une usine ou dans la nature.

Ce n'est pas nécessairement le réactif qui est en plus petite quantité. Ainsi dans l'exemple de la combustion du propane, Il faut cinq dioxygène pour un propane.



Si on n'a que quatre moles de dioxygène pour une mole de propane, seulement quatre cinquièmes de mole de propane seront capables de réagir. L'oxygène disparaîtra complètement et il restera un cinquième de mole de propane!

Dans cet exemple, l'oxygène est le facteur limitant.

## B Par excès, par défaut

Concentrons nous sur les réactifs.

Si les proportions stœchiométriques ne sont pas respectées, alors un (ou plusieurs) réactifs sera (seront) en surnombre : on dira qu'il(s) est (sont) *en excès*.

De même, alors un (ou plusieurs) réactifs sera (seront) en "sous nombre" : on dira qu'il(s) est (sont) *en défaut*.

La détermination du réactif en défaut se fait en comparant les nombres de moles des différents réactifs. Il faut faire le rapport de ces quantités en tenant compte des proportions stœchiométriques.

## C Méthode

Dans la résolution de problèmes non stœchiométriques, il faut introduire des étapes supplémentaires.

Envisageons d'abord un cas où les masses des réactifs sont les données. Les cas mixtes où les données concernent aussi les produits se généralisent facilement.

L'étape centrale où on détermine le nombre de moles doit se diviser en trois sous étapes :

1.  $n_i$  : on détermine le nombre de moles initial de tous les réactifs (et, si nécessaire, des produits) ;
2.  $n_r$  : on calcule le nombre de moles du facteur limitant qui se transforme ;
3.  $n_f$  : on calcule le nombres de moles des réactifs et des produits après que le facteur limitant ait totalement réagit.

### a) Exemple

Supposons disposer de 128 g de dioxygène et de 44 g de propane. Quelles seront les masses des produits et des réactifs après la réaction ?

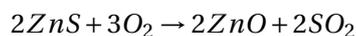
1°	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	5 O <sub>2</sub>	→	3 CO <sub>2</sub>	+	4 H <sub>2</sub> O
	$n_1 = \frac{1}{5}n_2$		$n_2$		$n_3 = \frac{3}{5}n_2$		$n_4 = \frac{4}{5}n_2$
2°	$m_{1i} = 44\text{ g}$		$m_{2i} = 128\text{ g}$				
	$m_{1f} = ?$		$m_{2f} = ?$		$m_{3f} = ?$		$m_{4f} = ?$
3°							
$n_i$	$n_{1i} = \frac{m}{M}$ $= \frac{44}{44}$ $= 1\text{ mol}$		$n_{2i} = \frac{m}{M}$ $= \frac{128}{32}$ $= 4\text{ mol}$		$n_{3i} = 0$		$n_{4i} = 0$
$n_r$	excès $n_{1f} = n_{1i} - \frac{1}{5}n_{2r}$		défaut $n_{2r} = n_{2i}$				
$n_f$	$n_{1f} = 1 - 4\frac{1}{5}$ $= 0,2\text{ mol}$		$n_{2f} = 0$		$n_{3f} = \frac{3}{5}n_{2r}$ $= 4\frac{3}{5}$ $= 2,4\text{ mol}$		$n_{4f} = \frac{4}{5}n_{2r}$ $= 4\frac{4}{5}$ $= 3,2\text{ mol}$
4°	$m_{1f} = n_{1f}M$ $= 0,2 \cdot 44$ $= 8,8\text{ g}$		$m_{2f} = 0$		$m_3 = n_{3f}M$ $= 2,4 \cdot 44$ $= 105,6\text{ g}$		$m_4 = n_{4f}M$ $= 3,2 \cdot 18$ $= 57,6\text{ g}$

5° : Si 128 g de dioxygène et 44 g de propane réagissent dans la combustion complète du propane, alors il restera de 8,8 g de propane, 0 g de dioxygène, 105,6 g de dioxyde de carbone et 57,6 g d'eau sont produits.

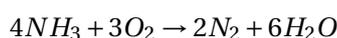
## 4 Exercices

### A Problèmes stœchiométriques

- Combien de kilogrammes de monoxyde de zinc et de dioxyde de soufre seront formés par chauffage intensif à l'air d'un kilogramme de sulfure de zinc.



- La combustion de l'ammoniac dans l'oxygène est représentée par l'équation suivante



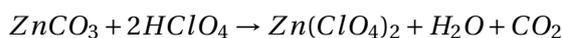
Quelle masse de chaque produit formé obtient-on en brûlant 3,4 g d'ammoniac? Quelle masse de chaque réactif est nécessaire à la formation de 54,06 g d'eau?

- Pour préparer du carburant d'indice d'octane 100, on ajoutait 4,00 cm<sup>3</sup> de tétraéthyle plomb (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Pb de densité 1,66, à 3,50 dm<sup>3</sup> de carburant. Ce composé est préparé de la façon suivante :



Quelle masse de chlorure d'éthyle C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl est nécessaire pour préparer 4,00 cm<sup>3</sup> de tétraéthyle de plomb? Quel est le nombre de mole de plomb ainsi formé?

- Avec combien de molécules d'eau le sulfate de nickel cristallise-t-il si 0,998 g de NiSO<sub>4</sub> hydraté perd 0,448 g à la calcination? 7
- Déterminez le volume de HClO<sub>4</sub> à 0,200 mol/dm<sup>3</sup> nécessaire pour réagir avec 0,502 g de ZnCO<sub>3</sub> suivant la réaction

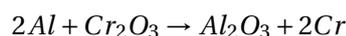


Quel sera le volume de dioxyde de carbone obtenu à 0 °C et 1 atm?

- Déterminez le volume d'une solution de chlorure d'hydrogène  $0,40 \text{ mol/dm}^3$  nécessaire pour réagir complètement avec  $1,06 \text{ g}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Quel volume de gaz va-t-on recueillir dans les conditions normales de température et de pression?
- On dilue  $8,06 \text{ g}$  d'une solution aqueuse de sulfate d'hydrogène dans de l'eau. On ajoute alors du chlorure de baryum en excès. Après lavage et séchage du précipité, on recueille  $8,14 \text{ g}$  de sulfate de baryum. Quelle est la fraction d'acide dans la solution de départ ?
- A  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution de chlorure de sodium on ajoute un excès de nitrate d'argent. Le précipité obtenu est lavé et séché. Il a alors une masse de  $7,16 \text{ g}$ . Quelle est la masse de chlorure de sodium dans un litre de la solution de départ ?
- On fait passer de l'hydrogène sur du monoxyde de cuivre chauffé jusqu'à réduction complète. On recueille l'eau formée : elle pèse  $4,50 \text{ g}$ . Calculez la masse de monoxyde de cuivre réduit.
- On fait réagir du chlore sur  $200 \text{ cm}^3$  d'une solution de chlorure ferreux ( $\text{FeCl}_2$ ) à  $0,75 \text{ mol/dm}^3$ . Quelle est la quantité de chlore, en mol et en g, à ajouter pour que tout le  $\text{Fe}^{2+}$  soit oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$  ?
- Quelle est la concentration en ions  $\text{Al}^{3+}$  dans une solution obtenue en dissolvant  $12,7 \text{ g}$  de sulfate d'aluminium dans suffisamment d'eau pour obtenir  $200 \text{ cm}^3$  de solution?

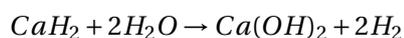
## B Problèmes non stœchiométriques

- La réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par  $\text{Al}$  s'effectue quantitativement par inflammation provoquée



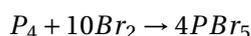
Quelle quantité de chrome métallique peut-on préparer en portant à la température de réaction un mélange de  $500 \text{ g}$  d'aluminium et de  $2 \text{ kg}$  d'oxyde de chrome? Quel produit réagissant reste-t-il en fin de réaction et en quelle quantité?

- Un générateur à hydrogène portable utilise la réaction



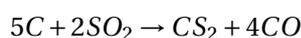
Quelle masse en réactif doit contenir une cartouche de  $\text{CaH}_2$  pour obtenir  $4,8 \text{ g}$  d'hydrogène si le générateur contient  $60 \text{ g}$  d'eau. Combien reste-t-il de réactif en excès?

- On considère la réaction



Calculez la masse de  $\text{PBr}_5$  formé en chauffant  $50 \text{ g}$  de phosphore avec  $80 \text{ g}$  de brome en atmosphère fermée.

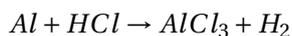
- Déterminez la concentration molaire de la solution de nitrate d'étain obtenue à partir de  $20,0 \text{ cm}^3$  d'acide nitrique à  $0,400 \text{ mol/dm}^3$  et de  $1,57 \text{ g}$  de chlorure stannique ( $\text{SnCl}_4$ ) et en portant le tout à  $50 \text{ cm}^3$  par addition d'eau dans un matras jaugé.
- Calculez le nombre de moles de sel obtenu en faisant réagir  $10,0 \text{ cm}^3$  d'une solution d'ammoniac à  $0,400 \text{ mol/dm}^3$  avec  $1,50 \text{ cm}^3$  d'acide sulfurique à  $0,100 \text{ mol/dm}^3$ . Combien reste-t-il du réactif en excès? Quel volume gazeux occuperait l'ammoniac de départ aux conditions normales de pression et de température?
- Combien de moles de sel d'argent vont précipiter si  $36,9 \text{ cm}^3$  de nitrate d'argent à  $0,256 \text{ mol/dm}^3$  sont ajoutés à  $27,4 \text{ cm}^3$  d'une solution d'orthophosphate de sodium ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) à  $0,188 \text{ mol/dm}^3$ ?
- Le sulfure de carbone peut être obtenu comme sous-produit de  $\text{SO}_2$ .



Combien de  $\text{CS}_2$  obtient-on par combustion de  $90,0 \text{ g}$  de  $\text{SO}_2$  avec du coke en excès, si le taux de conversion de  $\text{SO}_2$  est de  $82\%$  ?

**C Problèmes stœchiométriques avancés**

1. L'air se compose en volumes de 21% d'oxygène et de 79% d'azote (on ne considère que les composants principaux). Calculez les pourcentages en masse de ces 2 constituants.
2. Une solution d'engrais pour plantes d'appartement contient, entre autres composants, 1,0714 mole par litre de nitrate. Pour l'utilisation en arrosage, le mode d'emploi conseille de diluer le contenu d'un capuchon, c'est-à-dire 7 cm<sup>3</sup>, avec de l'eau pour obtenir un volume d'un litre au total.
  - (a) Calculez la concentration en nitrate dans l'eau d'arrosage.
  - (b) En supposant que cette solution de nitrate a été obtenue par dissolution de  $KNO_3$ , calculez la masse de nitrate de potassium présente dans un flacon d'engrais de 250 mL.
3. On renverse par maladresse 50 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène à 2,5 M.
  - (a) Quelle masse de carbonate de calcium faut-il utiliser au minimum pour neutraliser l'acide renversé?
  - (b) Quel est le volume de gaz obtenu ramené à 0°C et à la pression de 101325 Pa?
4. On prépare du chlorure d'aluminium selon la réaction :

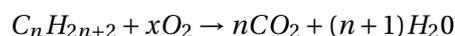


- (a) Pondérez l'équation
  - (b) On attaque 0,54 g d'aluminium par 50 mL de  $HCl$  à 2 M. En supposant le métal pur :
    - i. Quel est le réactif en excès ? Exprimez cet excès en moles.
    - ii. Quel est le volume d'hydrogène dégagé ramené à la température de 0°C et à la pression de 101325 Pa?
  - (c) Si le métal n'est pas pur, calculez le pourcentage de métal non attaquant présent dans l'échantillon d'aluminium si l'on obtient un dégagement de 660 mL d'hydrogène.
5. Une importante source de soufre est constituée par  $H_2S$  contenu dans le gaz naturel. Calculez la masse de soufre obtenue par jour en sachant que l'on extrait quotidiennement 31 000 000 m<sup>3</sup> de gaz brut contenant 15% de  $H_2S$  en volume. Le volume molaire de  $H_2S$  est de 25 M dans les conditions d'extraction.
  6. On laisse couler 25 cm<sup>3</sup> d'eau sur 125 g de  $Na_2O_2$  (peroxyde de Na). La réaction produit  $NaOH$  et  $O_2$ .
    - (a) Écrivez l'équation de la réaction.
    - (b) Calculez :
      - la masse du réactif en excès
      - le volume d'oxygène obtenu dans les conditions normales
      - la masse de  $NaOH$  obtenue
      - la composition centésimale en masse du mélange solide final
  7. Une solution d'acide sulfurique a une masse volumique de 1,835 g/cm<sup>3</sup> à 20°C et une concentration de 95,72 g par 100 g de solution.
    - (a) Calculez sa concentration molaire.
    - (b) on utilise cette solution pour préparer de l'acide chlorhydrique gazeux selon la réaction suivante :



Quel volume de cette solution de  $H_2SO_4$  faut-il utiliser pour obtenir 90 litres de  $HCl$  à la température de 0°C et sous la pression de 101325 Pa? La quantité de  $NaCl$  est en excès.

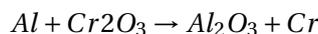
8. L'élément bore à l'état naturel est formé par un mélange de 2 nucléides dont les pourcentages atomiques sont les suivants :  $^{10}\text{B} = 19,64\%$   $^{11}\text{B} = 80,63\%$   
Sachant que les masses d'une mole de ces nucléides sont respectivement de 10,0129 g et 11,0093 g calculez la masse molaire atomique de l'élément bore naturel.
9. On dispose de 2 minerais de manganèse contenant respectivement 40% et 25% de manganèse. Combien de kilogrammes de chaque échantillon doit-on mélanger pour obtenir 100 kg contenant 35% de manganèse ?
10. On verse une solution d'acide sulfurique dilué sur 15 g d'un mélange de cuivre et de fer en poudre. Cette solution d'acide attaque le fer pour former du sulfate de fer(II) et du dihydrogène mais ne réagit pas avec le cuivre.
- Écrivez l'équation pondérée de la réaction.
  - Le volume de dihydrogène dégagé dans les conditions normales de température et de pression est de  $4,48 \text{ dm}^3$ . Calculez la masse de chaque métal qui constitue le mélange.
  - Calculez les proportions de chaque métal dans ce mélange.
11. Quand on absorbe 1 mg de médicament, on peut s'étonner qu'une si petite quantité une fois diluée dans tout le corps, puisse être active au niveau d'un organe particulier. Calculez combien de molécules d'aspirine ( $M = 180 \text{ g/mol}$ ) parviennent dans chaque  $\text{cm}^3$  de votre corps si vous en absorbez 1 mg. Le volume, en litres, de votre corps est sensiblement égal à sa masse exprimée en kg (supposons 70 kg). Vous supposerez (ce qui n'est pas exact) que ce médicament se répartit uniformément dans tout le volume du corps.
12. Une tablette utilisée comme remède contre le brûlant contient 0,7 g d'un mélange de carbonate de magnésium et de l'hydroxyde d'aluminium. Une tablette neutralisera 20 mmol de  $\text{HCl}$ . Les produits de la neutralisation sont, en plus des ions magnésium et aluminium, le dioxyde de carbone et l'eau.
- Écrivez les équations des réactions chimiques entre l' $\text{HCl}$  et le carbonate de magnésium et entre l' $\text{HCl}$  et l'hydroxyde d'aluminium. Si certaines espèces sont des ions, indiquez les dans les équations.
  - Calculez la masse de carbonate de magnésium et d'hydroxyde d'aluminium dans une tablette.
13. Les alcanes sont des hydrocarbures de formule générale  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  où  $n=1,2,3,\dots$ . La combustion de 17,4 g d'un alcane ayant fourni 27 g d'eau (et du dioxyde de carbone), peut-on en déduire sa formule moléculaire?  
L'équation de la combustion est la suivante :



14. Un mélange de  $\text{NaCl}$  et de  $\text{KCl}$  pèse 5,4892 g. Cet échantillon est dissous dans l'eau et mis en réaction avec un excès de  $\text{AgNO}_3$  en solution. 12,7052 g de  $\text{AgCl}$  sont produits. Quel était le pourcentage de  $\text{NaCl}$  dans le mélange initial ? Écrivez les équations des réactions.
15. Un accumulateur au plomb de 6 V contient 700 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur dissous dans l'eau.
- Combien de g de carbonate de Na faudrait-il pour neutraliser cet acide s'il était répandu?
  - Combien de litres de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 2 M faudrait-il?
  - Quel serait le volume de  $\text{CO}_2$  envoyé dans l'atmosphère (C.N.).
16. On dispose de 200 mL d'une solution de  $\text{KCl}$  de concentration 0,4 M. Quelle est la concentration molaire en  $\text{KCl}$  des solutions obtenues en ajoutant à cette solution :
- 500 mL d'eau,
  - 250 mL de la même solution,

- (c) 200 mL d'une solution de  $NaBr$  0,1 M ,  
 (d) 100 mL d'une solution de  $KCl$  0,1 M ,  
 (e) 1,49 g de  $KCl$  solide (volume du solide négligeable).

17. La réduction de  $Cr_2O_3$  par  $Al$  s'effectue quantitativement par inflammation provoquée :

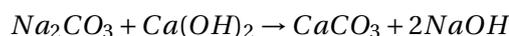
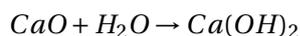
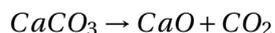
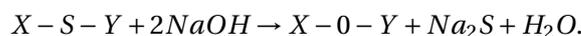


- (a) Combien de kg de chrome métallique peut-on préparer en portant à la température de réaction un mélange de 5 kg d' $Al$  et de 20 kg de  $Cr_2O_3$  ?  
 (b) Quel est le réactif en excès et combien de moles en reste-t-il en fin de réaction ?
18. Voici la composition d'une eau minérale telle qu'annoncée sur l'étiquette accompagnant la bouteille; les concentrations des divers ions sont exprimées en  $mgL^{-1}$

$Ca^{2+}$	78	$HCO_3^-$	357
$Mg^{2+}$	24	$SO_4^{2-}$	10
$K^+$	1	$Cl^-$	2,2
$Na^+$	5	$NO_3^-$	3,8
$F^-$	0,12		

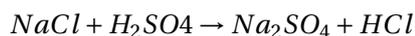
- (a) Calculez les concentrations molaires des différents ions en  $molL^{-1}$ .  
 (b) Comment pourrait-on montrer que cette eau contient des ions  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  ?  
 (c) On chauffe un litre de cette eau jusqu'à évaporation totale. Calculez la masse du résidu sec de cette eau.  
 (d) • Calculez le nombre total de charges positives amenées par les cations pour un litre d'eau.  
 • Calculez le nombre total de charges négatives amenées par les anions pour un litre d'eau.  
 • Comparez ces 2 nombres et proposez une explication.
19. Les chameaux emmagasinent de la tristéarine ( $C_{57}H_{110}O_6$ ) dans leurs bosses. Cette graisse est à la fois . une réserve d'énergie et une réserve d' eau. En effet, lorsqu'elle est consommée, il se produit une réaction de combustion qui libère de l'eau et du dioxyde de carbone.
- (a) Écrivez l'équation chimique équilibrée (pondérée) correspondant à cette réaction.  
 (b) Quel volume de dioxygène est nécessaire pour consommer 1 kg de tristéarine ?  
 (c) Quelle est la masse d'eau accessible à partir de 1 kg de cette graisse ?
20. Quel est le volume d'  $H_2S$  gazeux, dans les conditions standards, nécessaire pour précipiter complètement le  $Pb^{2+}$  contenu dans 100 mL de  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  0,2  $molL^{-1}$  ? Quelle est la masse de  $PbS$  formé ?
21. Une solution contient 2,5 g de  $(NH_4)_2SO_4$ . Quelle est la quantité d'une solution de  $BaCl_2$  0,4  $molL^{-1}$  nécessaire pour réagir complètement avec les ions  $SO_4^{2-}$  de la première solution ?
22. Un échantillon de carbonate de calcium de 1,00 g nécessite 39,5 mL d'une solution d' $HCl$  pour que la réaction acide-base soit complète. Quelle est la molarité de l'acide ?
23. On fait réagir 60 mL de  $NaOH$  1,25 M avec 50 mL d' $H_2SO_4$  1,75 molaire. Quelle est la substance en excès ? Quelle est la masse de la substance en excès ?
24. 25 mL d'une solution aqueuse de  $KOH$  sont neutralisés par 20 mL d'une solution de sulfate d'hydrogène contenant 0,5 mole par litre. Quelle est la molarité de la solution basique ?
25. Une base monofonctionnelle renferme 38,7 % de carbone, 16,2 % d'hydrogène et de l'azote. 10 cc d'une solution contenant 0,31 g de cette base dans 100 cc sont neutralisés par 11  $cm^3$  d'une solution de chlorure d'hydrogène renfermant 0,09 mole par litre. Quelle est la formule de la base ?

26. On prélève 20 mL d'une solution diluée de  $H_2SO_4$  et on ajoute un excès de nitrate de baryum ; on recueille sur un filtre un précipité qui est séché et pesé sa masse est de 1,263 g. Combien y a-t-il de moles de  $H_2SO_4$  et de moles d'ions  $H^+$  par litre de cette solution ? Quel volume d'eau faut-il ajouter à un litre de cette solution pour obtenir une solution 0,25 M ?
27. On fait réagir 70 mL d'un oxyde d'azote avec du soufre solide chaud en excès. Après réaction, le volume gazeux total est de 105 mL. On fait réagir le mélange gazeux avec un excès de solution de  $NaOH$  et il reste alors 70 mL de gaz. Tous les volumes gazeux ont été mesurés à la même température et à la même pression. Quelle est l'équation qui représente correctement la 1ère réaction et pourquoi?
- (a)  $3N_2O + S \rightarrow SO_3 + 3N_2$   
 (b)  $2N_2O + S \rightarrow SO_2 + 2N_2$   
 (c)  $2NO_2 + 2S \rightarrow 2SO_2 + N_2$
28. Un procédé conçu pour extraire le soufre organique du charbon avant sa combustion est basé sur les réactions suivantes :



Pour le traitement de 100 tonnes de charbon à 1 % de soufre, combien de pierre à chaux ( $CaCO_3$ ) faut-il décomposer pour produire suffisamment de  $Ca(OH)_2$  pour régénérer le  $NaOH$  utilisé dans la phase initiale?

29. La majeure partie de l'acide chlorhydrique commercial est préparé en chauffant  $NaCl$  avec de l'  $H_2SO_4$  concentré selon l'équation :



Combien faut-il de kg d'une solution d'  $H_2SO_4$  contenant 90 % d'acide en masse, pour produire 1000 kg d'une solution d'  $HCl$  contenant 42 % d'acide chlorhydrique en masse ?

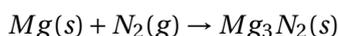
30. En brûlant un gramme d'un monoacide  $C_xH_yO_z$ , on obtient 1,466 g de  $CO_2$  et 0,6 g d'eau. D'autre part, 10 mL d'une solution qui renferme 60 g d'acide par  $dm^3$  sont neutralisés par 12,5 mL de  $NaOH$  0,8 M. Quelle est la formule de cet acide?
31. Calculez la masse atomique de l'élément X à partir des résultats expérimentaux suivants :  
 Composé de X avec Masse en g d'un litre de gaz à pression et t° ordinaires du composé gazeux % en masse de l'élément X dans le composé

X	m (g)	%
Soufre	3,398	15,77
Azote	2,322	46,13

Indiquez la formule du dérivé obtenu.

32. Un hydrure de bore gazeux ( $B_xH_y$ ) est totalement décomposé par l'eau avec formation d'hydrogène et d'acide borique  $H_3BO_3$ . 5,15 mL de l'hydrure donnent 31 mL d'hydrogène mesurés à même température et même pression. De plus, 15,85 mL de l'hydrure mesurés dans les C.N. fournissent sous forme d'acide borique 0,0153 g de bore. Quelle est la formule de l'hydrure?

33. On électrolyse une solution diluée de  $NaCl$  pendant une heure. On condense le chlore et l'hydrogène formés et on introduit le chlorure d'hydrogène ainsi obtenu dans 100 mL d'une solution 1 mol/l en soude caustique dont la concentration en ions  $OH^-$  tombe de ce fait à 0,1 M. Quelle est l'intensité du courant ?
34. Un flacon de 250 mL contient du krypton à la pression de 500 mm de Hg. Un flacon de 450 mL contient de l'hélium à la pression de 950 mm de Hg. Le contenu des 2 flacons a été mélangé par ouverture d'une vanne les reliant. Si on suppose que toutes les opérations ont été effectuées à température constante, calculez la pression totale à l'état final ainsi que le pourcentage en volume de chaque gaz dans le mélange résultant. Négligez le volume de la vanne.
35. Un hydrocarbure a la composition suivante : C = 82,66 %. H = 17,34 %. La masse volumique de la vapeur de cet hydrocarbure est 0,2308 g/L à 30°C et sous 9996 Pa. Calculez la masse molaire de cet hydrocarbure, donnez-en la formule globale et nommez le.
36. 8 g d'un gaz dont la masse molaire est 44 g/mol se trouvent à 25°C sous une pression de  $1,8 \times 10^5$  Pa. Quelle est, dans ces conditions, la valeur de sa masse volumique? Exprimez votre réponse dans les unités du système MKSA.
37. Pendant combien de temps faut-il faire passer un courant de 5 A dans une cellule contenant du chlorure de potassium fondu pour obtenir 58,5 g de potassium métallique à la cathode? Calculez le dégagement de chlore obtenu dans les C.N.
38. Bore, azote, oxygène et xénon forment avec un élément X des composés binaires. Le composé avec le bore contient 15,94 % de bore, celui avec l'azote contient 19,73 % d'azote, celui avec l'oxygène 29,63 % et celui avec le xénon 63,33 % de xénon. Les masses molaires des 4 composés binaires sont 71 -54 -67,81 -207,81 g/mol mais on ne sait pas à quels composés correspondent les différentes masses molaires. Déterminez l'élément X et donnez les formules des 4 composés binaires.
39. On peut obtenir du nitrure de magnésium en faisant réagir du magnésium avec de l'azote gazeux.



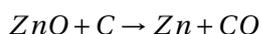
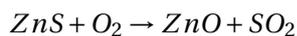
Équilibrer. Combien de g de nitrure de magnésium peut on produire avec 35 g de Mg et 15 g d'azote? Quelle quantité en g du réactif en excès reste inaltérée à la fin de la réaction?

40. Soit la préparation de l'hydrogène gazeux en faisant réagir une solution aqueuse d'acide chlorhydrique avec de l'aluminium. Une solution aqueuse de chlorure d'aluminium résulte également de cette réaction. Écrire l'équation équilibrée. Quelle quantité d'hydrogène en g obtient on en faisant réagir 12,5 g d'aluminium et 250 mL de la solution d' $HCl$  dont le pourcentage massique est de 25,6% en  $HCl$  et dont la masse volumique est de 1,13 g/mL .
41. Les géologues connaissent bien la réaction chimique utilisée pour identifier le calcaire :



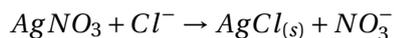
Équilibrer. Pour déterminer le % de calcaire dans un échantillon de 11g on ajoute un excès de  $HCl$  soit 100 mL à 1 M. L'excès de  $HCl$  est titré par 10 mL de  $NaOH$  1 M.

42. Soit la réaction de précipitation entre 100 mL d'acide phosphorique 1mol/L avec 10g d'hydroxyde de calcium afin de préparer de l'hydrogénophosphate de calcium dihydraté, utilisé comme agent de polissage dans les dentifrices. Calculer la masse de l'hydrogénosel précipité obtenu .
43. Le principal minéral du zinc est du sulfure de zinc ( $ZnS$ ). Le principe de la métallurgie du zinc consiste à former de l'oxyde de zinc puis de faire réagir ce dernier avec du carbone pour extraire le métal recherché à l'état pur. Voici les équations chimiques à équilibrer :



Vous disposez de 150 tonnes de  $ZnS$  que vous souhaitez transformer en zinc pur.

- (a) Quelle sera la masse d'oxyde de zinc obtenue?
  - (b) Quelle sera la masse de zinc obtenue?
  - (c) Évaluez le volume minimum d'oxygène nécessaire à la transformation totale de  $ZnS$  (CNTP).
  - (d) Vous souhaitez à présent transformer 150 tonnes de minerai ayant une teneur de 80% de sulfure de zinc en présence de
  - (e)  $105 \text{ m}^3$  d'oxygène (CNTP), quelle sera la masse de zinc obtenue?
44. Un insecticide à base de DDT ( $C_{14}H_9Cl_5$  dichloro-diphényl- trichloroethane) est annoncé en contenir 1% en masse. Afin de vérifier s'il contient la quantité prévue de ce produit, il est soumis à une expertise pour laquelle on procède ainsi : un échantillon d'insecticide de 0,73 g est traité de façon à minéraliser le chlore du DDT, c'est-à-dire le transformer entièrement en ions  $Cl^-$ . En présence de nitrate d'argent en excès ces ions sont intégralement inclus dans un précipité de chlorure d'argent, qu'on filtre, sèche et pèse. La masse de  $AgCl$  ainsi obtenue est de 1 4mg : Calculez le pourcentage en masse de DDT révélé par l' expertise.





## **Quatrième partie**

# **Mécanismes des réactions chimiques**



# Chapitre 13

## Les solutions aqueuses

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Solutions, solvants, solutés et solubilité</b> . . . . .	<b>136</b>
A	Exemples : . . . . .	136
B	Définitions . . . . .	136
C	Interprétation . . . . .	136
D	Solubilité . . . . .	137
<b>2</b>	<b>Modèle des solutions aqueuses</b> . . . . .	<b>138</b>
A	Expérience avec le conductimètre . . . . .	139
B	Modèles de solutions . . . . .	139
C	Modèle des solutions aqueuses . . . . .	140
D	Équations de dissociation . . . . .	141
<b>3</b>	<b>Exercices</b> . . . . .	<b>142</b>

---

## 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.

## 1 Solutions, solvants, solutés et solubilité

### 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 ?

### A 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 ?

### B 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	$C_8H_{18}$ , $C_6H_5 - CH = CH_2 - CH_2$ , $I_2$

### C 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.

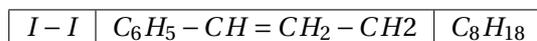
- Considérons la **structure moléculaire** des composés solubles dans l'eau.



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

Nous pouvons maintenant comprendre une des causes des marées noires.

Les hydrocarbures qui composent le pétrole ont pour formule générale :  $C_nH_n$ .

Les liaisons entre carbones ou entre carbones et hydrogènes sont des liaisons covalentes parfaites.

Les hydrocarbures sont donc non-solubles

Comme leur densité est inférieures à celle de l'eau, ils vont flotter.

## D 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.

$$s = \frac{n}{V} \quad (13.1)$$

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 : " $g.l^{-1}$ "

$$s = \frac{m}{V} \quad (13.2)$$

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.

## 2 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

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) Électrolytes et Non-électrolytes

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

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. Étudions 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  $OH^-$ .

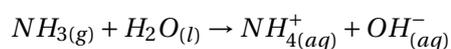
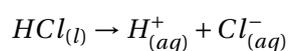
Ainsi, on a :  $NaOH_{(s)} \rightarrow Na_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$

**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<sub>3</sub>).

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

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

Solides ioniques :

Mots clés : Structure du cristal ionique, agitation thermique et attraction électrostatique.

Composés covalents :

Mots clés : attraction électrostatique et agitation thermique libération sous forme d'ions

**b) Modèle des solutions aqueuses de non-électrolytes**

Mots clés : solutions moléculaires

**c) Résumé sous forme de tableau**

,



FIGURE 13.1 – Corps et solutions aqueuses : solubles, électrolytes.

## D Équations de dissociation

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

Exemple :  $NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

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 :

1. décomposer la molécule en M + X et pondérer,
2. noter les charges sur les ions,
3. 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.  $Fe_2(SO_4)_3$

**3 Exercices**

# Chapitre 14

## Énergie chimique

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Deux réactions</b> .....	<b>144</b>
<b>2</b>	<b>Définitions (provisoires)</b> .....	<b>145</b>
<b>3</b>	<b>Conclusion de l'expérience</b> .....	<b>145</b>
	A Rappel .....	145
<b>4</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>145</b>
<b>5</b>	<b>Définitions (définitives)</b> .....	<b>146</b>
<b>6</b>	<b>Origine de l'énergie thermique impliquée dans les réactions chimiques : <u>Enthalpie</u></b> .....	<b>146</b>
	A Conservation de l'énergie .....	146
	B Réactions exothermiques .....	146
	C Enthalpie : définition .....	147
	D Réactions endothermiques .....	147
	E Unité de H : le joule .....	148
	F Exemples de $\Delta H$ pour quelques réactions .....	148
	G Enthalpie standard .....	148
<b>7</b>	<b>Mesure de <math>\Delta H</math> lors d'une réaction chimique</b> .....	<b>148</b>
	A Mesure de la quantité de chaleur $Q$ .....	149
<b>8</b>	<b>Loi de Hess</b> .....	<b>150</b>
	A Étapes intermédiaires .....	151
	B Enthalpies de formation .....	151
	C Calculs de $\Delta H$ avec la loi de Hess .....	152
<b>9</b>	<b>Énergie d'activation</b> .....	<b>153</b>
<b>10</b>	<b>Exercices</b> .....	<b>153</b>

---

## 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.

## 1 Deux réactions

Observons deux réactions :

Nous avons deux récipients, disposons dans chacun 100 mL d'eau et un thermomètre.

Après un temps, l'eau sera à la température de la pièce.

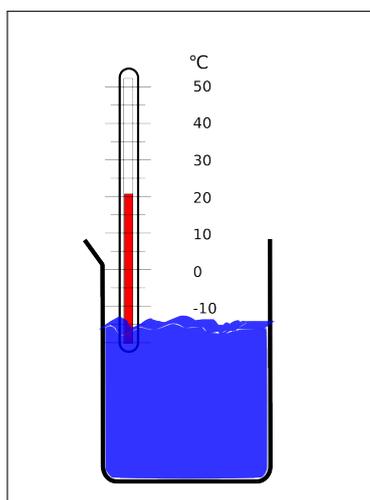


FIGURE 14.1 – Berlin, eau, thermomètre à 20°C.

Dissolvons, dans un une dizaine de g de  $NaOH$ , dans l'autre du  $KNO_3$  en même quantité.

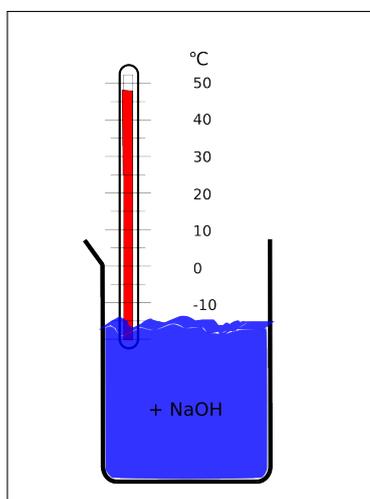


FIGURE 14.2 – Berlin, eau +  $NaOH$  , thermomètre à 45°C.

Avec le NaOH, la température de l'eau monte à 45<sup>0</sup>C.

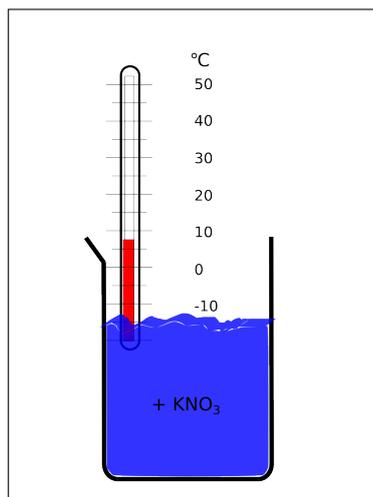
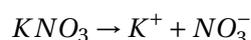
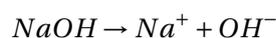


FIGURE 14.3 – Berlin, eau +  $KNO_3$  H, thermomètre à 10<sup>0</sup>C.

Avec le  $KNO_3$ , la température de l'eau chute à 10<sup>0</sup>C.

## Les réactions



## Observations

Si une des réactions provoque une nette augmentation de la température, l'autre au contraire fait chuter la température de la solution.

La réaction de dissolution du NaOH dans l'eau dégage donc de la chaleur.

La réaction de dissolution du  $KNO_3$  dans l'eau consomme de la chaleur.

## 2 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**.

## 3 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.

## 4 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  $\text{KNO}_3$ , nous observons une diminution de la température et donc une diminution de l'énergie cinétique moyenne des molécules de la solution.

## 5 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.

## 6 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 comprenant 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.

#### a) Système fermé

Si un système isolé n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur, un système fermé sera capable d'échanger de l'énergie mais pas de matière avec l'extérieur.

### B Réactions exothermiques

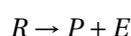
Lors de la dissolution du  $\text{NaOH}$ , notre système isolé est constitué d'une part du solvant et du récipient, d'autre part du réactif  $\text{NaOH}$  qui se transforme en  $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ .

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  $\text{NaOH}$  en  $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ .

Nous écrivons :



Et comme règle générale :



où :

- R sont les réactifs
- P sont les produits
- E est l'énergie.

### 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.

L'enthalpie est une énergie potentielle chimique.

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

La réaction peut se schématiser du point de vue énergétique par un diagramme d'enthalpie.

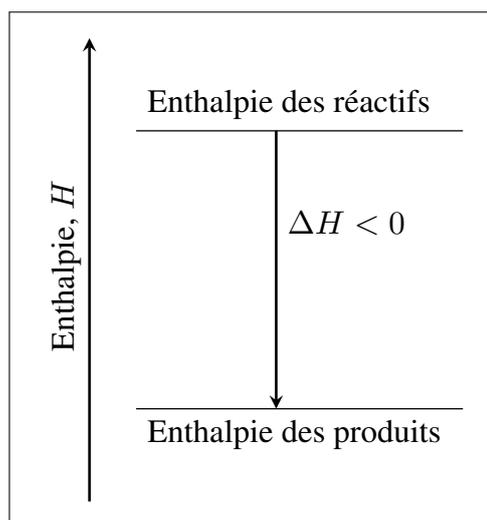
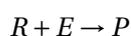
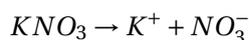


FIGURE 14.4 – Diagramme d'enthalpie d'une réaction exothermique :  $\Delta H < 0$ .

### D Réactions endothermiques



Alors, dans ce cas :

$$H_R < H_P$$

$$\Delta H > 0$$

## Diagramme d'enthalpie

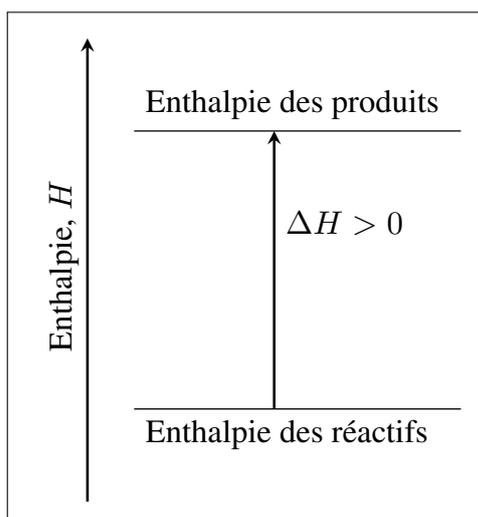


FIGURE 14.5 – Diagramme d'enthalpie d'une réaction endothermique :  $\Delta H > 0$ .

### E Unité de H : le joule

L'unité de l'enthalpie est le joule par mole (SI : J).

On considère la quantité d'énergie libérée ou consommée lors d'une réaction.

L'enthalpie d'une réaction se mesure en kilojoules par mole (SI :  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

### F Exemples de $\Delta H$ pour quelques réactions

Réaction	Endo/Exo thermique	$\Delta H$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Vaporisation éthanol	$\Delta H > 0$	39
dissolution du $\text{KNO}_3$ dans l'eau	$\Delta H > 0$	35
dissolution du $\text{NaOH}$ dans l'eau	$\Delta H < 0$	-42
combustion du carbone pur (C)	$\Delta H < 0$	-393
combustion du glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )	$\Delta H < 0$	-2813
combustion du propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )	$\Delta H < 0$	-2244

TABLE 14.1 – Exemples de  $\Delta H$  de quelques réactions.

À titres de comparaison, voici des valeurs de travail pour quelques phénomènes physiques :

Chute (sur Terre) d'une masse de 1 kg d'une hauteur de 1 m :  $W = 9,81 \text{ J}$

Chute (sur Terre) d'une masse de 10 kg d'une hauteur de 10 m :  $W = 981 \text{ J} \approx 1 \text{ kJ}$

Voiture d'une masse de 1 t consommant 6 L sur un trajet de 100 km :  $W \approx 250 \text{ MJ}$

### G Enthalpie standard

L'enthalpie va dépendre de la température.

Les chimistes emploient une enthalpie de référence : l'enthalpie standard  $H^0$ .

Il s'agit de faire les mesures à une pression d'une atmosphère et à une température de  $25^\circ$ .

On utilisera aussi des différences d'enthalpie standard  $\Delta H^0$ .

## 7 Mesure de $\Delta H$ lors d'une réaction chimique

La mesure du  $\Delta H$  d'une réaction va se faire en mesurant la quantité de chaleur (ou la quantité d'énergie thermique)  $Q$  dégagée ou consommée lors d'une réaction du point de vue des réactifs et des produits.

$$\Delta H = Q \quad (14.1)$$

Si la réaction est exothermique,  $\Delta H$  est négatif et la quantité de chaleur  $Q$  est négative.

Si au contraire la réaction est endothermique,  $\Delta H$  est positif et la quantité de chaleur  $Q$  est positive.

## A Mesure de la quantité de chaleur $Q$

Pour mesurer la quantité de chaleur  $Q$ , on utilise la mesure de la variation de température d'une quantité connue d'une substance.

Très souvent, on utilise l'eau. Nous nous limiterons à ce cas, la généralisation étant aisée avec d'autres substances. Si la réaction se passe en solution, on estime que l'absorption (ou la perte) de chaleur par la solution " $Q_{sol}$ " est équivalente à celle de l'eau.

La quantité de chaleur reçue ou cédée par la solution sera égale à la quantité de chaleur cédée ou reçue dans la réaction.

$$Q_{sol} = -Q \quad (14.2)$$

Et donc :

**Règle 8** (Détermination de  $\Delta H$ ).

$$\Delta H = -Q_{sol} \quad (14.3)$$

### a) Capacité calorifique

La variation de température d'un corps en fonction de la quantité de chaleur reçue ou libérée est spécifique à ce corps.

La grandeur qui lie la variation de température et la quantité de chaleur est la capacité calorifique.

**Définition 32** (Capacité calorifique).

La variation de température  $\Delta T$  d'une masse d'un corps est liée à la quantité de chaleur  $Q$  reçue ou donnée par ce corps par la capacité calorifique  $C$  (ou thermique) de ce corps.

$$Q = C\Delta T \quad (14.4)$$

où :

- $Q$  = la quantité de chaleur (J),
- $C$  = la capacité calorifique ( $\text{JK}^{-1}$ ),
- $\Delta T$  = la variation de température de la quantité de matière donnée (K).

La capacité calorifique va dépendre de la substance considérée et de la quantité de cette substance.

En pratique, on utilise des capacités calorifiques massiques ( $C_m$ ) ou molaires ( $C_n$ ).

**Définition 33** (Capacité calorifique massique).

La capacité massique est la capacité calorifique d'une matière par unité de masse de matière.

$$C_m = \frac{C}{m} \quad (14.5)$$

Où :

- $C$  = la capacité calorifique du corps considéré ( $\text{JK}^{-1}$ ),
- $C_m$  = la capacité calorifique massique ( $\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ ),
- $m$  = la masse de matière (g),

**Définition 34** (Capacité calorifique molaire).

La capacité molaire est la capacité calorifique d'un corps par mole.

$$C_n = \frac{C}{n} \quad (14.6)$$

Où :

- $C$  = la capacité calorifique du corps considéré ( $\text{JK}^{-1}$ ),
- $C_n$  = la capacité calorifique molaire ( $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ),
- $n$  = le nombre de mole de matière (mol),

On en déduit :

$$C = mC_m \quad (14.7)$$

et

$$C = nC_n \quad (14.8)$$

**b) Capacité calorifique de l'eau**

L'eau a longtemps servi de référence pour définir la capacité calorifique.

Ainsi la calorie est définie comme suit :

**Définition 35** (Calorie).

La calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever un gramme d'eau de  $15^\circ$  à  $16^\circ$ .

Une calorie vaut 4,18 J.

Si une masse  $m$  de solution aqueuse voit sa température varier d'une quantité  $\Delta T$  (SI :K), la quantité de chaleur  $Q_{\text{sol}}$  de la solution se calcule comme suit :

$$Q_{\text{sol}} = C_{\text{sol}} \cdot m \cdot \Delta T \quad (14.9)$$

La capacité calorifique de l'eau étant :

$$C_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (14.10)$$

On a :

**Règle 9** ( $\Delta H$  et une solution aqueuse).

$$\Delta H = -4,18 \cdot m \cdot \Delta T \quad (14.11)$$

Où :

- $\Delta H$  = la variation d'enthalpie (kJ)
- $m$  = la masse de la solution aqueuse (kg)
- $\Delta T$  = la variation de température de la solution (K)

**8 Loi de Hess**

En thermodynamique, on dit que l'enthalpie est une *fonction d'état*. En l'appliquant à l'enthalpie, le chimiste suisse Germain Henri Hess (1802-1850) a formulé comme suit une propriété importante des fonctions d'état :

**Loi 8** (Loi de Hess (qualitatif)).

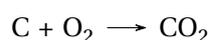
Dans une réaction, la variation d'enthalpie  $\Delta H$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final de la réaction, pas des étapes intermédiaires.

## A Étapes intermédiaires

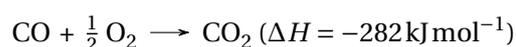
La loi de Hess va permettre de prévoir la variation d'enthalpie d'une réaction en passant par des étapes intermédiaires qui ne seront peut être pas celle de la réaction réelle mais qui faciliteront grandement les calculs.

### a) Exemple : formation du dioxyde de carbone

Supposons que l'on cherche la variation d'enthalpie de la réaction qui, de la combustion du carbone, aboutit à la formation de dioxyde de carbone :

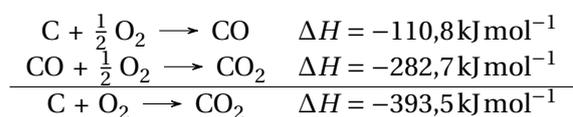


Les variations d'enthalpie standard des réactions suivantes sont connues :



La première réaction peut être vue comme la somme des deux précédentes. La loi de Hess nous dit que l'enthalpie de cette première réaction sera la somme des deux autres.

Donc :



## B Enthalpies de formation

Dans l'exemple de la formation du  $\text{CO}_2$  les réactifs comme les produits étaient simples.

Pour faire ce genre de calcul, l'usage est d'utiliser la réaction de formation des corps composés (réactifs comme produits) à partir des corps purs simples.

À chacune de ces réactions sera associée une *variation d'enthalpie de formation*. Par commodité, on dit souvent "*enthalpie de formation*" en lieu et place de *variation d'enthalpie de formation*.

*Exemple 8* (Enthalpie de formation).

On notera :

$$\Delta H_f(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

L'enthalpie de formation standard des corps purs simples est fixée à zéro.

Corps	$\Delta H_f^0 / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,52
$\text{CO}(\text{g})$	-110,58
$\text{NO}(\text{g})$	90,32
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45,91
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74,9
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84,7
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-103,88
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	-124,78
$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g})$	-146,50
$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g})$	-167,25
$\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{g})$	-187,89
$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})$	-208,52
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	52,49
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$	20,42
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226,81
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$	82,96
$\text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{H}(\text{g})$	218,06
$\text{N}_2(\text{g})$	0
$\text{N}(\text{g})$	472,96
$\text{O}(\text{g})$	249,28
$\text{O}_2(\text{g})$	0
$\text{O}_3(\text{g})$	142,12
$\text{C}(\text{graphite})$	0
$\text{C}(\text{diamant})$	1,92
$\text{H}_2\text{O}(\text{liquide})$	-285,10
$\text{H}_2\text{O}(\text{gaz})$	-241,8
$\text{HF}(\text{liquide})$	-299,8
$\text{HF}(\text{gaz})$	-271,1
$\text{HCl}(\text{gaz})$	-92,31

TABLE 14.2 – Table d'enthalpies standards de formation.

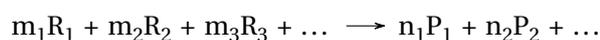
Des tables existent donnant les valeurs de ces enthalpies de formation aux conditions standard. Ces valeurs sont souvent connues avec une très grande précision.

On additionnera et soustraira ces réactions de formation pour aboutir à la réaction voulue. On additionnera et soustraira de même les enthalpies de formation pour connaître le  $\Delta H$  de la réaction.

### C Calculs de $\Delta H$ avec la loi de Hess

La stœchiométrie de la réaction précédente (formation du  $\text{CO}_2$ ) était très simple. La formulation *quantitative* de la loi de Hess nous indique la procédure à suivre pour calculer la variation d'enthalpie d'une réaction quelconque.

Si dans une réaction, les réactifs  $R_i$  ont des coefficients stœchiométriques  $m_i$  et les produits  $P_i$  ont des coefficients stœchiométriques  $n_i$ .



Le  $\Delta H_{\text{tot}}$  de la réaction se calculera comme suit :

**Loi 9** (Loi de Hess (quantitatif) ).

L'enthalpie de réaction d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins la somme des enthalpies de formation des réactifs, en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction.

$$\Delta H_{tot} = \sum_j (n_j \Delta H_{Prdt. j}) - \sum_i (m_i \Delta H_{Réact. i}) \quad (14.12)$$

**a) Exemple de calcul de  $\Delta H$  : réaction de Mg et de  $CO_2$** 

À titre d'exemple, déterminons la variation d'enthalpie de la réaction du magnésium et du dioxyde de carbone.



Les enthalpies standards de formation sont connues :

- $\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta H_f^0(\text{MgO}) = -501,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

Dès lors :

$$\Delta H_{\text{réaction}}^0 = (2 \times \Delta H_f^0(\text{MgO})) - \Delta H_f^0(\text{CO}_2) \quad (14.13)$$

$$= (2 \times (-501,8 \text{ kJ})) - (-393,5 \text{ kJ}) \quad (14.14)$$

$$= -810,1 \text{ kJ} \quad (14.15)$$

Il est clair que cette réaction est exothermique!

**9 Énergie d'activation**

Les combustions du bois, de l'essence, du gaz de la cuisinière ont des variations d'enthalpie négative. De même, la combustion d'une allumette va libérer de l'énergie. Cependant, il faut frotter l'allumette sur un frottoir pour qu'elle s'enflamme. Il faut fournir un peu d'énergie à la réaction pour qu'elle en libère beaucoup par après.

Comme pour l'allumette, il faut d'abord fournir un peu d'énergie aux combustibles pour qu'ils s'enflamment.

Ce relativement petit seuil d'énergie est appelé l'énergie d'activation de la réaction.

Il n'intervient pas dans le bilan énergétique de la réaction, puisque l'énergie fournie est "récupérée" par après.

**10 Exercices**

Sauf mention contraire, on considère que la capacité calorifique de la solution est celle de l'eau.

1. On travaille à 20 °C. On verse 200 mL d'eau dans un récipient isolant. Ensuite, on y ajoute 4,3 g de  $\text{CuSO}_4$ . Après dissolution du sel, la température de la solution est de 22,4 °C.

- (a) Que vaut la chaleur molaire de dissolution  $Q_{\text{dissolution}}$  du  $\text{CuSO}_4$  (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) ?
- (b) Que vaut le  $\Delta H_{\text{dissolution}}$  ?

2. On travaille à 20 °C. On verse 200 mL d'eau dans un récipient isolant. Ensuite, on y ajoute 9 g de  $\text{KNO}_3$ . Après dissolution du sel, la température de la solution est de 16,4 °C.

- (a) Que vaut la chaleur molaire de dissolution  $Q_{\text{dissolution}}$  du  $\text{KNO}_3$  (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) ?
- (b) Que vaut le  $\Delta H_{\text{dissolution}}$  ?

3. On travaille à 21 °C. On verse 100 mL de solution de NaOH 2 M dans un récipient isolant. Ensuite, on y ajoute 100 mL de solution de HCl 2 M .



Après réaction, la température de la solution est de 34,8 °C.

- (a) Que vaut la chaleur molaire de neutralisation  $Q_{\text{neutralisation}}$  du NaOH par HCl? (réponse en  $\text{kJ mol}^{-1}$ )
- (b) Que vaut le  $\Delta H_{\text{neutralisation}}$  ?
4. Une piscine est chauffée au mazout pour que la température de l'eau monte de 10 °C. La piscine fait 25 m de long, 10 m de large et a une profondeur moyenne de 4 m. La combustion d'un kg de mazout dégage 42 MJ sous forme de chaleur. La densité du mazout est de  $0,85 \text{ kg L}^{-1}$ . On suppose que le rendement de la chaudière est de 100%. Quel est le volume de mazout qui va être consommé?
5. On considère que volume d'eau en circulation dans un chauffage central est de 100 L. En 24 h, on estime que cette eau circule 15 fois dans le circuit. La combustion du mazout fait monter la température de l'eau à 70 °C. Au départ, la température de l'eau est de 20 °C. La combustion d'un kg de mazout dégage 42 MJ sous forme de chaleur. La densité du mazout est de  $0,85 \text{ kg L}^{-1}$ . On suppose que le rendement de la chaudière est de 100%. Quel est le volume de mazout qui va être consommé en six mois de trente jours?
6. On sait que l'enthalpie standard de formation du  $\text{CO}_2$  vaut  $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , que celle de l'eau vaut  $-285,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  et que la variation d'enthalpie de la combustion complète du méthane vaut  $-889,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  aux conditions standards. Que vaut alors l'enthalpie standard de formation du méthane?

# Chapitre 15

## Les réactions spontanées

### Sommaire

---

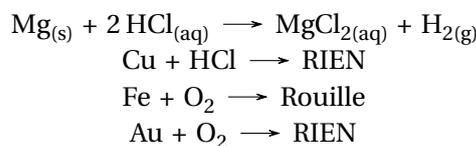
<b>1</b>	<b>Définition de Réaction spontanée</b> .....	<b>156</b>
<b>2</b>	<b>Facteurs de spontanéité</b> .....	<b>156</b>
A	Enthalpie .....	156
B	Deuxième facteur d'évolution spontanée des réactions chimiques : le désordre ou entropie .....	157
C	Exemples : .....	157
D	Conclusion .....	157
<b>3</b>	<b>Exercices</b> .....	<b>158</b>

---

## Introduction

Certaines réactions ont lieu, d'autres ne se produisent pas.

### Exemples :



Pourquoi?

## 1 Définition de Réaction spontanée

**Définition 36** (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  $\Delta H$  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!**

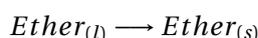
De même, les molécules avec l'enthalpie la plus basse sont plus stables que les molécules avec l'enthalpie la plus haute.

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  $\Delta n_g$  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 16

## L'équilibre chimique

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>160</b>
	A Exemples : .....	160
<b>2</b>	<b>Définitions</b> .....	<b>160</b>
<b>3</b>	<b>Etat d'équilibre</b> .....	<b>160</b>
	A Aspect dynamique .....	160
	B Critères d'équilibre chimique .....	161
<b>4</b>	<b>Prévisibilité et explication</b> .....	<b>161</b>
	A Principe de Le Chatelier .....	162
	B Conclusion .....	162
<b>5</b>	<b>Constante d'équilibre <math>K_c</math></b> .....	<b>162</b>
<b>6</b>	<b>exercices</b> .....	<b>162</b>

---

## 1 Introduction

Nous savons qu'une réaction peut-être spontanée si son  $\Delta H$  est négatif ( $\Delta H < 0$ ) ou si elle s'accompagne d'une augmentation du désordre (nombre de moles 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.

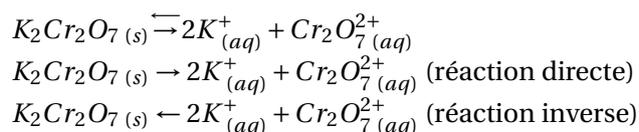
En fait dans les réactions incomplètes, la réaction a lieu simultanément dans les 2 sens.

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.

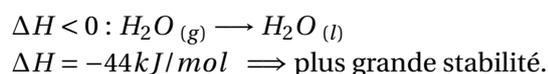
**a) Exemples**

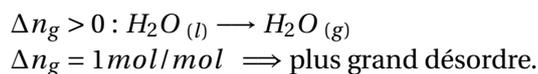
Réactions	2 réactions possibles	système isolé	Equilibre?
Evaporation éther	V	F	Non Equ.
Sol. saturée NaCl	V	V	Equ.
Combustion de l'essence	V	F	Non Equ.
Eau distillée dans bouteille fermée remplie à ras bord	F	V	Non Equ.
Bouteille fermée d'eau pétillante	V	V	Equ.
Sol aq. NON sat. de $CuSO_4$	F	V	Non Equ.

**4 Prévisibilité et explication**

Ex. : Bouteille d'eau fermée mais non remplie à ras bord.

Schéma





## A Principe de Le Chatelier

Lorsqu'un système est modifié par son environnement, nous voyons que le système réagit pour reprendre un état d'équilibre. Cette observation se résume par le principe de Le Chatelier.

**Principe 3** (de Le Chatelier). *Si dans un système en équilibre survient une modification d'un des facteurs déterminant cet équilibre, le système réagit pour minimiser les effets de cette modification.*

## B Conclusion

Pouvoir prévoir exactement dans tous les cas si une réaction sera complète, incomplète ou impossible dépasse un peu le cadre de ce cours.

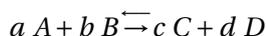
Néanmoins, nous savons que les facteurs enthalpie et entropie jouent un rôle important. Ils aboutissent à des situations d'équilibre que nous savons désormais être dynamiques.

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 :

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (16.1)$$

$K_c$  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 complète.

- ☛ 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 17

## La vitesse des réactions

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>164</b>
	A Exemples : .....	164
<b>2</b>	<b>Définitions</b> .....	<b>164</b>
	A Vitesse moyenne d'une réaction chimique .....	164
	B Différentes vitesses .....	164
<b>3</b>	<b>Facteurs cinétiques</b> .....	<b>164</b>
	A Température .....	164
	B Catalyse .....	164
	C Concentration .....	165
<b>4</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>165</b>
<b>5</b>	<b>exercices</b> .....	<b>165</b>

---

## 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  $10^0C$ .

#### b) Exemples d'applications à la vie quotidienne

Le sucre se dissout plus vite dans du café chaud que dans du froid.

Cuisson : friture ( $180^0C$ ), casserole à pression ( $110^0C$ )

Frigorifère 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**



**Cinquième partie**

**Polymères et plastiques**



# Chapitre 18

## La polymérisation

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Historique et Mise en situation</b> . . . . .	<b>170</b>
<b>2</b>	<b>Réactions de polymérisation</b> . . . . .	<b>170</b>
A	Vocabulaire . . . . .	170
B	Rappel de chimie organique . . . . .	170
C	Polymérisation par polyaddition : un seul type de monomère . . . . .	171
D	Polimérisation par polycondensation : deux types de monomères . . . . .	173

---

## 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 37 (Réaction de polymérisation).

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**

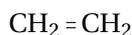
Les alcanes sont des hydrocarbures acycliques (et donc il y a uniquement des ramifications et pas de cycles) et dont toutes les liaisons carbone-carbone sont simples. Leur formule générale est :  $C_nH_{2n+2}$ .

Exemples et nomenclature :

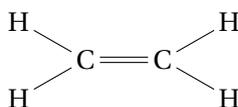
**c) Alcènes**

Comme les alcanes, les alcènes sont des hydrocarbures. Leur formule générale est :  $C_nH_{2n}$ . Il contiennent donc deux hydrogènes de moins que l'alcanes 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 :



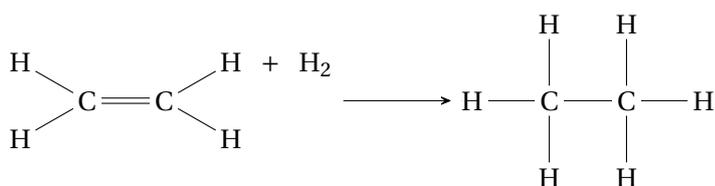
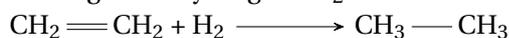
Nous nous limiterons à des alcènes symétriques dans ce cours.

**C Polymérisation par polyaddition : un seul type de monomère**

Typiquement, les monomères de ce type de réaction sont des alcènes.

**a) Réaction d'addition**

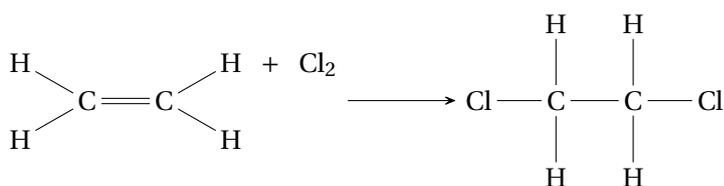
(i) **éthène dihydrogène** Un premier exemple simple de réaction d'addition a lieu lorsque on fait réagir de l'hydrogène  $H_2$  avec un alcène.



L'éthène est devenu de l'éthane.

On a rompu une des liaisons carbone-carbone.

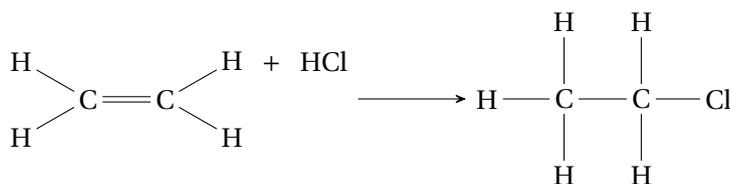
(ii) **éthène dichlore** Un autre exemple simple de réaction d'addition a lieu lorsque on fait réagir du dichlore  $Cl_2$  avec un alcène.



Ici aussi, une des liaisons carbone-carbone a été rompue.

Ce schéma de réaction est valable pour les halogènes. Un atome d'halogène se fixe 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 38** (Polyaddition).

Une polymérisation par réaction d'addition (ou polyaddition) est une réaction où le monomère est une molécule d'alcène (A) et au cours de laquelle un grand nombre de ces monomères (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 (A) le monomère en question.

Schéma 3 (Polyaddition (1)).



ou

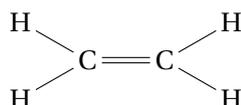
Schéma 4 (Polyaddition (2)).



## d) Exemple des "Mickey's"

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 "Mickey's" se tenant les mains.

Les deux poignées de main représentent la double liaison carbone=carbone.

Les pieds des Mickey's sont les hydrogènes.

Les quatre membres des Mickey's 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 Mickey's 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 (Formation du polyéthylène (1)).



ou

Schéma 6 (Formation du polyéthylène (2)).



### f) Indice de polymérisation

**Définition 39** (Indice de polymérisation).

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 (CH<sub>3</sub>, 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 40** (Polycondensation).

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 H<sub>2</sub>O ou HCl) pour former un polymère.

Ce type de réaction est appelé *réaction de polycondensation*.

### b) Schéma de la polycondensation

Schéma 7 (Polycondensation (1)).



ou

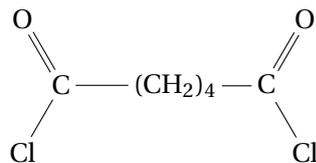
Schéma 8 (Polycondensation (2)).



### c) Exemple du nylon

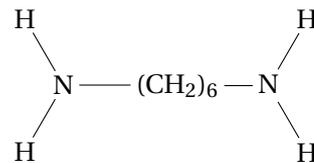
L'exemple typique de la polycondensation est la *synthèse du nylon*.

Le *nylon 6,6* est un polyamide obtenu à partir de deux monomères contenant chacun six atomes de carbone :



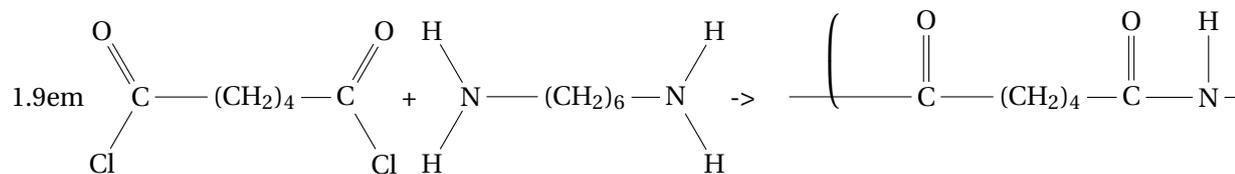
Le chlorure d'acide adipique

et



L'hexaméthylène diamine

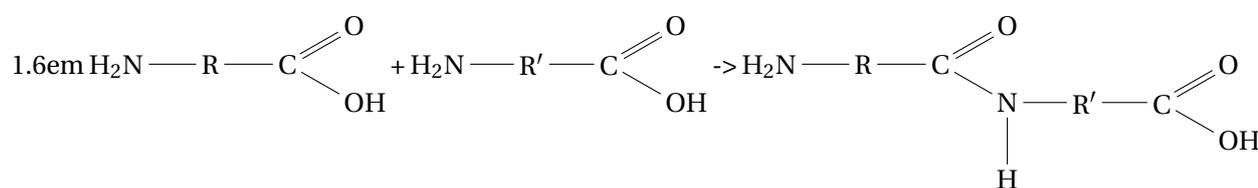
La réaction suit le schéma suivant :



+ HCl

Le nylon 6,6

### d) Exemple des acides aminés et des protéines



Acide aminé 1

Acide aminé 2

Peptide

+ H<sub>2</sub>O

Eau



# Chapitre 19

## Les plastiques

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Plastiques obtenu par polyaddition</b>	<b>178</b>
A	Usages	178
<b>2</b>	<b>Plastiques obtenu par polycondensation</b>	<b>179</b>
A	Usages	179
<b>3</b>	<b>Propriétés intéressantes des matières plastiques</b>	<b>180</b>
<b>4</b>	<b>Inconvénients des matières plastiques</b>	<b>180</b>
<b>5</b>	<b>Gestion des déchets plastiques</b>	<b>180</b>

---

## 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<sup>1</sup> :
  - 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,
- ...

##### c) utilisations du polychlorure de vinyle PVC

- Cartes de crédits,
- châssis et portes,
- tuyaux,

---

1. La matière plastique la plus utilisée au monde.

- 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**

**Sixième partie**

**Acides et bases**



# Chapitre 20

## Mesure de l'acidité : le PH

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Introduction</b> . . . . .	<b>184</b>
A	Exemples : . . . . .	184
B	Vocabulaire et vue générale . . . . .	184
<b>2</b>	<b>Acidité d'une solution</b> . . . . .	<b>184</b>
A	Définitions . . . . .	184
B	Schéma de la dissociation d'un acide dans l'eau . . . . .	184
C	Acidité . . . . .	185
<b>3</b>	<b>Produit ionique de l'eau</b> . . . . .	<b>185</b>
A	Autoprotolyse de l'eau . . . . .	185
<b>4</b>	<b>Concentrations des ions "<math>H_3O^+</math>" et "<math>OH^-</math>"</b> . . . . .	<b>186</b>
A	Concentrations des ions " $H_3O^+$ " et " $OH^-$ " dans l'eau pure . . . . .	186
B	Concentrations des ions " $H_3O^+$ " et " $OH^-$ " en solution aqueuse . . . . .	187
C	Généralisation . . . . .	189
<b>5</b>	<b>mesure objective du caractère acide ou basique : le pH</b> . . . . .	<b>189</b>
A	Échelle d'acidité . . . . .	189
B	Échelle pH . . . . .	189
C	Mesure du pH . . . . .	190

---

## 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

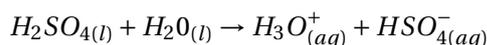
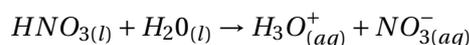
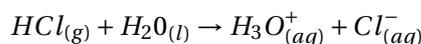
Définition d'un acide : corps susceptible en solution dans l'eau de libérer des ions  $H_3O^+$

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 41** (Mesure de l'acidité d'une solution aqueuse).

L'acidité d'une solution aqueuse sera mesurée par sa concentration molaire en ions  $H_3O^+$ . ( $\text{molL}^{-1}$ )

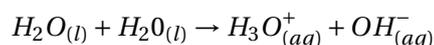
## 3 Produit ionique de l'eau

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!



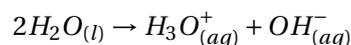
Le "A" de la réaction étant remplacé par un "OH".

#### b) Conductivité électrique de l'eau pure

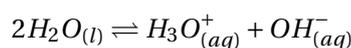
Pour rappel l'eau pure n'est quasiment pas conductrice d'électricité. L'état d'équilibre de la réaction doit donc se caractériser par de très faibles concentrations en ions " $H_3O^+$ " et " $OH^-$ ".

#### 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 42** (Produit ionique de l'eau).

Le *produit ionique de l'eau* :

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \quad (20.1)$$

À 25 °C :

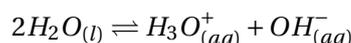
**Définition 43** ( $K_w$  à 25 °C).

$$K_w = 10^{-14} (25^\circ\text{C}) \quad (20.2)$$

## 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 44** (Concentrations en ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$ ).

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 45** (Produit ionique d'une solution).

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 46** (Solution neutre).

Une solution aqueuse est dite *neutre* si, à (25°C) :

$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

et

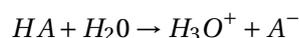
$$[OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

ou encore si :

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

### b) Solution acide

Nous avons vu que si 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 47** (Solution acide).

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 :

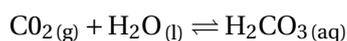
$$[H_3O^+] > [OH^-]$$

Plus  $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$  plus la solution est *acide*.

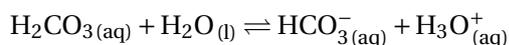
(i) **Un exemple : l'eau de pluie** Si l'eau distillée est neutre, l'eau de pluie est légèrement acide.

Il n'y a pas d'acide dans l'air mais des oxydes non-métalliques sous forme gazeuse. Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) ou gaz carbonique étant le plus abondant.

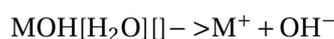
Le gaz carbonique va réagir avec l'eau pour former de l'acide carbonique : l'acide des boissons gazeuses.



L'acide H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et l'eau vont réagir partiellement pour produire des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 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<sup>-</sup> dans la solution.



Les ions OH<sup>-</sup> résultants de la dissociation vont s'ajouter à ceux présent dans l'eau pure.

Il y a donc un supplément d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> issus de l'ionisation de l'acide. Ces ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> viennent s'ajouter aux ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> déjà présents dans l'eau pure.

En conséquence, la concentration en ions OH<sup>-</sup> augmente dans la solution et devient supérieure à 10<sup>-7</sup> mol/L.

Mais, nous savons que  $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$  à 25°C. La concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> devient donc inférieure à 10<sup>-7</sup> mol/L.

**Définition 48** (Solution basique).

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 49** (Concentration en  $H_3O^+$  et acidité).

C'est la concentration en ions  $H_3O^+$  qui indique l'acidité ou la basicité d'une solution aqueuse.

- $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$  : la solution est neutre ;
- $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$  : la solution est acide ;
- $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol/L}$  : 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.

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 ( $10^{-10} \text{ m}$ ) à la hauteur de l'Everest ( $10^4 \text{ m}$ ).

### 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*<sup>1</sup>.

**Définition 50** (pH).

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.

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

ou encore

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$[H_3O^+]$ mol/L	pH
$10^{-1}$	1
$10^{-5}$	5
$10^{-7}$	7
$10^{-10}$	10
$10^{-n}$	n

1. Pongus 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 21

## Réactions Acide - Base

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Mise en situation</b> . . . . .	<b>192</b>
A	Le jus chou rouge . . . . .	192
B	Réaction ammoniacque vinaigre . . . . .	192
C	Acides et matériaux calcaires . . . . .	192
<b>2</b>	<b>Acide et base selon Brönsted et Lowry</b> . . . . .	<b>192</b>
A	Acide : définition . . . . .	192
B	Base : définition . . . . .	193
C	Couple acide-base conjugué . . . . .	193
<b>3</b>	<b>Réaction acide-base selon Brönsted et Lowry</b> . . . . .	<b>194</b>
A	Étapes . . . . .	195
B	Conventions et définitions diverses . . . . .	196

---

## 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 berlines contenant du vinaigre :

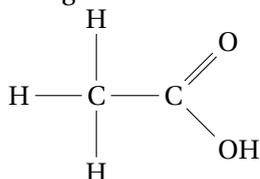
1. un œuf de poule,
2. une coquille d'escargot,
3. une coquille de moule,
4. une résistance électrique couverte de calcaire,
5. des pierres calcaires,
6. ...

## 2 Acide et base selon Brönsted et Lowry

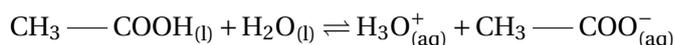
Nous savons que les substances mises en solution dans l'eau peuvent donner aux solutions ainsi obtenues un caractère acide, neutre ou basique. Les teintes obtenues dans les différentes solutions à base de jus de chou rouge selon que nous y ajoutons du vinaigre ou de l'ammoniaque ou d'autres substances 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  $\text{H}^+$  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 *Brønsted* et *Lowry* ont, en 1923, proposé une définition générale des acides :

**Définition 51** (Acide).

Un *acide* est une espèce chimique capable de donner un proton  $\text{H}^+$ .

Un acide, donneur de proton, est symbolisé par *HA*.

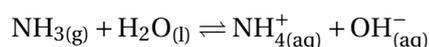
Il peut être :

- une molécule ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ...),
- un ion ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ...)

## B Base : définition

Aux conditions normales, l'ammoniac  $\text{NH}_3$  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  $\text{OH}^-$  dans la solution aqueuse signifie donc que la solution d'ammoniac est basique.

L'ammoniac a donc la capacité de capturer un proton  $\text{H}^+$ . Ce proton ayant pour origine l'eau.

Les substances ayant cette capacité de capturer un proton  $\text{H}^+$  ayant pour origine l'eau ont été classées par les chimistes comme étant des bases.

Ici aussi, *Brønsted* et *Lowry* ont défini une base :

**Définition 52** (Base).

Une *base* est une espèce chimique capable de capturer (ou d'accepter) un proton  $\text{H}^+$ .

Une base, accepteur de proton, est symbolisé par *B*.

Il va s'agir :

- soit d'une molécule ( $\text{NH}_3$ , amine comme  $\text{CH}_3\text{—NH}_2$  ...),
- soit d'un ion négatif ( $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ...)

## C Couple acide-base conjugué

### a) Base conjuguée

L'équation bilan représentant de manière générale la libération d'un proton  $\text{H}^+$  par un acide peut s'écrire :



Remarquons de suite que l'espèce chimique  $\text{A}^-$  est une base puisque, comme l'équation est réversible elle pourrait aussi s'écrire :



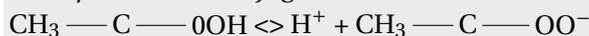
$\text{A}^-$  étant alors clairement un accepteur de proton et donc une base.

**Définition 53** (Base conjuguée).

L'entité  $\text{A}^-$  formée suite à la perte d'un proton  $\text{H}^+$  par l'acide, est *la base conjuguée de l'acide HA*.

HA et A<sup>-</sup> forment *un couple acide - base conjuguée*. Ce couple s'écrit HA/A<sup>-</sup>. L'acide est toujours noté en premier lieu.

*Exemple 9* (Base conjuguée).



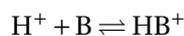
Acide acétique  
acide

ion acétate  
base conjuguée

L'acide acétique et l'ion acétate forment le couple acide-base CH<sub>3</sub> — C — OO<sup>H</sup>/CH<sub>3</sub> — C — OO<sup>-</sup>.

### b) Acide conjugué

Par analogie, l'équation bilan traduisant de manière générale la capture d'un proton H<sup>+</sup> par une base B sera :

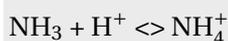


**Définition 54** (Acide conjugué).

L'entité HB<sup>+</sup> formée suite à la capture d'un proton H<sup>+</sup> par la base, est *l'acide conjugué* de la base B.

HB<sup>+</sup> et B forment *un couple acide - base conjuguée*. Ce couple s'écrit HB<sup>+</sup>/B. Comme annoncé, l'acide est noté en premier lieu.

*Exemple 10* (Acide conjugué).



Ammoniac  
base

Ammonium  
acide conjugué

L'ion ammonium et l'ammoniac forment le couple acide-base NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>.

**Définition 55** (Couple acide/base).

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<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> est transféré de l'acide vers la base.*

**Définition 56** (Réaction acide-base).

Selon Brönsted et Lowry, une *réaction acide-base* consiste en un transfert d'un proton H<sup>+</sup> de l'acide d'un couple acide/base vers la base d'un autre couple acide/base.

## A Étapes

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

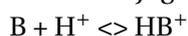
L'acide  $HA$  (acide 1) libère son proton et donne naissance à la base  $A^-$  (base 1) qui est la base conjuguée de l'acide  $HA$  :



acide 1      base 1

### b) Etape 2

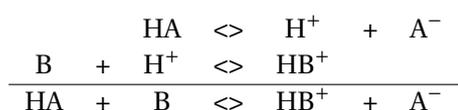
De même, la base  $B$  (base 2) capture le proton  $H^+$  libéré et forme l'acide  $HB^+$  (acide 2) qui est l'acide conjugué de la base  $B$  :



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 (Réaction acide-base).



acide 1    base 2    acide 2    base 1

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) Ampholyte**

Un ampholyte est un corps susceptible de se comporter aussi bien comme base que comme acide.

## **Chapitre 22**

# **Acides forts et acides faibles**



**Septième partie**

**Oxydo-réduction**



# Chapitre 23

## Réactions d'oxydoréduction

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Mise en situation</b> .....	<b>202</b>
A	Dans le passé .....	202
B	De nos jours .....	202
C	Expériences .....	203
<b>2</b>	<b>Définitions</b> .....	<b>203</b>
A	Réaction d'oxydation .....	203
B	Réaction de réduction .....	204
C	Oxydant .....	204
D	Réducteur .....	205
E	Réaction rédox .....	205
<b>3</b>	<b>Écriture des réactions rédox</b> .....	<b>205</b>
A	Équations ioniques de réactions redox : métal et ion métallique .....	205
B	Équations ioniques de réactions rédox en milieu acide .....	206

---

## 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 11 (Oxydation Cu).*

Le ternissement du cuivre à l'air :



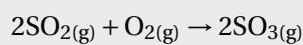
*Exemple 12 (Oxydation Fe).*

La formation de la rouille à l'air :



*Exemple 13 (Oxydation SO<sub>2</sub>).*

Le dioxyde de soufre se transforme en trioxyde de soufre :

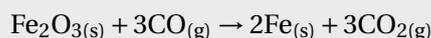


#### b) Réduction

La réduction, quant à elle, désignait des réactions où l'oxygène était retiré de corps composés.

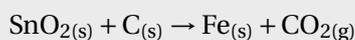
*Exemple 14 (Réduction Fe).*

L'extraction du fer depuis son minerai dans les haut-fourneaux :



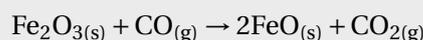
*Exemple 15 (Réduction Sn).*

L'extraction de l'étain :



*Exemple 16 (Réduction et céramiques).*

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.

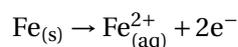
Si on fait réagir quelques gouttes de la solution verte dans un tube à essai contenant 5 mL d'une solution de  $NaOH$  0,1 M, on voit apparaître un solide verdâtre.

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 :



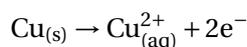
#### b) ions cuivre dans la deuxième expérience

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.

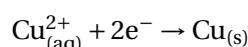
**Définition 57** (Oxydation).

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**

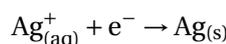
Un dépôt rougeâtre est apparu (parfois sur les clous) lors de la première expérience. Ce dépôt est causé par la transformation des ions  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  en cuivre métallique sous forme d'atomes  $\text{Cu}_{(\text{s})}$ . Ceci s'explique par la capture de 2 électrons  $e^-$  par ion cuivre  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ .

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 58** (Réduction).

Une *réduction* est une réaction au cours de laquelle un réactif capture un (ou plusieurs) électron(s).

**Remarque 8** (Ions spectateurs).

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 59** (Oxydant).

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 60 (Réducteur).

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 61 (Réaction d'oxydoréduction).

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

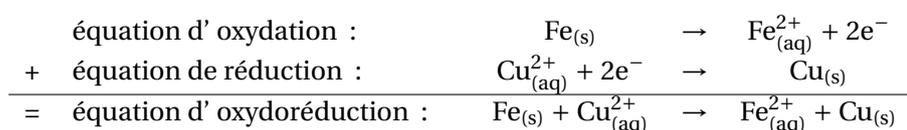
Nous allons étudier ici quelques cas d'équations rédox qui illustrerons les grands catégories générales.

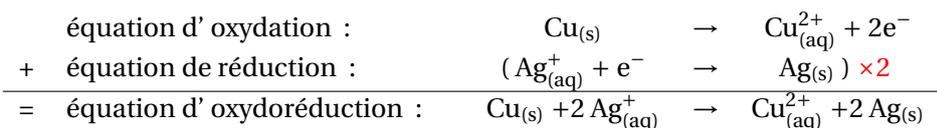
### A Équations ioniques de réactions rédox : métal et ion métallique

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.**

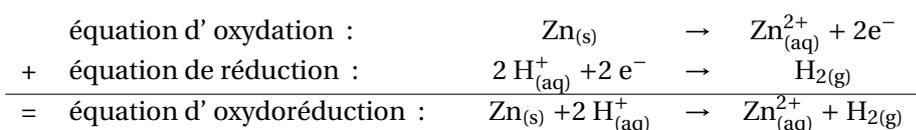
#### a) Équation bilan de la première expérience



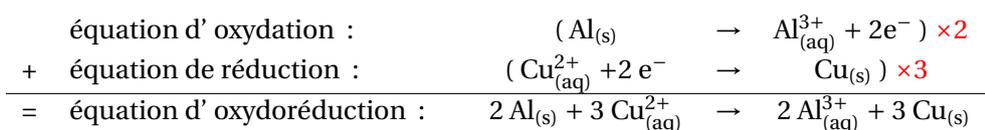
**b) Équation bilan de la deuxième expérience****c) Équations bilans ioniques : autres exemples**

Étudions d'autres exemples.

**(i) Zinc dans l'acide chlorhydrique** Si nous plongeons du zinc Zn dans une solution contenant des ions  $\text{H}^{+}$  (comme de l'acide chlorhydrique HCl), Il y a dégagement de dihydrogène  $\text{H}_2$  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  $\text{Cu}^{2+}$  (comme du nitrate de cuivre  $\text{CuNO}_3$ ), 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. :  $\text{MnO}_4^{-} \text{NO}_3^{-}$ , ...) et d'autres des réducteurs (ex. :  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}$ , ...).

Nous allons voir ici comment écrire des équations bilans pour ces cas où les produits et les réactifs sont connus.

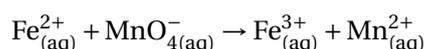
**a) Réaction des ions permanganates et des ions fer en milieu acide****(i) Expérience**

- Dans un erlenmeyer de 100 mL, verser
  - environ 10 mL de  $\text{FeSO}_4$  0,1 M (comme source d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ )
  - et 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M.
- Préparer une solution de  $\text{KMnO}_4$  1 M (comme source d'ions  $\text{MnO}_4^{-}$  de couleur violette).
- Ajouter petit à petit la solution de  $\text{KMnO}_4$  à l'aide d'une burette.
- Instantanément, la solution violette de  $\text{KMnO}_4$  se décolore au contact de la solution de  $\text{FeSO}_4$  en milieu acide.
- Arrêter l'addition de  $\text{KMnO}_4$  dès que la décoloration cesse.

**(ii) Analyse** Des tests permettent de mettre en évidence :

- l'apparition d'ions  $\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$  et  $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$  dans la solution;
- le fait que les ions  $\text{K}_{(aq)}^{+}$  et  $\text{SO}_{4(aq)}^{2-}$  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 :

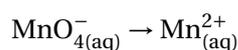
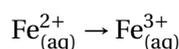
*Méthode 1* (Pondération d'une équation rédox).

Marche à suivre pour pondérer une équation rédox en milieu acide :

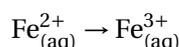
1. Écrire **deux** équations à partir de l'équation non pondérée : un même élément doit chaque fois être présent dans les réactifs et les produits d'une même équation.
2. Il faut alors pondérer ces deux équations en respectant la conservation de la matière : les  $H^+$  se transformant en  $H_2O$ .
3. 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.205), 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**

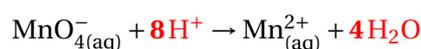
1. Séparer les deux équations :



2. La première équation vérifie la conservation de la matière.



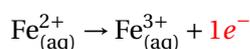
Mais ce n'est pas le cas de la deuxième : Il y a quatre oxygènes dans les réactifs qui sont absents des produits. Il faut ajouter des  $H^+$  qui se transformeront en  $H_2O$ .



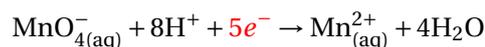
*Remarque 9* (Pondération d'une équation rédox :  $H_2O$  et  $H^+$ ). En général, il faudra donc :

- ajouter  $nH_2O$  dans un membre pour équilibrer les  $nO$  de l'autre membre,
- ajouter  $2nH^+$  dans cet autre membre.

3. Veiller à la conservation de la charge :

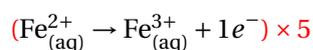


Il y a bien ainsi **2 charges +** dans chaque membre de l'**équation d'oxydation**.

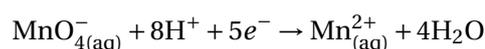


Il y a bien ainsi **2 charges +** dans chaque membre de l'**équation de réduction**.

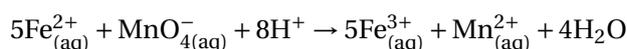
4. Si nécessaire, multiplier les deux équations par les coefficients appropriés pour vérifier l'égalité entre le nombre d'électrons  $e^-$  libérés par le réducteur et le nombre d'électrons  $e^-$  capturés par l'oxydant.



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  $\text{H}^+$  exprime bien que la réaction doit se passer en milieu acide.

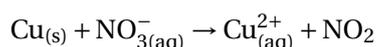
### b) Réaction d'un fil de cuivre dans l'acide nitrique

Comme premier exemple de la méthode précédente, étudions la réaction du cuivre avec l'acide nitrique<sup>1</sup>.

**(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 :

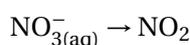
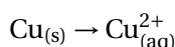
- la production de vapeurs brunâtres de  $\text{NO}_2$
- et la coloration bleu-vert de la solution (qui était incolore) du fait de l'apparition d'ions  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ .

**(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 :

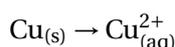


### (iii) Application de la méthode à notre exemple

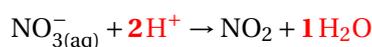
1. Séparer les deux équations :



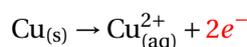
2. La première équation vérifie la conservation de la matière.



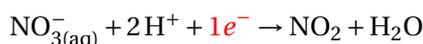
Mais ce n'est pas le cas de la deuxième : Il y a deux oxygènes dans les réactifs qui sont absents des produits. Il faut ajouter des  $\text{H}^+$  qui se transformeront en  $\text{H}_2\text{O}$ .



3. Conservation de la charge :

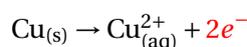


Il y a bien ainsi **0 charge** dans chaque membre de l'équation d'oxydation.



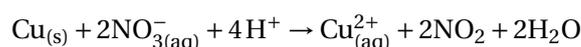
Il y a bien ainsi **0 charge** dans chaque membre de l'équation de réduction.

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.



1. Le gaz  $\text{NO}_2$  est toxique. Cette expérience DOIT être réalisée sous la hotte et avec précaution.

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

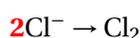
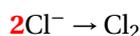
### d) Eau de Javel : DANGER

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).

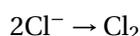
Cette réaction produit un gaz très toxique, le dichlore  $\text{Cl}_2$



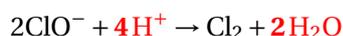
2. Séparer les deux équations :



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  $\text{H}^+$  qui se transformeront en  $\text{H}_2\text{O}$ .



4. Conservation de la charge :



Il y a bien ainsi **0 charge** dans chaque membre de l'équation d'oxydation.

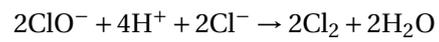


Il y a bien ainsi **0 charge** dans chaque membre de l'équation de réduction.

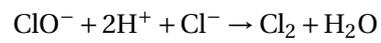
5. Multiplication des deux équations par les coefficients appropriés pour vérifier l'égalité entre le nombre d'électrons  $e^-$  libérés par le réducteur et le nombre d'électrons  $e^-$  capturés par l'oxydant.

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 24

## Étages d'oxydation et potentiels standards

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Étage ou nombre d'oxydation</b> . . . . .	<b>212</b>
A	Corps monoatomiques simples . . . . .	212
B	Corps polyatomiques . . . . .	212
C	Réactions et nombres d'oxydation . . . . .	212
D	Conclusion . . . . .	212
<b>2</b>	<b>Réactions d'électrodes</b> . . . . .	<b>212</b>
A	Pile galvanique . . . . .	212
B	Conclusion . . . . .	212
<b>3</b>	<b>Réactions d'oxydoréduction équilibrées</b> . . . . .	<b>212</b>
A	Réactions d'électrodes . . . . .	212
<b>4</b>	<b>Piles et force électromotrice</b> . . . . .	<b>212</b>
A	Différents types d'électrode . . . . .	212
B	Électrodes de gaz . . . . .	212

---

## Introduction

La notion d'étage d'oxydation permet de clarifier la démarche pour équilibrer les réactions d'oxydoréduction, notamment en milieu basique.

L'étude de la force électromotrice dans les piles galvaniques va aider dans la compréhension des constantes d'équilibre. Alors que jusqu'ici nous discutons *à posteriori* le sens dans lequel la réaction se faisait, nous allons pouvoir déterminer *à priori* dans quel sens la réaction d'oxydoréduction a lieu.

Finalement, nous discuterons des titrages d'oxydoréduction.

### 1 Étage ou nombre d'oxydation

#### A Corps monoatomiques simples

#### B Corps polyatomiques

- a) Charge réelle et charge arbitraire
- b) Règles

#### C Réactions et nombres d'oxydation

#### D Conclusion

### 2 Réactions d'électrodes

#### A Pile galvanique

#### B Conclusion

### 3 Réactions d'oxydoréduction équilibrées

Nous allons utiliser les nombres d'oxydation pour déterminer des méthodes servant à équilibrer les réactions d'oxydoréduction.

#### A Réactions d'électrodes

- a) Règle générale
- b) Milieu acide
- c) Milieu basique
  - (i) Méthode

#### d) Dismutation

### 4 Piles et force électromotrice

#### A Différents types d'électrode

- a) Métaux actifs
- b) Électrodes inertes

#### B Électrodes de gaz

## **Chapitre 25**

# **Technologies et réactions d'oxydoréduction**



**Huitième partie**

**Précipitation**



# Chapitre 26

## Réactions de précipitation

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Rappel</b> .....	<b>218</b>
	A Définitions .....	218
<b>2</b>	<b>Solubilité</b> .....	<b>218</b>
	A Introduction .....	218
	B Définitions .....	218
	C exercices .....	219
<b>3</b>	<b>précipitation</b> .....	<b>219</b>
	A Introduction .....	219
	B Expériences .....	219
	C Définition .....	219
	D Exemples .....	219
	E Explication : la solubilité .....	220
	F Prévoir les réactions de précipitations .....	220
<b>4</b>	<b>Exercices</b> .....	<b>221</b>

---

# 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.

$$s = \frac{n}{V} \quad (26.1)$$

où

- **s** est la **solubilité molaire** ( $\text{mol.l}^{-1}$ ),
- **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 : " $\text{g.l}^{-1}$ "

$$s = \frac{m}{V} \quad (26.2)$$

où

- **s** est la **solubilité molaire** ( $\text{mol.l}^{-1}$ ),
- **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

Mélangions différentes solutions aqueuses de quelques sels :

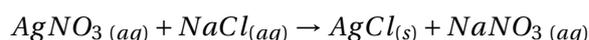
Sol.	$NaCl$	$Na_2SO_4$	$KI$
$AgNO_3$	Pr. blanc	-	Pr. jaune
$Ba(NO_3)_2$	-	Pr. blanc	-

Dans certains cas, un précipité apparaît.

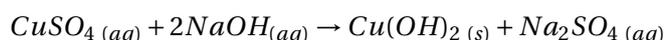
### C Définition

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** ( $\text{mol.l}^{-1}$ ),
- **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 :

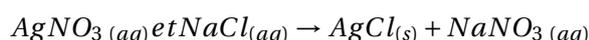
- Sont appelés solubles, les corps dont la solubilité est supérieure à 0,1 mole par litre.
- Sont appelés peu solubles, les corps dont la solubilité est inférieure à 0,1 mole par litre.

## F Prévoir les réactions de précipitations

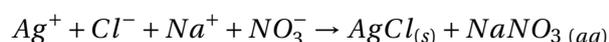
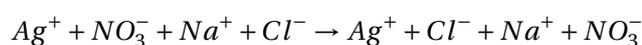
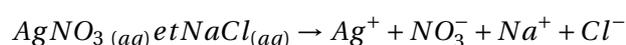
Les réactions de précipitations ont lieu quand au moins un des sels produits est peu soluble (voire insoluble).

### 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 27

## Constante de solubilité

### Sommaire

---

<b>1</b>	<b>Sels faiblement solubles</b> . . . . .	<b>224</b>
A	Constante ou produit de solubilité . . . . .	224
B	De $K_{ps}$ à la concentration . . . . .	224
<b>2</b>	<b>Précipitation sélective</b> . . . . .	<b>225</b>
A	Méthode . . . . .	225

---

## 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.

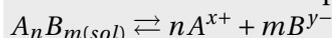
##### a) Premier exemple et définition

###### (i) AgCl

Soit l'équation de dissociation du chlorure d'argent solide dans l'eau sous forme d'ions  $Ag^+$  et  $Cl^-$ .

**Définition 62** (Constante de solubilité).

Si un sel solide se dissout partiellement dans l'eau en ions selon l'équation générale suivante :



(où les entiers naturels "m", "n", "x" et "y" dépendent des corps en présence)

Alors la constante de produit ionique ou constante de solubilité de ce sel est :

$$K_{ps} = [A^{x+}]^n [B^{y-}]^m \quad (27.1)$$

###### (ii) Exemples

*Remarque 10* (Constante de solubilité).

$K_{ps}$  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 puisque se résumant 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



## **Neuvième partie**

### **Annexes**



# Annexe A

## Solutions des exercices

1 Ch. 1

2 Ch. 2

3 Ch. 3

4 Ch. 4

5 Ch. 5

6 Ch. 6

7 Ch. 7

8 Ch. 8

9 Ch. 9

1  
62 g mol<sup>-1</sup>

2  
50 uma

3  
19 g

4  
1,7 m<sup>3</sup> ; 2753 Pa

5  
51500 Pa

6  
5,12 g mol<sup>-1</sup>

7  
0,9 g L<sup>-1</sup> ; 15317 Pa et 105773 Pa

8  
C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

**9****10**

2,8 L

$CSTP = 3,058 \text{ L}$

**11**

11,5 L

**12** $3,33 \text{ gL}^{-1}$ **13** $28 \text{ g mol}^{-1}$ **14****15**

22,4 L ; 44,8 L

**16**

27,2 L

$CSTP : 28,2 \text{ L}$

**17**

0,9 g

**18** $1,2 \cdot 10^{24}$ 

$CSTP : 1,1 \cdot 10^{24}$

**19**

5,6 L

$CSTP : 6 \text{ L}$

**20**

0,76 g

$CSTP : 0,7 \text{ g}$

**21****22**

Données :

$t^0 = 27^\circ\text{C}$

$T = 300 \text{ K}$

$V_{O_2} = 3 \text{ L}$

$m_{O_2} = 40 \text{ g}$

$V_{N_2} = 2 \text{ L}$

$m_{N_2} = 35 \text{ g}$

Donc :

$$\begin{aligned} V_{\text{tot}} &= V_{O_2} + V_{N_2} \\ &= 5\text{L} \end{aligned}$$

La masse volumique du mélange est :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{m_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} \\ &= \frac{m_{O_2} + m_{N_2}}{V_{\text{tot}}} \\ &= \frac{40 + 35}{5} \\ &= \frac{75}{5} \\ &= 25\text{gL}^{-1} \end{aligned}$$

Nous allons utiliser les pressions partielles :

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Il faut calculer le nombre de m<sup>o</sup>les de chaque gaz :

$$\begin{aligned} n_{O_2} &= \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} \\ &= \frac{40}{32} \\ &= \frac{5}{4} \\ &= 1,25\text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{N_2} &= \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} \\ &= \frac{35}{28} \\ &= \frac{5}{4} \\ &= 1,25\text{ mol} \end{aligned}$$

La pression d'équilibre résultera du nombre total de m<sup>o</sup>les :  $n = n_{O_2} + n_{N_2} = 2,5\text{ mol}$

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{2,5 \cdot 8,31 \cdot 300}{5} \\ &= 1246500\text{ Pa} \end{aligned}$$

Les pressions partielles sont :

$$\begin{aligned} P_{O_2} &= P_{N_2} \\ &= \frac{1}{2}P \\ &= 623250\text{ Pa} \end{aligned}$$

**23**94,5 cm<sup>3</sup>CSTP : 103 cm<sup>3</sup>**24**

105 229 Pa ; 22,6 %

**25**

54 000 Pa ; 108 000 Pa

**26**

223 mm Hg

**27**

0,21 ; 0,791 ; 0,032

fractions exactes (à vérifier)

**28**

15, 62,5 et 2,5 mm Hg

**28**

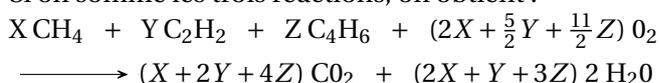
Les réactions de combustion sont les suivantes :



Chacune de ces réactions a lieu en proportion des nombres de moles des hydrocarbures de départ :



Si on somme les trois réactions, on obtient :



Les pressions étant proportionnelles aux nombre de moles, nous pouvons écrire :

$$P_i = k n_i$$

Les volumes sont tous identiques mais inconnus et il en est de même pour les températures. Fixons donc arbitrairement  $k = 1$ .Nous obtenons alors un système d'équations linéaires  $3 \times 3$  :

$$\begin{cases} X + Y + Z & = 80 \\ 2X + \frac{5}{2}Y + \frac{11}{2}Z & = 200 \\ X + 2Y + 4Z & = 150 \end{cases}$$

$$\begin{cases} X + Y + Z & = 80 \\ 4X + 5Y + 11Z & = 200 \\ X + 2Y + 4Z & = 150 \end{cases}$$

$$\begin{cases} X + Y + Z = 80 \\ Y + 7Z = 80 & (L'_2 = L_2 - 4L_1) \\ Y + 3Z = 70 & (L'_3 = L_3 - L_1) \end{cases}$$

$$\begin{cases} X + Y + Z = 80 \\ Y + 7Z = 80 & (L'_2 = L_2 - 4L_1) \\ -4Z = -10 & (L''_3 = L'_3 - L'_2) \end{cases}$$

Donc :

$$Z = 2,5 \quad Y = 62,5 \quad X = 15$$

Dès lors :

$$\begin{aligned} P_{CH_4} &= 15 \text{ mmHg} \\ P_{C_2H_2} &= 62,5 \text{ mmHg} \\ P_{C_4H_6} &= 2,5 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

Ou en % :

$$\begin{aligned} \%_{CH_4} &= 18,75\% \\ \%_{C_2H_2} &= 78,125\% \\ \%_{C_4H_6} &= 3,125\% \end{aligned}$$

**29**



**30**



**31**



**32**

72.8 %

**33**



**34**

5,65 g

**35**

4  $\text{g mol}^{-1}$

**36**

équation B

**10 Ch. 10****1**

0,25 mol

**2**

185 mg

**3** $10 \text{ gL}^{-1}$  ;  $0,25 \text{ molL}^{-1}$ **4** $0,1 \text{ molL}^{-1}$ **5**

0,58 g

**6**

0,02 mol

**7** $0,2 \text{ molL}^{-1}$ **8**

3,4 g

**9** $0,167 \text{ molL}^{-1}$ **10** $1 \text{ molL}^{-1}$ **11** $0,1 \text{ molL}^{-1}$ **12** $0,175 \text{ molL}^{-1}$ **13**

0,029 L

**14** $0,2 \text{ molL}^{-1}$ **15**

3,4 g

**16** $0,14 \text{ molL}^{-1}$  ; 3,55 mL**17**

64 g ; 60,8 g

**18**

63,7 mL

**19**

5 mL

**20**0,47 molL<sup>-1</sup>**21**

0,4 mL

**1**

22,2 mL

**2**

10 mL

**3**1,32; 2,3 molL<sup>-1</sup>; 395 g / l ; 4,34 %**4**

2,89 mL

**5**

12,9 mL

**6**

66,24 mL ; 1,82 %

**7**

39,15 mL

**8**

1. 45 g / ml

**9**10,4 molL<sup>-1</sup>**10**

10 mL

**11 Ch. 11****12 Ch. 12****A Problèmes stœchiométriques****1** 0,83 ; 0,66 kg**2** 2,8 & 5,4 g ; 34,07 & 48,01 g**3** 5,30 9 ; 0,0615 mol**5** 40,0 cm<sup>3</sup> ; 0,0897 dm<sup>3</sup>**6** 50,0 cm<sup>3</sup> ; 0,224 dm<sup>3</sup>**7** 42,4%**8** 29,2 g

9 19,9 g

10 0,075 mol; 5,33 g

11 0,371 mol/dm<sup>3</sup>

### B Problèmes non stœchiométriques

1 963 g ; 592 g  $Cr_2O_3$

2 50 g ; 17 g d'eau

3 86g

4 0,0400 mol/dm<sup>3</sup>

5 0,0400 mol/dm<sup>3</sup>

6 0 ; 00315 mol  $Ag_3PO_4$

7 0 ; 00315 mol  $Ag_3PO_4$

### C Problèmes stœchiométriques avancés

1  $O_2$  23,3%  $N_2$  76,7%

2  $7,5 \times 10^{-3}$  M 27,08 g dans 250 mL

3 6,25 g; 1,4 litre

4 6,25 g 1,4 litre

5 5950 tonnes

6 15,6 g de  $Na_2O_2$  15,7 L de  $O_2$  112 g de  $NaOH$  %  $Na_2O_2$  12,5 %  $NaOH$  87,5%

7 17,9 M 0,112 L

8 10,8136 g/mol

9 66,67 kg à 40% et 33,33 kg à 25%

10 11,2 g de fer et 3,8 g de Cu %Cu : 25,3% %Fe : 74,7%

11 11,2 g de fer et 3,8 g de Cu %Cu : 25,3% %Fe : 74,7%

12 0,471 g de  $MgCO_3$  0,229 g de  $Al(OH)_3$

13  $C_4H_{10}$

14 74% de  $NaCl$

15 757 g 3,57 litres 160 litres

16 a) 0,114 M b) 0,4 M c) 0,2 M d) 0,3 M e) 0,5 M

17 9,64 kg de Cr; n( $Cr_2O_3$ ) en excès : 38,95 mol

19  $V_{O_2} = 2051$  litres;  $m_{H_2O} = 1112$  g

20 0,44 L; 4,8 g

21 47 mL

22  $0,506 \text{ molL}^{-1}$

23 4,9 g d'  $H_2SO_4$

24  $0,8 \text{ molL}^{-1}$

25  $CH_3 - NH_2$

26 0,54; 80 mL

27 B

28 3125 kg

29 626 kg

30  $C_2H_4O_2$

31  $CS_2$ ;  $C_2N_2$

32  $CS_2$ ;  $C_2N_2$

33 2,4 A

34 He : 77,4%

35  $C_4H_{10}$

36  $3,2 \text{ kgm}^{-3}$

37 8 h

38 F

39

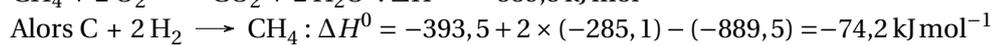
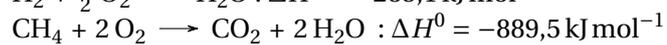
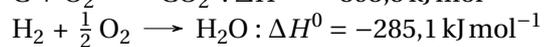
40

41

42

43

44

**13 Ch. 13****14 Ch. 14****1a**75 kJ mol<sup>-1</sup>**1b**-75 kJ mol<sup>-1</sup>**2a**-33 kJ mol<sup>-1</sup>**2b**33 kJ mol<sup>-1</sup>**3a****3b****4**≈ 1,17 m<sup>3</sup>**6**

**15 Ch. 15**

**16 Ch. 16**

**17 Ch. 17**

**18 Ch. 18**

**19 Ch. 19**

**20 Ch. 20**

**21 Ch. 21**

**22 Ch. 22**

**23 Ch. 23**

**24 Ch. 24**

**25 Ch. 25**

**26 Ch. 26**

**27 Ch. 27**



## **Annexe B**

### **Listes diverses**



# Liste des tableaux

1.1	Nomenclature chimique . . . . .	8
4.1	Le nombre d' électrons par couches selon les quatre nombres quantiques . . . . .	28
4.2	L'ordre de remplissage des orbitales . . . . .	31
4.3	Le nombre maximum d'électrons lors du remplissage des orbitales . . . . .	31
5.1	Les ions dans l'eau minérale . . . . .	36
6.1	Tableau récapitulatif des formes des molécules selon les liaisons . . . . .	71
7.1	Fonctions organiques . . . . .	79
7.2	Températures d'ébullition d' alcanes . . . . .	80
7.3	Nomenclature des alcanes linéaires . . . . .	80
7.4	Les principaux acides carboxyliques . . . . .	87
7.5	Les principaux acides gras saturés et non saturés . . . . .	87
7.6	Esters et odeurs . . . . .	88
14.1	Exemples de $\Delta H$ de quelques réactions. . . . .	148
14.2	Table d'enthalpies standards de formation. . . . .	152



# Table des figures

1.1 Classement des corps constitutifs de la matière . . . . .	4
1.2 L'Atomium est un modèle de cristal de fer. . . . .	6
3.1 Évolution du caractère métallique dans le tableau périodique. . . . .	18
4.1 Spectre de la lumière et énergie . . . . .	22
4.2 Transitions électroniques . . . . .	23
4.3 Atome de Bohr . . . . .	24
4.4 La forme des orbitales "s", "p" et "d" . . . . .	27
4.5 Les couches se résolvent en orbitales sous l'action d'un champ magnétique. . . . .	27
4.6 Diagramme de Klechkowski . . . . .	29
4.7 Application des règles de Hund. . . . .	30
5.1 Electrolyse NaCl . . . . .	38
5.2 Structure de base de Na Cl. . . . .	39
5.3 Structure de Na Cl : Les ions chlore sont représentés en vert, les ions sodium en rouge. . . . .	40
5.4 Un grain de sel. Source : Wikipedia . . . . .	40
5.5 Lien entre le rayon atomique, l'énergie de première ionisation $E_1$ et l'électronégativité dans le tableau périodique. . . . .	44
6.1 Représentation de Lewis pour les familles $I_a$ à $IV_a$ . . . . .	48
6.2 Représentation de Lewis pour les familles $V_a$ à $VII_a$ . . . . .	48
6.3 Représentation de Lewis pour $Na, Mg, Si$ . . . . .	48
6.4 Représentation de Lewis pour $P, S, Cl, Ar$ . . . . .	48
6.5 $H_2$ : Orbitale moléculaire et mise en commun des électrons . . . . .	51
6.6 $H_2$ : Orbitale moléculaire et niveaux d'énergie . . . . .	51
6.7 $H_2$ : Orbitale liante $\sigma$ . . . . .	52
6.8 Dipole électrique dans la molécule d'eau . . . . .	53
6.9 Ponts hydrogène (en jaune) entre trois molécules d'eau . . . . .	54
6.10 Ponts hydrogène dans l'eau liquide . . . . .	55
6.11 Ponts hydrogène dans la glace (1) . . . . .	55
6.12 Ponts hydrogène dans la glace (2) . . . . .	56
6.13 Ponts hydrogène dans la glace (3) . . . . .	56
6.14 Ponts hydrogène dans la glace (4) . . . . .	57
6.15 Premier électron : $2s^1$ . . . . .	58
6.16 deuxième électron : $2s^2$ . . . . .	59
6.17 troisième électron : $2s^2 2p^1$ . . . . .	59
6.18 cinquième électron : $2s^2 2p^3$ . . . . .	59
6.19 sixième électron : $2s^2 2p^4$ . . . . .	59
6.20 huitième électron : $2s^2 2p^6$ . . . . .	59
6.21 Hybridation du carbone : promotion . . . . .	60
6.22 Structure tétraogonale des quatre orbitales hybridées $sp^3$ du carbone . . . . .	60
6.23 Modèle tétraédrique du méthane . . . . .	61

6.24 Hybridation $2sp^2$ du carbone : 3 orbitales $2sp$ , une $2p$ (2 lobes verticaux)	62
6.25 Orbitale moléculaire $\sigma$ entre deux carbones résultant de la mise en commun d'électrons de deux orbitales $sp$	63
6.26 Hybridation du carbone : Mise en commun d'électrons dans une orbitale $\sigma$	63
6.27 Les orbitales $p$ des deux carbones vont pouvoir former une liaison $\pi$ .	64
6.28 Liaison double entre 2 carbones : une liaison $\sigma$ axiale, une liaison $\pi$	64
6.29 Liaison double dans l'éthylène $C_2H_4$ constituée d'une liaison $\sigma$ et d'une liaison $\pi$	65
6.30 Liaison triple entre 2 carbones : une liaison $\sigma$ axiale, deux liaisons $\pi_x$ et $\pi_z$	65
6.31 Liaison triple dans l'acétylène $C_2H_2$ constituée d'une liaison $\sigma$ et de deux liaisons $\pi$	66
6.32 Structure du $HCl$	67
6.33 Structure du $BeCl_2$ : $180^\circ$ entre les liaisons	67
6.34 Structure du $BF_3$ : $120^\circ$ entre les liaisons	68
6.35 Structure du $CH_4$ : $109,5^\circ$ entre les liaisons	68
6.36 Structure du $PF_5$ : $120^\circ$ entre les trois liaisons dans le même plan, les deux autres sont perpendiculaires à ce plan.	69
6.37 Structure du $SF_6$ : $90^\circ$ entre les liaisons	69
6.38 Structure du $NH_3$ : $107^\circ$ entre les liaison	70
6.39 Structure du $H_2O$ : $104^\circ$ entre les liaison	70
7.1 Formules développées planes du méthane et de l'éthène	75
7.2 Formules développées planes du butane normal et du méthylpropane	75
7.3 Formules semi-développées planes du n-butane et du méthylpropane	75
7.4 Stéréoformules du méthane du butane normal	76
7.5 Notation condensée de l'heptanol : $C_7H_{15}OH$	76
7.6 Modèle du butane normal	76
7.7 Modèle du méthylpropane	77
7.8 Deux isomères : le butane normal et le méthylpropane	77
7.9 Une molécule cyclique : cyclohexane	78
7.10 Deux fonctions sur une même molécule : un acide aminé	79
7.11 Nomenclature d'un alcane à chaîne ramifiée : un seul alkyle	81
7.12 La règle du "plus petit numéro possible" est respectée.	82
7.13 Nomenclature d'un alcane à chaîne ramifiée : alkyles identiques	82
7.14 Nomenclature d'un alcane à chaîne ramifiée : alkyles différents	83
7.15 Alcènes : éthène ou éthylène	83
7.16 Alcènes : position de la double liaison	83
7.17 Molécule cyclique où toutes les liaisons C-C sont simples : $C_6H_{12}$	84
7.18 Le benzène : $C_6H_6$	84
7.19 Représentation équivalente du benzène	84
7.20 Orbitales "p" sur un cycle avec 6 carbones	85
7.21 Représentation équivalente du benzène	85
7.22 Une molécule hétérocyclique fort présente lors des examens	85
7.23 Molécule hétérocyclique : un des bases de l'ADN	86
7.24 La formule générale d'un acide carboxylique	86
7.25 Schéma de la réaction d'estérification	87
7.26 Exemples d'esters	88
7.27 Triglycéride simple : le tristéarate de glycéryle	89
7.28 Notation topologique du tristéarate de glycéryle	89
7.29 Triglycéride mixte	90
7.30 Doubles liaisons dans le lactooleate	90
7.31 Doubles liaisons dans un trioléate	91
9.1 Boyle Mariotte : Deux pressions, deux volumes	101
9.2 Loi de Boyle Mariotte, isothermes Source : H. Vermeiren	102

13.1 Corps et solutions aqueuses : solubles, électrolytes. . . . .	141
14.1 Berlin, eau, thermomètre à $20^{\circ}C$ . . . . .	144
14.2 Berlin, eau + $NaOH$ , thermomètre à $45^{\circ}C$ . . . . .	144
14.3 Berlin, eau + $KNO_3H$ , thermomètre à $10^{\circ}C$ . . . . .	145
14.4 Diagramme d'enthalpie d'une réaction exothermique : $\Delta H < 0$ . . . . .	147
14.5 Diagramme d'enthalpie d'une réaction endothermique : $\Delta H > 0$ . . . . .	148



# Table des théorèmes, définitions et autres

1	Loi (de Lavoisier)	12
1	Définition (Famille)	16
2	Définition (Isotopes)	20
1	Règle (Règle de Klechkowski)	29
2	Règle (Règle de Hund)	30
3	Définition (couche de valence)	33
4	Définition (Électrons de cœur)	33
5	Définition (Éléments électronégatifs)	42
6	Définition (Éléments électropositifs)	42
7	Définition (Électronégativité)	42
1	Exemple (Le francium)	42
2	Exemple (Le fluor)	42
3	Exemple (Électronégativité du francium)	42
4	Exemple (Électronégativité du fluor)	42
8	Définition (Énergie d'ionisation)	43
5	Exemple (Variation de $E_1$ chez les alcalins)	43
3	Règle (Octet et éléments métalliques)	45
4	Règle (Octet et éléments non-métalliques)	46
5	Règle (Octet et familles $I_a, II_a, III_a$ )	46
6	Règle (Octet et familles $VI_a, VII_a$ )	46
7	Règle (Octet et familles $IV_a, V_a$ )	46
1	Remarque (Règle du duet)	46
9	Définition (Liaison ionique)	49
10	Définition (Liaison covalente)	50
11	Définition (Liaison covalente normale)	50
6	Exemple (Deux hydrogènes)	50
12	Définition (Liaison covalente polarisée)	52
1	Schéma (Liaison covalente polarisée)	52
13	Définition (Liaison covalente dative)	57
1	Principe (Liaison covalente dative)	57
2	Schéma (Liaison covalente dative)	57
2	Remarque (Types de liaisons datives)	58
3	Remarque (Notation des orbitales $sp$ )	60
14	Définition (isomères)	77
15	Définition (Isomérisation)	77
16	Définition (Isomérisation de chaîne)	77
17	Définition (Isomérisation de position)	78
18	Définition (Chiralité)	78
4	Remarque (Chaîne carbonée principale)	78

19	Définition (Hydrocarbures)	79
20	Définition (Alcanes)	80
7	Exemple (n-butane)	81
21	Définition (Carbone substitué)	81
5	Remarque (Ordre d'écriture de la formule)	81
22	Définition (Alcènes)	83
6	Remarque (Formule brute des alcènes)	83
23	Définition (Alcynes)	83
24	Définition (Gaz)	100
2	Principe (Modèle moléculaire des gaz)	100
2	Loi (Loi de Boyle-Mariotte)	101
3	Loi (Loi de Gay-Lussac)	102
4	Loi (Loi d'Avogadro-Ampère)	103
5	Loi (Loi de Charles)	103
6	Loi (La loi des gaz parfaits)	103
25	Définition (Volume molaire gazeux)	104
26	Définition (CNTP)	104
27	Définition (Volume molaire gazeux)	104
28	Définition (fraction molaire)	105
29	Définition (Loi de Dalton)	105
7	Loi (Loi de Dalton)	105
30	Définition (Densité d'un soluté)	112
31	Définition (Pourcentage d'un soluté)	112
7	Remarque (Pourcentage d'un soluté et unités de masse)	112
1	Relation (Densité, pourcentage et concentration massique)	113
2	Relation (Densité, pourcentage et concentration molaire)	113
8	Règle (Détermination de $\Delta H$ )	149
32	Définition (Capacité calorifique)	149
33	Définition (Capacité calorifique massique)	149
34	Définition (Capacité calorifique molaire)	150
35	Définition (Calorie)	150
9	Règle ( $\Delta H$ et une solution aqueuse)	150
8	Loi (Loi de Hess (qualitatif))	150
8	Exemple (Enthalpie de formation)	151
9	Loi (Loi de Hess (quantitatif))	153
36	Définition (Réaction spontanée)	156
3	Principe (de Le Chatelier)	162
37	Définition (Réaction de polymérisation)	170
38	Définition (Polyaddition)	172
3	Schéma (Polyaddition (1))	172
4	Schéma (Polyaddition (2))	172
5	Schéma (Formation du polyéthylène (1))	173
6	Schéma (Formation du polyéthylène (2))	173
39	Définition (Indice de polymérisation)	173
40	Définition (Polycondensation)	173
7	Schéma (Polycondensation (1))	174
8	Schéma (Polycondensation (2))	174
41	Définition (Mesure de l'acidité d'une solution aqueuse)	185

42	Définition (Produit ionique de l'eau)	186
43	Définition ( $K_w$ à 25 °C)	186
44	Définition (Concentrations en ions $H_3O^+$ et $OH^-$ )	186
45	Définition (Produit ionique d'une solution)	187
46	Définition (Solution neutre)	187
47	Définition (Solution acide)	188
48	Définition (Solution basique)	188
49	Définition (Concentration en $H_3O^+$ et acidité)	189
50	Définition (pH)	189
51	Définition (Acide)	193
52	Définition (Base)	193
53	Définition (Base conjuguée)	193
9	Exemple (Base conjuguée)	194
54	Définition (Acide conjugué)	194
10	Exemple (Acide conjugué)	194
55	Définition (Couple acide/base)	194
56	Définition (Réaction acide-base)	194
9	Schéma (Réaction acide-base)	195
11	Exemple (Oxydation $Cu$ )	202
12	Exemple (Oxydation $Fe$ )	202
13	Exemple (Oxydation $SO_2$ )	202
14	Exemple (Réduction $Fe$ )	202
15	Exemple (Réduction $Sn$ )	202
16	Exemple (Réduction et céramiques)	202
57	Définition (Oxydation)	204
58	Définition (Réduction)	204
8	Remarque (Ions spectateurs)	204
59	Définition (Oxydant)	204
60	Définition (Réducteur)	205
61	Définition (Réaction d'oxydoréduction)	205
1	Méthode (Pondération d'une équation rédox)	207
9	Remarque (Pondération d'une équation rédox : $H_2O$ et $H^+$ )	207
62	Définition (Constante de solubilité)	224
10	Remarque (Constante de solubilité)	224



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Nomenclature et équations pondérées</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Nomenclature chimique</b>	<b>3</b>
1	Classement des corps constitutifs de la matière	4
2	Conventions	4
A	États de la matière	4
B	Formules chimiques	5
a)	Fonctions chimiques	5
3	Les types de corps purs	5
A	Corps purs simples	5
a)	Les gaz rares	5
b)	Les métaux	5
c)	Les non-métaux	6
B	Corps purs composés	6
a)	Portraits robots	6
b)	Quatre grandes fonctions chimiques	7
4	Nomenclature et nombres d'atomes dans la molécule	7
A	Résumé de la nomenclature chimique	8
B	Noms des groupements	8
a)	Atomes ou groupements d'atomes ayant une charge négative	8
b)	Atomes ou groupements d'atomes ayant une charge positive	9
5	Exercices	9
<b>2</b>	<b>Équations pondérées</b>	<b>11</b>
1	Réactifs et produits	12
2	Loi de Lavoisier	12
A	Principe de conservation	12
B	Formation de molécules	12
a)	Exemple	12
C	Pondération	12
3	Exercices	12
<b>II</b>	<b>De la structure de l'atome aux liaisons chimiques</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Le tableau périodique</b>	<b>15</b>
1	Découverte du tableau par Mendéléev	16
A	Les familles	16
a)	Premier exemple : Li, Na, K et La famille Ia	16
b)	Deuxième exemple : Mg, Ca, Sr, Ba et la famille IIa	16
c)	Troisième exemple : F, Cl, Br et la famille VIIa	16
(i)	Exemples	16
B	Les périodes	16
a)	Un instrument de découverte	17
2	Analyse du tableau périodique complet	17

A	Les familles	17
a)	Les familles a	17
b)	Les familles b	18
B	Les périodes	18
a)	Lanthanides et actinides	18
3	Caractère métallique	18
<b>4</b>	<b>La structure de l'atome</b>	<b>19</b>
1	Rappel : Le modèle de Rutherford-Chadwick	20
A	Notion d'isotope	20
(i)	Exemple :	20
a)	Isotopes : Z, A	20
b)	Masse atomique	21
2	Faits expérimentaux	21
A	Flammes colorées	21
B	Le rayonnement du corps noir	21
C	Constat	21
3	Le modèle de Bohr	21
A	Les niveaux d'énergie des électrons	21
a)	Exemple des alcalins	21
b)	Niveaux fondamental et excité	21
c)	Niveaux d'énergie et couleurs	22
d)	Modification du modèle de Rutherford-Chadwick	23
B	Le modèle de Bohr (1913)	23
a)	Les couches K, L et M	24
b)	Nombre d'électrons par couche	24
4	Au-delà du modèle de Bohr	26
A	Les quatre nombres quantiques : n, l, m, s	26
a)	Le nombre quantique principal : n	26
b)	Le nombre quantique de moment angulaire : l	26
c)	Le nombre quantique magnétique : m	26
d)	Le nombre quantique de spin : s	26
B	Le remplissage des couches selon les quatre nombres quantiques	27
C	Les règles de remplissage des orbitales	29
a)	Le principe d'exclusion de Pauli	29
b)	La règle de Klechkowski et le mélange des couches	29
c)	La règle de Hund	29
D	Structure électronique des atomes	30
a)	Nombre d'électrons par orbitales	30
b)	Notation	31
(i)	Premier exemple	31
(ii)	Écriture complète	31
(iii)	Écriture condensée	31
(iii).1	Le bore	32
(iii).2	Le cuivre	32
c)	L'hybridation des orbitales atomiques	32
(i)	Représentation simplifiée	32
(ii)	La notation condensée	32
5	La structure du tableau périodique et la mécanique quantique	33
A	Répartition des électrons dans les atomes des périodes 1, 2, et 3	33
B	Le tableau périodique et le modèle de Bohr	33
C	Et les périodes suivantes?	33
D	Notation des structures électroniques BIS	34

<b>5 Les ions</b>	<b>35</b>
1 Introduction	36
A Mise en situation	36
2 L'électrisation des atomes	36
A Les ions dans les solutions aqueuses	36
a) Notion d'ion	36
b) Anions et cations : les deux types d'ions	37
c) Nombre de charge des ions	37
B Les ions dans la plupart des solides ioniques	37
a) Le sodium et le chlore dans <i>NaCl</i>	37
(i) Résultat de l'expérience	38
(ii) Attraction électrique	38
(iii) Neutralisation des ions aux électrodes	38
(iv) Équations d'ionisation et de neutralisation	38
b) Ions	38
(i) Cristal ionique	39
(ii) Structure de <i>NaCl</i>	39
c) Formule empirique d'un composé ionique	39
(i) Détermination de la formule empirique d'un composé ionique	40
3 L'électronégativité	42
A Éléments électropositifs et électronégatifs	42
a) Définitions	42
b) Électropositifs et électronégatifs dans le tableau périodique	42
B L'électronégativité $\epsilon^-$	42
C Variation de l'électronégativité	42
D Énergie d'ionisation et électronégativité	42
a) Variation de $E_1$ dans les familles	43
(i) En résumé	43
b) Variation de $E_1$ dans les périodes	43
(i) Effet d'écran	43
(ii) En résumé	44
c) Résumé sous forme de tableau	44
4 Le modèle de l'octet	44
A Les cations : nombre d'électrons perdus lors de l'ionisation	44
a) Le nombre d'électrons perdus est toujours le même pour un métal donné	44
b) Comparaison du nombre d'électrons perdus et du nombre d'électrons de valence	44
c) Structure électronique des ions formés : l'octet	45
d) Conclusion	45
B Les anions : nombre d'électrons acquis lors de l'ionisation	45
a) Le nombre d'électrons gagnés est toujours le même pour un élément donné	45
b) Comparaison du nombre d'électrons acquis et du nombre de valence	45
c) Structure électronique des ions formés	45
d) Conclusion	46
C Règle de l'octet	46
<b>6 Les liaisons</b>	<b>47</b>
1 Octet et représentation de Lewis	48
A Liaison ionique et représentations de Lewis	48
a) La représentation des atomes selon Lewis	48
(i) Seules les couches externes sont intéressantes	48
b) Structure électronique des orbitales : les doublets	48
c) Représentation de Lewis pour la troisième période	48
(i) De Na à Si	48
(ii) De P à Ar : les doublets	48

B	Représentation de Lewis et molécules . . . . .	49
a)	Justification par les doublets non-liants . . . . .	49
b)	2 exemples simples . . . . .	49
(i)	NaCl . . . . .	49
(ii)	MgO . . . . .	49
2	Les liaisons chimiques . . . . .	49
A	Introduction . . . . .	49
B	Différence d'électronégativité . . . . .	49
C	Liaison ionique . . . . .	49
D	Liaison covalente . . . . .	50
a)	Mécanisme . . . . .	50
(i)	Liaison covalente et autres liaisons . . . . .	50
(ii)	Caractéristiques des liaisons covalentes . . . . .	50
b)	Types de liaisons covalentes . . . . .	50
(i)	Liaisons covalentes parfaites . . . . .	50
(ii)	Liaisons covalentes polarisées . . . . .	52
(iii)	Exemples . . . . .	52
c)	Molécules polaires . . . . .	52
d)	Exercices . . . . .	53
E	Liaison hydrogène . . . . .	53
a)	Pourquoi la glace flotte t 'elle ? . . . . .	54
F	Liaisons covalentes datives . . . . .	57
3	Hybridation . . . . .	58
A	Rappel . . . . .	58
B	Illustration : remplissage de l'orbitale $2sp$ . . . . .	58
a)	État fondamental . . . . .	58
(i)	Les deux premiers électrons . . . . .	58
(ii)	Les électrons 3 à 5 . . . . .	59
(iii)	Les trois derniers électrons . . . . .	59
b)	Promotion : le cas du carbone . . . . .	59
C	Orbitales $\sigma$ et $\pi$ . . . . .	61
a)	Liaisons simples et orbitales $\sigma$ . . . . .	62
b)	Liaisons $\pi$ . . . . .	63
(i)	liaisons doubles . . . . .	64
(ii)	liaisons triples . . . . .	65
c)	Remarque sur les notations des liaisons . . . . .	66
D	Hypervalence : l'hybridation $dsp$ . . . . .	66
E	Influence sur la géométrie des orbitales . . . . .	66
a)	Une paires d'électron : $sp$ , structure linéaire . . . . .	66
b)	Deux paires d'électron : $sp$ , structure linéaire . . . . .	67
c)	Trois paires d'électron : $sp^2$ , structure trigonale plane . . . . .	67
d)	Quatre paires d'électron : $sp^3$ , structure tétraédrique . . . . .	68
e)	Cinq paires d'électron : $sp^4$ , structure trigonale-bipyramidale . . . . .	68
f)	Six paires d'électron : $sp^5$ , structure octaédrique . . . . .	69
g)	Trois paires d'électron "BIS" + un doublet non liant, structure trigonale pyrami- dale . . . . .	69
h)	Deux paires d'électron "BIS" + deux doublets non liants, structure "coudée" . . . . .	70
i)	Résumé des "formes" des molécules . . . . .	70
4	Liaison de van der Waals . . . . .	71

<b>7</b>	<b>Introduction à la chimie organique</b>	<b>73</b>
1	Découverte	74
2	Structure et représentation des molécules organiques	74
A	Structure des molécules organiques	74
B	Les différents types de représentation des molécules	74
a)	La formule brute	75
b)	Les formules développées	75
(i)	La formule développée plane	75
(ii)	La formule semi-développée plane	75
c)	La stéréoformule	75
d)	La notation condensée	76
e)	Modèles	76
C	Isomères et isoméries	77
a)	Différents types d'isoméries	77
D	Un très grand nombre de composés organiques	78
a)	C : valence IV	78
b)	Liaisons carbone-carbone	78
3	Fonctions en chimie organiques	78
4	Les hydrocarbures	79
A	Alcanes	80
a)	Définition	80
b)	Nomenclature	80
(i)	Alcanes à chaîne linéaire	80
(ii)	Groupe alkyle linéaire	81
(iii)	Alcanes à chaîne ramifiée	81
B	Les alcènes	83
C	Les alcynes	83
D	Cycles	84
a)	Cycles où toutes les liaisons C-C sont simples	84
b)	Cycles avec des liaisons carbone-carbone doubles	84
E	Molécules hétérocycliques	85
5	Triglycérides : huiles, graisses, acides, alcools, esters	86
A	Acides carboxyliques	86
a)	Acides gras	86
b)	Acides gras saturés et insaturés	87
B	Esters	87
a)	Nomenclature	88
b)	Esters et parfums	88
C	Structures et propriétés des Triglycérides	88

### III La mole et la chimie quantitative 93

<b>8</b>	<b>La mole</b>	<b>95</b>
1	La mole	96
A	Introduction	96
B	Le nombre d'Avogadro	96
a)	Définition	96
C	Masse et quantité de matière	96
D	La mole	96
a)	Définition	96
b)	Exemples	97
c)	Résumé	97
d)	Schéma	97

E	Exercices	97
2	La masse molaire M	97
A	Définition	97
B	Schéma	97
C	Formule	98
	a) Exemple	98
	b) Remarque	98
D	Exercices	98
<b>9</b>	<b>Les lois des gaz</b>	<b>99</b>
1	Le modèle des gaz	100
A	Introduction	100
B	Définition du gaz	100
C	Des propriétés des gaz au modèle moléculaire	100
2	Les lois des gaz	100
A	Loi de Boyle-Mariotte	100
	a) Signification	101
	b) Relation	101
B	Loi de Gay-Lussac	102
	a) Signification	102
	(i) Zéro absolu	102
	b) Mathématiquement	103
C	Loi d'Avogadro-Ampère	103
D	Loi de Charles	103
E	La loi des gaz parfaits	103
	a) Gaz parfaits ou imparfaits	104
F	Définition	104
G	Exemples	104
H	CNTP et CSTP	104
3	Pressions partielles	104
A	Nature de la pression dans les gaz	104
B	fraction molaire	105
C	Loi de Dalton	105
D	Exercices	105
4	Exercices	106
<b>10</b>	<b>Les concentrations</b>	<b>109</b>
1	Mise en situation	110
A	Les unités	110
2	Les concentrations	110
A	Application	110
B	La concentration massique	110
C	La concentration molaire	110
	a) Molarité	111
3	La dilution :	111
4	Autres mesures de la concentration	112
A	Densité et pourcentage	112
	a) Définitions	112
	b) Liens avec les autres unités	112
	(i) Concentration massique	112
	(ii) Concentration molaire	113
5	Exercices	114
A	Série 1	114
B	Série 2	114

<b>11 La mole : synthèse</b>	<b>117</b>
1 schéma complet . . . . .	118
2 EXERCICES RECAPITULATIFS . . . . .	118
<b>12 La stœchiométrie</b>	<b>119</b>
1 Mise en situation . . . . .	120
A Analyse d'un article de journal : asphyxie dans une salle de bain . . . . .	120
2 Comment résoudre les problèmes stœchiométriques? . . . . .	120
A introduction . . . . .	120
B Méthode . . . . .	120
C Données en moles . . . . .	120
a) Exemple . . . . .	121
D Données en grammes . . . . .	121
a) Exemple . . . . .	121
E Données en volumes . . . . .	122
a) Exemple . . . . .	122
F Tout ensemble . . . . .	122
3 Problèmes non stœchiométriques . . . . .	122
A Facteur limitant . . . . .	122
B Par excès, par défaut . . . . .	123
C Méthode . . . . .	123
a) Exemple . . . . .	123
4 Exercices . . . . .	124
A Problèmes stœchiométriques . . . . .	124
B Problèmes non stœchiométriques . . . . .	125
C Problèmes stœchiométriques avancés . . . . .	126
<b>IV Mécanismes des réactions chimiques</b>	<b>133</b>
<b>13 Les solutions aqueuses</b>	<b>135</b>
1 Solutions, solvants, solutés et solubilité . . . . .	136
A Exemples : . . . . .	136
B Définitions . . . . .	136
C Interprétation . . . . .	136
a) Conclusion . . . . .	137
b) Les marées noires . . . . .	137
D Solubilité . . . . .	137
a) Introduction . . . . .	137
b) Définitions . . . . .	137
c) exercices . . . . .	138
2 Modèle des solutions aqueuses . . . . .	138
A Expérience avec le conductimètre . . . . .	139
a) Électrolytes et Non-électrolytes . . . . .	139
B Modèles de solutions . . . . .	139
a) Modèles de solutions d'électrolytes . . . . .	139
b) Solutions aqueuses d'un composé ionique . . . . .	139
c) Solutions d'un composé covalent . . . . .	140
d) Exemples . . . . .	140
C Modèle des solutions aqueuses . . . . .	140
a) Modèle des solutions aqueuses d'électrolytes . . . . .	140
b) Modèle des solutions aqueuses de non-électrolytes . . . . .	140
c) Résumé sous forme de tableau . . . . .	140
D Équations de dissociation . . . . .	141

a)	Équations de dissociation sans élément de transition	141
b)	Exercices	142
c)	Avec élément de transition	142
d)	Exercices	142
3	Exercices	142
<b>14</b>	<b>Énergie chimique</b>	<b>143</b>
1	Deux réactions	144
2	Définitions (provisoires)	145
3	Conclusion de l'expérience	145
A	Rappel	145
4	Conclusion	145
5	Définitions (définitives)	146
6	Origine de l'énergie thermique impliquée dans les réactions chimiques : <u>Enthalpie</u>	146
A	Conservation de l'énergie	146
a)	Système fermé	146
B	Réactions exothermiques	146
C	Enthalpie : définition	147
D	Réactions endothermiques	147
E	Unité de H : le joule	148
F	Exemples de $\Delta H$ pour quelques réactions	148
G	Enthalpie standard	148
7	Mesure de $\Delta H$ lors d'une réaction chimique	148
A	Mesure de la quantité de chaleur $Q$	149
a)	Capacité calorifique	149
b)	Capacité calorifique de l'eau	150
8	Loi de Hess	150
A	Étapes intermédiaires	151
a)	Exemple : formation du dioxyde de carbone	151
B	Enthalpies de formation	151
C	Calculs de $\Delta H$ avec la loi de Hess	152
a)	Exemple de calcul de $\Delta H$ : réaction de $Mg$ et de $CO_2$	153
9	Énergie d'activation	153
10	Exercices	153
<b>15</b>	<b>Les réactions spontanées</b>	<b>155</b>
1	Définition de Réaction spontanée	156
2	Facteurs de spontanéité	156
a)	Thermodynamique	156
A	Enthalpie	156
a)	L'enthalpie, une énergie potentielle	156
B	Deuxième facteur d'évolution spontanée des réactions chimiques : le désordre ou entropie	157
a)	Mesure du désordre, mesure de l'entropie	157
C	Exemples :	157
D	Conclusion	157
3	Exercices	158
<b>16</b>	<b>L'équilibre chimique</b>	<b>159</b>
1	Introduction	160
A	Exemples :	160
2	Définitions	160
3	Etat d'équilibre	160
A	Aspect dynamique	160
a)	Ecriture	161

B	Critères d'équilibre chimique	161
a)	Exemples	161
4	Prévisibilité et explication	161
A	Principe de Le Chatelier	162
B	Conclusion	162
5	Constante d'équilibre $K_c$	162
6	exercices	162
<b>17</b>	<b>La vitesse des réactions</b>	<b>163</b>
1	Introduction	164
A	Exemples :	164
2	Définitions	164
A	Vitesse moyenne d'une réaction chimique	164
B	Différentes vitesses	164
a)	Réactions rapides	164
b)	Réactions lentes	164
c)	Réactions très lentes	164
3	Facteurs cinétiques	164
A	Température	164
a)	Description de l'effet produit	164
b)	Exemples d'applications à la vie quotidienne	164
B	Catalyse	164
a)	Description de l'effet produit	165
b)	Exemples d'applications à la vie quotidienne	165
C	Concentration	165
a)	Description de l'effet produit	165
b)	Généralisation	165
c)	Exemples d'applications à la vie quotidienne	165
4	Conclusion	165
5	exercices	165
<b>V</b>	<b>Polymères et plastiques</b>	<b>167</b>
<b>18</b>	<b>La polymérisation</b>	<b>169</b>
1	Historique et Mise en situation	170
2	Réactions de polymérisation	170
A	Vocabulaire	170
B	Rappel de chimie organique	170
a)	Hydrocarbures	170
b)	Alcanes	171
c)	Alcènes	171
C	Polymérisation par polyaddition : un seul type de monomère	171
a)	Réaction d'addition	171
(i)	éthène dihydrogène	171
(ii)	éthène dichlore	171
(iii)	éthène dichlore	172
b)	Principe de la polyaddition	172
c)	Schéma de la polyaddition	172
d)	Exemple des "Mickey's"	172
e)	Schéma de la formation du polyéthylène	173
f)	Indice de polymérisation	173
g)	Aux extrémités du polymère	173
D	Polymérisation par polycondensation : deux types de monomères	173

a)	Principe de la polycondensation . . . . .	173
b)	Schéma de la polycondensation . . . . .	174
c)	Exemple du nylon . . . . .	174
d)	Exemple des acides aminés et des protéines . . . . .	174
<b>19</b>	<b>Les plastiques</b>	<b>177</b>
1	Plastiques obtenu par polyaddition . . . . .	178
A	Usages . . . . .	178
a)	utilisations du polyéthylène PE . . . . .	178
b)	utilisations du polypropylène PP . . . . .	178
c)	utilisations du polychlorure de vinyle PVC . . . . .	178
d)	utilisations du polystyrène PS . . . . .	179
2	Plastiques obtenu par polycondensation . . . . .	179
A	Usages . . . . .	179
a)	utilisations du nylon 6,6 . . . . .	179
b)	utilisations des polyamides . . . . .	179
c)	utilisations des polyuréthanes . . . . .	179
d)	utilisations des polyesters PET . . . . .	179
e)	utilisations des polymères obtenus par polycondensation . . . . .	179
3	Propriétés intéressantes des matières plastiques . . . . .	180
4	Inconvénients des matières plastiques . . . . .	180
5	Gestion des déchets plastiques . . . . .	180
<b>VI</b>	<b>Acides et bases</b>	<b>181</b>
<b>20</b>	<b>Mesure de l'acidité : le PH</b>	<b>183</b>
1	Introduction . . . . .	184
A	Exemples : . . . . .	184
B	Vocabulaire et vue générale . . . . .	184
2	Acidité d'une solution . . . . .	184
A	Définitions . . . . .	184
a)	Acide : une définition . . . . .	184
b)	Exemples de réactions de dissociation . . . . .	184
B	Schéma de la dissociation d'un acide dans l'eau . . . . .	184
C	Acidité . . . . .	185
3	Produit ionique de l'eau . . . . .	185
A	Autoprotolyse de l'eau . . . . .	185
a)	L'eau comme acide . . . . .	185
b)	Conductivité électrique de l'eau pure . . . . .	185
c)	Constante d'autoprotolyse de l'eau . . . . .	185
4	Concentrations des ions " $H_3O^+$ " et " $OH^-$ " . . . . .	186
A	Concentrations des ions " $H_3O^+$ " et " $OH^-$ " dans l'eau pure . . . . .	186
B	Concentrations des ions " $H_3O^+$ " et " $OH^-$ " en solution aqueuse . . . . .	187
a)	Solution neutre . . . . .	187
b)	Solution acide . . . . .	187
(i)	Un exemple : l'eau de pluie . . . . .	188
c)	Solution basique . . . . .	188
C	Généralisation . . . . .	189
5	mesure objective du caractère acide ou basique : le pH . . . . .	189
A	Échelle d'acidité . . . . .	189
B	Échelle pH . . . . .	189
a)	Comparaison pH et $[H_3O^+]$ . . . . .	190
b)	Variation du pH . . . . .	190

	c)	log et pH	190
	d)	Exemples	190
C		Mesure du pH	190
	a)	Indicateurs colorés	190
	b)	Papier pH	190
	c)	Le pHmètre	190
<b>21 Réactions Acide - Base</b>			<b>191</b>
1		Mise en situation	192
	A	Le jus chou rouge	192
		a) Préparation	192
		b) Couleur du jus chou rouge en fonction du pH	192
	B	Réaction ammoniacque vinaigre	192
	C	Acides et matériaux calcaires	192
2		Acide et base selon Brønsted et Lowry	192
	A	Acide : définition	192
	B	Base : définition	193
	C	Couple acide-base conjugué	193
		a) Base conjuguée	193
		b) Acide conjugué	194
3		Réaction acide-base selon Brønsted et Lowry	194
	A	Étapes	195
		a) Etape 1	195
		b) Etape 2	195
		c) Synthèse	195
	B	Conventions et définitions diverses	196
		a) Ampholyte	196
<b>22 Acides forts et acides faibles</b>			<b>197</b>
<b>VII Oxydo-réduction</b>			<b>199</b>
<b>23 Réactions d'oxydoréduction</b>			<b>201</b>
1		Mise en situation	202
	A	Dans le passé	202
		a) Oxydation	202
		b) Réduction	202
	B	De nos jours	202
	C	Expériences	203
		a) Réaction du fer avec le chlorure de cuivre	203
		b) Réaction du cuivre avec le nitrate d'argent	203
2		Définitions	203
	A	Réaction d'oxydation	203
		a) ions fer dans la première expérience	203
		b) ions cuivre dans la deuxième expérience	203
		c) Dans les deux cas	203
	B	Réaction de réduction	204
		a) Cuivre métallique dans la première expérience	204
		b) Argent métallique dans la deuxième expérience	204
		c) Dans les deux cas	204
	C	Oxydant	204
	D	Réducteur	205
	E	Réaction rédox	205
3		Écriture des réactions rédox	205

A	Équations ioniques de réactions redox : métal et ion métallique	205
a)	Équation bilan de la première expérience	205
b)	Équation bilan de la deuxième expérience	206
c)	Équations bilans ioniques : autres exemples	206
(i)	Zinc dans l'acide chlorhydrique	206
(ii)	Aluminium dans le nitrate de cuivre	206
B	Équations ioniques de réactions rédox en milieu acide	206
a)	Réaction des ions permanganates et des ions fer en milieu acide	206
(i)	Expérience	206
(ii)	Analyse	206
(iii)	équation bilan non pondérée : réactifs et produits	206
(iv)	Méthode de pondération	207
(v)	Application de la méthode à notre exemple	207
b)	Réaction d'un fil de cuivre dans l'acide nitrique	208
(i)	expérience	208
(ii)	équation bilan non pondérée : réactifs et produits	208
(iii)	Application de la méthode à notre exemple	208
(iv)	Applications	209
c)	Oxyde de soufre dans le vin blanc	209
d)	Eau de Javel : DANGER	209
<b>24 Étages d'oxydation et potentiels standards</b>		<b>211</b>
1	Étage ou nombre d'oxydation	212
A	Corps monoatomiques simples	212
B	Corps polyatomiques	212
a)	Charge réelle et charge arbitraire	212
b)	Règles	212
C	Réactions et nombres d'oxydation	212
D	Conclusion	212
2	Réactions d'électrodes	212
A	Pile galvanique	212
B	Conclusion	212
3	Réactions d'oxydoréduction équilibrées	212
A	Réactions d'électrodes	212
a)	Règle générale	212
b)	Milieu acide	212
c)	Milieu basique	212
(i)	Méthode	212
d)	Dismutation	212
4	Piles et force électromotrice	212
A	Différents types d'électrode	212
a)	Métaux actifs	212
b)	Électrodes inertes	212
B	Électrodes de gaz	212
<b>25 Technologies et réactions d'oxydoréduction</b>		<b>213</b>
<b>VIII Précipitation</b>		<b>215</b>
<b>26 Réactions de précipitation</b>		<b>217</b>
1	Rappel	218
A	Définitions	218
2	Solubilité	218
A	Introduction	218

B	Définitions	218
C	exercices	219
3	précipitation	219
A	Introduction	219
B	Expériences	219
C	Définition	219
D	Exemples	219
E	Explication : la solubilité	220
a)	Définitions : rappel	220
b)	Composé soluble ou peu soluble	220
F	Prévoir les réactions de précipitations	220
a)	Equations bilans et écriture ionique	220
b)	Conclusion	221
c)	Tableau de prévision	221
4	Exercices	221
<b>27</b>	<b>Constante de solubilité</b>	<b>223</b>
1	Sels faiblement solubles	224
A	Constante ou produit de solubilité	224
a)	Premier exemple et définition	224
(i)	AgCl	224
(ii)	Exemples	224
B	De $K_{ps}$ à la concentration	224
a)	Un sel et de l'eau pure	224
(i)	AgCl	224
(ii)	$CaF_2$	224
b)	Deux sels	224
(i)	AgCl et AgNO <sub>3</sub>	224
(ii)	$CaF_2$ et Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	225
(iii)	$CaF_2$ et NaF	225
2	Précipitation sélective	225
A	Méthode	225
<b>IX</b>	<b>Annexes</b>	<b>227</b>
<b>A</b>	<b>Solutions des exercices</b>	<b>229</b>
1	Ch. 1	229
2	Ch. 2	229
3	Ch. 3	229
4	Ch. 4	229
5	Ch. 5	229
6	Ch. 6	229
7	Ch. 7	229
8	Ch. 8	229
9	Ch. 9	229
10	Ch. 10	234
11	Ch. 11	235
12	Ch. 12	235
13	Ch. 13	238
14	Ch. 14	238
15	Ch. 15	239
16	Ch. 16	239
17	Ch. 17	239

18	Ch. 18	239
19	Ch. 19	239
20	Ch. 20	239
21	Ch. 21	239
22	Ch. 22	239
23	Ch. 23	239
24	Ch. 24	239
25	Ch. 25	239
26	Ch. 26	239
27	Ch. 27	239
<b>B</b>	<b>Listes diverses</b>	<b>241</b>
	Liste des tableaux	243
	Liste des illustrations	247
	Liste des définitions	251

