

Cours de chimie générale

M. Michele Rizzello (Gymnase d'Ettoy)

15.08.2026

Table des matières

Préambule	1
1 Introduction	3
1.1 Propriétés et transformations	4
1.1.1 Propriétés physiques	4
1.1.2 Propriétés chimiques	4
1.1.3 Transformations physiques	4
1.1.4 Transformations chimiques	4
1.2 Système de mesure	6
1.3 Les puissances de 10	7
1.4 Multiples des unités	8
1.5 Chiffres significatifs	9
1.6 Résumé	10
1.7 Exercices supplémentaires	10
1.8 Solutions des exercices	15
2 Les états de la matière	20
2.1 Les représentations en chimie	20
2.2 Solide, liquide et gaz	21
2.3 Mouvement thermique et forces intermoléculaires	21
2.4 Les changements d'état	23
2.5 Les courbes de changement d'état	25
2.6 Les diagrammes de phases	27
2.7 L'état liquide	28
2.8 L'état solide	30
2.8.1 Les solides amorphes	30
2.8.2 Les solides cristallins	30
2.8.3 Allotropes	31
2.9 Résumé	32
2.10 Exercices supplémentaires	32
2.11 Solutions des exercices	37
3 Mélanges et corps purs	42
3.1 Corps pur simple	42
3.2 Corps pur composé	43
3.3 Les mélanges	43
3.3.1 Les mélanges hétérogènes	44
3.3.2 Les mélanges homogènes	44
3.3.3 Les dispersions	45
3.4 Méthodes de séparation	46
3.4.1 L'attraction magnétique	46
3.4.2 La filtration	46

3.4.3	La vaporisation	47
3.4.4	La dissolution sélective	47
3.4.5	La sublimation	48
3.4.6	La distillation	48
3.4.7	La chromatographie	49
3.4.8	L'extraction	49
3.4.9	La sédimentation et la décantation	50
3.4.10	Résumé des méthodes de séparation	50
3.5	Résumé	51
3.6	Exercices supplémentaires	52
3.7	Solutions des exercices	56
4	Historique	59
4.1	Les origines de la matière	59
4.2	Le modèle atomique	61
4.3	Échelle des tailles	65
4.4	Résumé	66
4.5	Exercices supplémentaires	66
4.6	Solutions des exercices	69
5	L'atome	72
5.1	Particules subatomiques	72
5.2	Les éléments	75
5.2.1	Les symboles et les noms	75
5.3	Les isotopes	76
5.4	L'unité de masse atomique	77
5.4.1	Le défaut de masse	78
5.5	La masse atomique	80
5.6	La mole et le nombre d'Avogadro	80
5.7	La masse molaire atomique	82
5.8	Résumé	83
5.9	Exercices supplémentaires	83
5.10	Solutions des exercices	89
6	Le tableau périodique	96
6.1	La classification périodique	96
6.1.1	Métaux, non-métaux, métalloïdes	97
6.1.2	Les périodes	98
6.1.3	Les familles	98
6.2	Interactions rayonnement-matière	99
6.2.1	Les ondes électromagnétiques	99
6.2.2	Longueur d'onde, fréquence et énergie	100
6.2.3	Le spectre électromagnétique	101
6.2.4	Interactions rayonnement-matière	101
6.3	Les orbitales atomiques	103
6.3.1	La configuration électronique	103
6.3.2	Déterminer une configuration électronique	105
6.4	Les électrons de valence	107
6.5	La règle de l'octet	110
6.6	Les ions	110
6.6.1	Le cation ou la perte d'électrons	110
6.6.2	L'anion ou le gain d'électrons	110
6.6.3	Les ions stables - groupe A	111
6.6.4	Les ions des éléments de transition - groupe B	111

6.7	Résumé	112
6.8	Exercices supplémentaires	112
6.9	Solutions des exercices	117
7	Molécules et liaisons chimiques	121
7.1	Les molécules	121
7.1.1	La formule brute	122
7.2	La masse molaire moléculaire	122
7.2.1	La formule développée	122
7.3	Les liaisons chimiques	123
7.3.1	L'électronégativité	124
7.3.2	La liaison ionique métal - non-métal	125
7.3.3	La liaison covalente non-métal - non-métal	128
7.3.4	La covalence de coordination	130
7.3.5	Les ions polyatomiques	130
7.3.6	Dessiner les composés ternaires	131
7.3.7	La liaison métallique métal - métal	132
7.3.8	Les alliages	132
7.4	Résumé	133
7.5	Exercices supplémentaires	134
7.6	Solutions des exercices	142
8	Géométrie moléculaire et polarité	147
8.1	La théorie VSEPR	147
8.2	La polarité	149
8.2.1	Molécules polaires	149
8.2.2	Molécules non-polaires	150
8.3	Forces intermoléculaires	151
8.3.1	Les forces de dispersion (ou forces de London)	151
8.3.2	Les interactions dipôle-dipôle	151
8.3.3	La liaison hydrogène (ou pont hydrogène)	151
8.3.4	Résumé des forces intermoléculaires	152
8.4	Résumé	154
8.5	Exercices supplémentaires	154
8.6	Solutions des exercices	156
9	Nomenclature	158
9.1	Ions	158
9.1.1	Anions monoatomiques	158
9.1.2	Cations monoatomiques	159
9.1.3	Ions polyatomiques	159
9.2	Corps simples	160
9.3	Composés binaires	160
9.3.1	Composés binaires covalents non-métal - non-métal	160
9.3.2	Composés binaires ioniques métal - non-métal	161
9.3.3	Acides binaires H - non-métal	162
9.4	Composés ternaires	162
9.4.1	Les hydroxydes	162
9.4.2	Les oxacides	163
9.4.3	Les sels ternaires et quaternaires	163
9.5	Résumé	165
9.6	Exercices supplémentaires	166
9.7	Solutions des exercices	170
10	Solutions et électrolytes	173

10.1	Définitions	173
10.1.1	Les solutions	173
10.1.2	La dissolution	174
10.1.3	La solubilité et la saturation	176
10.1.4	La cristallisation	177
10.2	Dissociation ionique	177
10.2.1	Équations de dissociation	178
10.2.2	Électrolyte	179
10.3	La concentration	181
10.3.1	La molarité (concentration molaire)	181
10.3.2	Le titre (concentration massique)	182
10.3.3	Préparation des solutions	182
10.4	Résumé	184
10.5	Exercices supplémentaires	184
10.6	Solutions des exercices	189
11	Réactions chimiques	195
11.1	Réactions et transformations chimiques	195
11.2	La théorie des collisions	196
11.3	Conservation de la masse	197
11.4	Équations chimiques	197
11.5	Écrire une équation chimique	198
11.5.1	Les nombres stoechiométriques	199
11.6	Définitions thermodynamiques	200
11.6.1	Réaction spontanée	200
11.6.2	Réaction non spontanée	200
11.6.3	Réaction réversible	201
11.6.4	Réaction irréversible	201
11.6.5	Réaction exothermique	201
11.6.6	Réaction endothermique	201
11.6.7	Les catalyseurs	202
11.7	Résumé	203
11.8	Exercices supplémentaires	203
11.9	Solutions des exercices	206
12	Types de réactions	208
12.1	Réactions de combinaison	208
12.2	Réactions de décomposition	209
12.3	Réactions de dissociation	209
12.4	Réactions de précipitation	209
12.4.1	Résoudre une réaction de précipitation	211
12.5	Réactions de neutralisation	211
12.5.1	Notion d'acidité	212
12.6	Réactions de combustion	213
12.6.1	Combustion organique	213
12.7	Résumé des types de réactions	214
12.8	Résumé	215
12.9	Exercices supplémentaires	215
12.10	Solutions des exercices	220
13	Calculs stoechiométriques	224
13.1	La stoechiométrie	224
13.2	Conditions stoechiométriques et réactif limitant	227
13.3	Le rendement d'une réaction	228

13.4	Résumé	230
13.5	Exercices supplémentaires	230
13.6	Solutions des exercices	233
14	Les gaz parfaits	238
14.1	La théorie cinétique des gaz	238
14.2	Les lois simples des gaz	240
14.3	La loi des gaz parfaits	241
14.3.1	Les unités des gaz	242
14.4	La loi des pressions partielles	243
14.5	Résumé	244
14.6	Exercices supplémentaires	244
14.7	Solutions des exercices	247
15	Cinétique chimique	251
15.1	Exprimer la vitesse d'une réaction	252
15.2	Énergie d'activation	254
15.3	Lois cinétiques	255
15.3.1	Influence de la concentration (loi de vitesse)	255
15.3.2	Influence de la température (loi d'Arrhénius)	256
15.3.3	Les catalyseurs	257
15.4	Résumé	258
15.5	Exercices supplémentaires	259
15.6	Solutions des exercices	260
16	L'équilibre chimique	262
16.1	Le quotient de réaction	264
16.2	La constante d'équilibre	265
16.2.1	Équilibre homogène et hétérogène	266
16.2.2	Constantes d'équilibre et phase gazeuse	267
16.2.3	Formalisme littéral	267
16.3	Équilibres chimiques et stoechiométrie	268
16.4	Évolution spontanée et principe de Le Châtelier	269
16.4.1	Ajout/élimination d'un réactif ou d'un produit	270
16.4.2	Influence du volume et de la pression	270
16.4.3	Influence de la température	271
16.4.4	Quotient de réaction et évolution d'un système	272
16.4.5	Effet d'un catalyseur sur un équilibre chimique	272
16.5	Résumé	274
16.6	Exercices supplémentaires	274
16.7	Solutions des exercices	278
17	Les acides et les bases	283
17.1	Définitions	283
17.2	Couples acide-base	284
17.3	Les ampholytes	285
17.4	Forces des acides et des bases	286
17.5	Acides et bases fort(e)s	286
17.6	Acides et bases faibles	286
17.7	Constante d'acidité K_a et constante de basicité K_b	287
17.8	Autoprotolyse de l'eau	289
17.9	Résumé	292
17.10	Exercices supplémentaires	292
17.11	Solutions des exercices	294

18 Le pH ou potentiel hydrogène	298
18.1 Le pH : définition et échelle	298
18.2 Calcul du pH	300
18.2.1 Acides forts	300
18.2.2 Bases fortes	302
18.2.3 Acides faibles	305
18.2.4 Bases faibles	307
18.3 pH des acides polyprotiques	310
18.4 Les solutions tampons	312
18.5 Le pH des solutions tampons	313
18.6 Calculer le pH (résumé)	317
18.7 Titrages et courbes de pH	317
18.7.1 Titrage d'un acide fort par une base forte	318
18.7.2 Titrage d'une base forte par un acide fort	320
18.7.3 Titrage d'un acide faible par une base forte	321
18.7.4 Titrage d'une base faible par un acide fort	323
18.7.5 Titrage d'une polyacide faible par une base forte	323
18.7.6 Méthode des tangentes	324
18.8 Résumé	325
18.9 Exercices supplémentaires	326
18.10 Solutions des exercices	327
19 Le produit de solubilité	339
19.1 Produit de solubilité (K_{ps})	339
19.2 La solubilité (s)	341
19.2.1 Différentes situations envisagées	342
19.2.2 Comparer le produit de solubilité (K_{ps}) et la solubilité (s)	342
19.3 Effet d'un ion commun	344
19.4 Prédiction de la précipitation	345
19.5 Résumé	346
19.6 Exercices supplémentaires	346
19.7 Solutions des exercices	350
20 Les réactions d'oxydoréduction	355
20.1 Le nombre d'oxydation	356
20.1.1 Attribuer les nombres d'oxydation	357
20.2 Distinguer une réaction d'oxydoréduction	358
20.3 Définitions de termes	359
20.3.1 Couples oxred	360
20.4 Potentiels standards et spontanéité	361
20.4.1 Règle du gamma	361
20.5 Équilibrer les équations d'oxydoréduction	363
20.6 Résumé	366
20.7 Exercices supplémentaires	366
20.8 Solutions des exercices	369
21 Électrochimie	374
21.1 Les piles électrochimique	374
21.1.1 Constitution d'une pile	375
21.1.2 Fonctionnement d'une pile	376
21.1.3 Notation simplifiée d'une pile	377
21.2 Potentiels standards de réduction	377
21.2.1 Potentiel électrochimique ou force électromotrice (fem)	379
21.3 Effet de la concentration sur la force électromotrice d'une pile	380

21.4	Électrolyse	382
21.4.1	Exemples d'électrolyses de composés purs	383
21.4.2	Prédiction des réactions d'électrolyse	383
21.4.3	Loi de Faraday	385
21.5	Résumé	386
21.6	Exercices supplémentaires	387
21.7	Solutions des exercices	388
22	Thermochimie	391
22.1	Énergie	391
22.2	Système et environnement	392
22.3	Première loi de la thermodynamique	393
22.4	Calorimétrie	393
22.4.1	Le calorimètre	394
22.5	Réactions exothermiques et endothermiques	395
22.6	L'enthalpie (H) et la variation d'enthalpie (ΔH)	395
22.7	Échanges de chaleur et réactions chimiques	396
22.7.1	Bilan énergétique d'une réaction	398
22.8	La variation d'enthalpie standard (ΔH°)	400
22.9	La loi de Hess	401
22.9.1	Enthalpie de formation et enthalpies de réaction	402
22.10	Résumé	404
22.11	Exercices supplémentaires	404
22.12	Solutions des exercices	406
23	Thermodynamique	411
23.1	L'entropie (S)	412
23.2	La deuxième loi de la thermodynamique	412
23.3	La troisième loi de la thermodynamique	413
23.4	La variation d'entropie (ΔS)	414
23.4.1	L'entropie molaire standard (S°) et l'entropie de réaction (ΔS°)	414
23.5	L'énergie libre (G) et la variation d'énergie libre (ΔG)	415
23.6	L'énergie libre standard de réaction (ΔG°)	416
23.7	L'énergie libre et équilibre chimique	418
23.8	Résumé	419
23.9	Exercices supplémentaires	419
23.10	Solutions des exercices	422
	Bibliographie	426

Préambule

Ce manuel s'adresse aux étudiantes et étudiants de maturité gymnasiale, aussi bien en discipline fondamentale (DF) qu'en option spécifique (OS). Il rassemble les connaissances de base de chimie générale nécessaires à l'obtention du certificat de maturité et sert de support aux leçons ainsi qu'aux travaux pratiques réalisés en classe.

Le contenu couvre les grands thèmes de la chimie générale : la structure de la matière (corps purs et mélanges, atomes, tableau périodique, liaisons chimiques), la nomenclature, les solutions, les réactions chimiques et la stœchiométrie, les gaz, la cinétique et les équilibres, les réactions acide-base et le pH, la solubilité, l'oxydoréduction et l'électrochimie, ainsi que la thermochimie et la thermodynamique.

Chaque chapitre s'ouvre sur une liste d'objectifs d'apprentissage et se referme sur un résumé. La théorie est illustrée d'exemples résolus et accompagnée d'exercices d'application ; des exercices supplémentaires permettent d'approfondir et de combiner les notions abordées. Les solutions détaillées de tous les exercices sont regroupées à la fin de chaque chapitre.

Ce document est en cours de rédaction : des ajouts et des modifications peuvent intervenir en cours d'année scolaire. Chaque révision vise à améliorer la qualité, la précision et la clarté du contenu, ainsi qu'à en renforcer la pertinence pour les étudiantes et étudiants.

Le manuel est disponible en ligne au format HTML à l'adresse www.chimiegenerale.ch, où il peut également être téléchargé au format PDF. Il est rédigé en R Markdown et produit avec Quarto, une technologie qui permet de générer, à partir d'une source unique, des ouvrages aux formats HTML, PDF et ePub.

Ce projet est ouvert aux contributions et aux suggestions. Son code source est disponible sur GitHub à l'adresse github.com/mrizzello/chimie-generale : vous pouvez y signaler une coquille ou une erreur en ouvrant une *Issue*, ou proposer directement une correction au moyen d'une *Pull Request*. Toute contribution susceptible de faire évoluer ce document vers un projet participatif de plus grande ampleur est la bienvenue et sera examinée dès que possible.

Politique de confidentialité et traitement des données

Le site www.chimiegenerale.ch est purement informatif : il n'utilise aucun cookie et ne collecte aucune donnée personnelle directe (ni formulaire de contact, ni outil de traçage ou de profilage).

Conformément au Règlement général sur la protection des données (RGPD) et à la Loi fédérale sur la protection des données (LPD), voici les informations relatives aux données techniques de connexion.

Hébergement et sécurité : ce site est hébergé par GitHub, Inc. (GitHub Pages). Lors de votre navigation, les serveurs de GitHub collectent automatiquement des données techniques de connexion (notamment votre adresse IP, ainsi que la date, l'heure et le type de navigateur utilisé).

Finalité et base légale : ce traitement est automatisé et nécessaire au bon fonctionnement technique et à la sécurité du site (notamment la détection des cyberattaques). Il repose sur l'intérêt légitime de l'hébergeur à protéger son infrastructure. Vos données de connexion ne sont jamais utilisées à des fins publicitaires ou marketing.

Durée de conservation : ces données techniques sont conservées temporairement par l'hébergeur, selon ses propres règles de sécurité.

Plus d'informations : pour en savoir plus sur la gestion de ces journaux de connexion, vous pouvez consulter la Déclaration de confidentialité de GitHub.



Cet ouvrage est placé sous licence Creative Commons CC BY-NC-SA 4.0.

En tant que ressource éducative libre, vous êtes autorisé à le partager et à l'adapter à des fins non commerciales, à condition d'en créditer l'auteur et de diffuser vos éventuelles modifications sous la même licence.

Chapitre 1

Introduction

- Distinguer les propriétés physiques des propriétés chimiques de la matière.
- Distinguer les transformations physiques des transformations chimiques.
- Connaître les sept unités de base du Système International (SI).
- Exprimer un nombre en notation scientifique et effectuer des opérations avec des puissances de 10.
- Utiliser les préfixes du SI et convertir des unités.
- Déterminer le nombre de chiffres significatifs d'une mesure et arrondir un résultat de calcul de manière cohérente.

Chimie

La chimie est la science qui étudie la composition, les propriétés et les transformations de la matière.

Comme celle énoncée ci-dessus, les définitions de la chimie incluent généralement les termes : matière, composition, propriété et transformation.

La matière est tout ce qui a une masse et qui occupe l'espace. Tous les objets que nous voyons autour de nous sont constitués de matière. Les gaz qui constituent l'atmosphère, même si ils sont invisibles, sont de la matière. Ils occupent l'espace et ils ont une masse.

Le terme **composition** se réfère aux composants d'un échantillon de matière. L'air que nous respirons est un mélange composé d'environ 80% d'azote et 20% d'oxygène et la formule chimique de l'eau H_2O nous indique qu'elle est composée d'hydrogène et d'oxygène.

Les **propriétés** sont des caractéristiques qui nous permettent de distinguer un échantillon de matière d'un autre échantillon. Un morceau de fer fondra à 1538°C , alors qu'un glaçon fondra à 0°C .

1.1 Propriétés et transformations

Pour étudier la matière, nous allons nous intéresser à deux types de **propriétés** et aux deux types de **transformations** que la matière peut subir.

1.1.1 Propriétés physiques

Les propriétés physiques sont des caractéristiques qui ne changent pas la composition de la matière.

Exemples de propriétés physiques :

Masse, volume, densité, couleur, température, point de fusion, point d'ébullition, magnétisme, conductivité, élasticité, ductilité, viscosité, opacité, dureté.

1.1.2 Propriétés chimiques

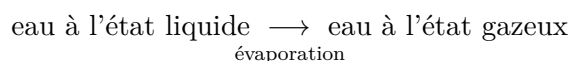
Les propriétés chimiques sont des caractéristiques qui changent la composition de la matière. Elles décrivent la façon dont une substance peut se transformer pour former d'autres substances.

Exemples de propriétés chimiques :

Inflammabilité, oxydation, corrosivité, décomposition, réactivité, toxicité.

1.1.3 Transformations physiques

Lors d'une **transformation physique**, la matière change son apparence physique, mais pas sa composition. On retrouve la même substance avant et après la transformation. L'évaporation de l'eau est une transformation physique. Lorsque l'eau s'évapore, elle passe de l'état liquide à l'état gazeux, mais elle est toujours constituée de molécules d'eau.

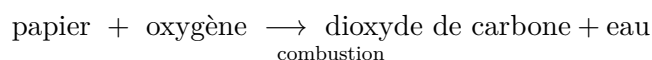


Exemples de transformations physiques :

Fusion, solidification, vaporisation, condensation, sublimation, ...

1.1.4 Transformations chimiques

Lors d'une **transformation chimique**, la matière est transformée en une autre substance dont la composition est différente. La composition de la matière est différente avant et après la transformation. La combustion du papier est une transformation chimique. Le papier et l'oxygène de l'air réagissent ensemble pour former du dioxyde de carbone et de l'eau.



Exemples de transformations chimiques :

Combustion, oxydation, fermentation, photosynthèse, décomposition, neutralisation, digestion, ...

Les transformations chimiques sont ce que nous appellerons plus tard des **réactions chimiques**.

Exercice 1.1

En essayant de caractériser une substance, un chimiste observe les propriétés suivantes :

- La substance est un métal blanc argenté brillant.
- La substance fond à 649°C et bout à 1105°C .
- La masse volumique de la substance à 20°C est de 1.738 g/cm^3 .
- La substance brûle au contact de l'air, produisant une lumière blanche intense.
- La substance réagit avec le chlore pour donner un solide blanc cassant.
- La substance peut être martelée en feuilles minces ou étirée en fils.
- La substance est un bon conducteur de l'électricité.

Lesquelles de ces caractéristiques sont des propriétés physiques, et lesquelles sont des propriétés chimiques ?

Exercice 1.2

Indiquez si les transformations suivantes sont des transformations **physiques** ou **chimiques**. Justifiez brièvement votre réponse.

1. La fusion d'un glaçon dans un verre.

2. La combustion du gaz naturel (méthane) dans une gazinière.

3. Le sucre que l'on dissout dans une tasse de thé.

4. Le lait qui tourne et devient aigre.

5. Un fil de cuivre que l'on étire pour l'allonger.

1.2 Système de mesure

La chimie est une science qui se base sur des résultats expérimentaux ou des théories qui ont pour point de départ l'observation. La plupart de ces observations sont faites de manières **quantitatives** : ce sont des mesures.

Un système de mesure universel, le Système International (SI) a été adopté en 1960 par la Conférence Générale des Poids et Mesures. Le SI comporte sept unités de base.

TABLE 1.1 – Unités de base du Système International.

Unité SI	Symbole	Grandeur
le mètre	m	unité de longueur
la seconde	s	unité de temps
le kilogramme	kg	unité de masse
l' ampère	A	unité d'intensité des courants électriques
le kelvin	K	unité de température
la candela	cd	unité d'intensité lumineuse
la mole	mol	unité de quantité de matière

Exercice 1.3

Pour chacune des grandeurs suivantes, indiquez le nom de l'unité de base du Système International (SI) ainsi que son symbole.

- | | |
|-----------------|--|
| a. une longueur | d. une température |
| b. une masse | e. une quantité de matière |
| c. une durée | f. une intensité de courant électrique |

1.3 Les puissances de 10

Dans le domaine des sciences expérimentales, il est très commode d'exprimer une valeur numérique, souvent très grande ou très petite sous forme d'un produit de deux facteurs : un nombre compris entre 1 et 10 et une puissance de 10. Cette notation est appelée **notation scientifique**.

Rappel :

$$\begin{array}{ll} 1 = 10^0 & \\ 10 = 10^1 & 0.1 = 10^{-1} \\ 100 = 10^2 & 0.01 = 10^{-2} \\ 1000 = 10^3 & 0.001 = 10^{-3} \\ 10000 = 10^4 & 0.0001 = 10^{-4} \end{array}$$

Exemples de notation scientifique :

$$\begin{array}{l} 4564 = 4.564 \cdot 10^3 \\ 212575000000 = 2.12575 \cdot 10^{11} \\ 0.000007567 = 7.567 \cdot 10^{-6} \\ 0.00000000000000785 = 7.85 \cdot 10^{-15} \end{array}$$

Deux relations importantes à retenir :

$$10^a \cdot 10^b = 10^{(a+b)} \quad \frac{10^a}{10^b} = 10^{(a-b)}$$

Exercice 1.4

Exprimez les valeurs numériques suivantes en notation réelle ou en notation scientifique

notation réelle	notation scientifique
17.9915	
	$3.756 \cdot 10^4$
0.00034159	
	$13.365 \cdot 10^{-5}$
	$103.351 \cdot 10^2$
14896.546	

1.4 Multiples des unités

TABLE 1.2 – Multiples et sous-multiples décimaux des unités du système international (SI).

Facteur	Préfixe SI	Symbole SI	Facteur	Préfixe SI	Symbole SI
10^{-1}	déci	d	10	déca	da
10^{-2}	centi	c	10^2	hecto	h
10^{-3}	milli	m	10^3	kilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^6	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^9	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	téra	T
10^{-15}	femto	f	10^{15}	péta	P
10^{-18}	atto	a	10^{18}	exa	E

Exercice 1.5

Répondez aux questions suivantes :

1. Combien de milligrammes y a-t-il dans un kilogrammes ?
2. Combien de nanomètres y a-t-il dans un mètre ?
3. Combien y a-t-il de kilogrammes dans un microgramme ?
4. Combien y a-t-il de microlitres dans un millilitre ?

Effectuez chacune des conversions d'unités suivantes :

5. 8.43 cm en millimètres.
6. $2.41 \cdot 10^2$ cm en mètres.
7. 294.5 nm en centimètres.
8. $1.445 \cdot 10^4$ m en kilomètres.

1.5 Chiffres significatifs

Les **chiffres significatifs** d'une mesure sont l'ensemble des chiffres connus avec certitude, auxquels on ajoute un dernier chiffre estimé. Ils renseignent sur la précision d'une mesure : une masse de 12.3 grammes (3 chiffres significatifs) est moins précise qu'une masse de 12.300 grammes (5 chiffres significatifs).

Pour déterminer le nombre de chiffres significatifs d'une valeur, on applique les règles suivantes :

- Tous les chiffres non nuls sont significatifs : 254 en possède 3.
- Les zéros situés entre des chiffres non nuls sont significatifs : 1005 en possède 4.
- Les zéros situés à gauche du premier chiffre non nul ne sont pas significatifs ; ils servent uniquement à placer la virgule : 0.0042 en possède 2.
- Les zéros situés à droite du dernier chiffre non nul et après la virgule sont significatifs : 0.100 en possède 3.
- Les zéros terminaux d'un nombre écrit sans virgule sont ambigus : 1500 peut en compter 2, 3 ou 4. La **notation scientifique** lève cette ambiguïté : $1.50 \cdot 10^3$ en possède 3.

Pour exprimer un résultat avec le bon nombre de chiffres significatifs, on **arrondit** le dernier chiffre conservé.

Lorsqu'on effectue des calculs, le résultat ne peut pas être plus précis que les données utilisées.

Chiffres significatifs et opérations

- **Multiplication et division** : le résultat possède autant de chiffres significatifs que la donnée qui en compte le moins.
- **Addition et soustraction** : le résultat possède autant de décimales que la donnée qui en compte le moins.

Par exemple :

$$\begin{array}{ccccccc}
 4.56 \cdot 1.4 = 6.384 \approx 6.4 & & 12.11 + 3.4 = 15.51 \approx 15.5 \\
 (3 \text{ c.s.}) \quad (2 \text{ c.s.}) & & (2 \text{ c.s.}) & & (2 \text{ déc.}) \quad (1 \text{ déc.}) & & (1 \text{ déc.})
 \end{array}$$

Exercice 1.6

1. Donnez le nombre de chiffres significatifs de chacune des valeurs suivantes :

- a. 0.00560 b. $2.0060 \cdot 10^3$ c. 700.0 d. 48000

2. Arrondissez chacune des valeurs suivantes à 3 chiffres significatifs :

- a. 45.678 b. 0.0032149 c. 12945

3. Effectuez les calculs suivants en exprimant le résultat avec le nombre correct de chiffres significatifs :

- a. $3.24 \cdot 0.50 =$
 b. $145.68 + 2.1 =$
 c. $8.00/2.0 =$

1.6 Résumé

- La chimie étudie la composition, les propriétés et les transformations de la matière ; la matière est tout ce qui possède une masse et occupe un espace.
- Les propriétés physiques se mesurent sans changer la composition de la matière ; les propriétés chimiques décrivent la façon dont une substance se transforme en d'autres substances.
- Lors d'une transformation physique, l'apparence change mais la composition reste la même ; lors d'une transformation chimique, la matière se transforme en de nouvelles substances.
- Le Système International (SI) définit sept unités de base, dont le mètre (m), le kilogramme (kg), la seconde (s), le kelvin (K), la mole (mol) et l'ampère (A).

1.7 Exercices supplémentaires

Exercice 1.7

Indiquez si les transformations suivantes sont des transformations physiques ou chimiques :

1. Une boîte de conserve qui rouille.
2. L'ébullition d'une tasse d'eau.
3. La digestion d'une barre chocolatée.
4. Une explosion de nitroglycérine.
5. Le ternissement lent d'une fourchette en argent à l'air.

Exercice 1.8

Indiquez si les transformations suivantes sont des transformations physiques ou chimiques et indiquez quelle est la propriété observée :

1. Un clou en fer attiré par un aimant.
2. Un morceau de papier s'enflamme spontanément lorsque la température atteint 232° C.
3. Une statue de bronze développe un revêtement vert (patine) au fil du temps.
4. Un morceau de bois flotte sur l'eau.

Exercice 1.9

- Quelle est votre taille dans les unités suivantes ?
 - m
 - mm
 - nm
 - km
- Quelle est votre poids dans les unités suivantes ?
 - kg
 - g
 - mg
 - tonne

Exercice 1.10

- Convertir 350000 en notation scientifique.
- Convertir 80735 en notation scientifique.
- Convertir 0.00002 en notation scientifique.
- Convertir $6.022 \cdot 10^2$ de la notation scientifique à la forme décimale.
- Multipliez $2.2 \cdot 10^9$ par $5.0 \cdot 10^{-4}$ (résultat en not. sci.)
- Multipliez $1.4 \cdot 10^2$ par $2.0 \cdot 10^{-5}$ (résultat en not. sci.)
- Divisez $3.6 \cdot 10^{-3}$ par $1.8 \cdot 10^4$ (résultat en not. sci.)
- Divisez $9.3 \cdot 10^{-5}$ par $3.1 \cdot 10^2$ (résultat en not. sci.)
- Multipliez 52 par 0.035 en utilisant la notation scientifique
- Divisez 0.00809 par 20.3 en utilisant la notation scientifique

Exercice 1.11

Déterminer le nombre de chiffre significatifs des nombres suivants :

- | | | | |
|--------------------------|--------------|------------------------|-------------------------|
| a. 4567 | d. 0.100 | g. 10 | j. $3.89 \cdot 10^3$ |
| b. 0.0034 | e. 102 | h. $1.0174 \cdot 10^3$ | k. $3.89 \cdot 10^{-2}$ |
| c. $3.234 \cdot 10^{-2}$ | f. 0.9909020 | i. 1.02 | l. 9.8700 |

Exercice 1.12

Les dimensions d'une feuille de papier A4 sont de 21.0 cm par 29.7 cm.

- Donner les dimensions d'une feuille A4 en mètre.
- Calculer l'aire de la surface d'une feuille en cm^2 avec un nombre cohérent de chiffres significatifs.
- Calculer le périmètre d'une feuille.

Exercice 1.13

Complétez le tableau suivant (pour 3 chiffres significatifs) :

Nombre (x chif. sign.)	3 chif. sign.	Not. scient.
27302551.329	27300000	
18595.389		
	104000	
	1.04	1.04
12.135	12.1	
	0.000136	$1.36 \cdot 10^{-4}$

Exercice 1.14

Effectuez les calculs suivants sans l'aide de la calculatrice :

- | | | | |
|----|------------------------|----|----------------------|
| a. | $10^2 \cdot 10^6 =$ | d. | $10^2/10^6 =$ |
| b. | $10^{-7} \cdot 10^6 =$ | e. | $10^3/10^{-8} =$ |
| c. | $10^2 \cdot 10^{-9} =$ | f. | $10^{-1}/10^{-15} =$ |

Exercice 1.15

Un joaillier reçoit un petit lingot métallique de forme parallélépipédique. Il mesure ses arêtes et sa masse :

- longueur : 2.00 cm
- largeur : 2.00 cm
- hauteur : 1.00 cm
- masse : 10.8 g

1. Calculez le volume du lingot en respectant le nombre de chiffres significatifs.
2. Calculez sa masse volumique en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
3. Exprimez cette masse volumique en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, en notation scientifique.
4. À l'aide du tableau ci-dessous, identifiez le métal. S'agit-il d'une propriété physique ou chimique ?

métal	aluminium	fer	cuivre	argent	plomb
$\rho \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.70	7.87	8.96	10.5	11.3

Exercice 1.16

On considère la fabrication puis l'utilisation d'une bougie. Voici les étapes :

1. On chauffe de la cire solide jusqu'à ce qu'elle fonde.
2. On verse la cire liquide dans un moule où elle refroidit et se solidifie en prenant la forme du moule.
3. On allume la mèche : la chaleur de la flamme fait fondre la cire à proximité.
4. La cire liquide monte le long de la mèche et brûle, produisant de la lumière, de la chaleur, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

a. Pour chacune des quatre étapes, indiquez s'il s'agit d'une transformation physique ou chimique, et justifiez.

b. Citez une propriété **physique** et une propriété **chimique** de la cire mises en évidence dans cet énoncé.

c. Lors de l'étape 4, la masse de cire consommée est-elle conservée ? Où sont passés les atomes qui la constituaient ?

Exercice 1.17

Le diamètre d'un atome d'or vaut environ 0.288 nm. On dispose d'une feuille d'or dont l'épaisseur mesurée est de $0.12\ \mu\text{m}$.

1. Exprimez le diamètre d'un atome d'or en mètres, en notation scientifique.
2. Exprimez l'épaisseur de la feuille en nanomètres, en notation scientifique.
3. En supposant les atomes empilés les uns sur les autres, estimez combien d'atomes d'or correspondent à l'épaisseur de la feuille. Donnez le résultat avec un nombre de chiffres significatifs cohérent.
4. Une feuille d'or plus fine encore laisse passer la lumière (elle paraît verdâtre par transparence). Le fait de rendre l'or transparent en l'amincissant est-il une transformation physique ou chimique ?

1.8 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 1.1

- La substance est un métal blanc argenté brillant.
propriété physique
- La substance fond à 649° C et bout à 1105° C.
propriété physique
- La masse volumique de la substance à 20° C est de 1.738 g/cm³.
propriété physique
- La substance brûle au contact de l'air, produisant une lumière blanche intense.
propriété chimique
- La substance réagit avec le chlore pour donner un solide blanc cassant.
propriété chimique
- La substance peut être martelée en feuilles minces ou étirée en fils.
propriété physique
- La substance est un bon conducteur de l'électricité.
propriété physique

Solution de l'exercice 1.2

1. La fusion d'un glaçon. **Transformation physique** : l'eau change d'état (solide → liquide) mais reste constituée de molécules d'eau.
2. La combustion du méthane. **Transformation chimique** : le méthane et l'oxygène réagissent pour former de nouvelles substances (dioxyde de carbone et eau).
3. La dissolution du sucre. **Transformation physique** : le sucre est dispersé dans l'eau mais reste du sucre.
4. Le lait qui tourne. **Transformation chimique** : des micro-organismes transforment le lactose en acide lactique.
5. Un fil de cuivre étiré. **Transformation physique** : la forme du fil change mais il reste constitué de cuivre.

Solution de l'exercice 1.3

- | | |
|--|--|
| a. une longueur : le mètre (m) | d. une température : le kelvin (K) |
| b. une masse : le kilogramme (kg) | e. une quantité de matière : la mole (mol) |
| c. une durée : la seconde (s) | f. une intensité de courant : l' ampère (A) |

Solution de l'exercice 1.4

$$17.9915 = 1.79915 \cdot 10^1$$

$$37560 = 3.756 \cdot 10^4$$

$$0.00034159 = 3.4159 \cdot 10^{-4}$$

$$0.00013365 = 13.365 \cdot 10^{-5}$$

$$10335.1 = 103.351 \cdot 10^2$$

$$14896.546 = 1.4896546 \cdot 10^4$$

Solution de l'exercice 1.5

1. 10^6 mg
2. 10^9 nm
3. 10^{-9} kg
4. 10^3 μ l
5. 84.3 mm
6. 2.41 m
7. $2.945 \cdot 10^{-5}$ cm
8. 14.45 km

Solution de l'exercice 1.6**1.**

- | | | |
|----------------------------|--------------|------------------|
| a. 0.00560 (3) | c. 700.0 (4) | d. 48000 (2, am- |
| b. $2.0060 \cdot 10^3$ (5) | | bigu) |

Pour 48000, les zéros terminaux sont ambigus. La notation scientifique lève cette ambiguïté : $4.8 \cdot 10^4$ (2 chiffres significatifs).

2.

- | | | |
|---------|------------|--------------------------------|
| a. 45.7 | b. 0.00321 | c. 12900 ($1.29 \cdot 10^4$) |
|---------|------------|--------------------------------|

3.

- a. $3.24 \cdot 0.50 = 1.62 \approx 1.6$ (limité à 2 chiffres significatifs par 0.50).
- b. $145.68 + 2.1 = 147.78 \approx 147.8$ (limité à 1 décimale par 2.1).
- c. $8.00/2.0 = 4.00 \approx 4.0$ (limité à 2 chiffres significatifs par 2.0).

Solution de l'exercice 1.7

1. Une boîte de conserve qui rouille.
transformation chimique
2. L'ébullition d'une tasse d'eau.
transformation physique
3. La digestion d'une barre chocolatée.
transformation chimique
4. Une explosion de nitroglycérine.
transformation chimique
5. Le ternissement lent d'une fourchette en argent à l'air.
transformation chimique

Solution de l'exercice 1.8

1. Un clou en fer attiré par un aimant
transformation physique - propriété : le magnétisme
2. Un morceau de papier s'enflamme spontanément lorsque la température atteint 232° C.
transformation chimique - propriété : la combustion
3. Une statue de bronze développe un revêtement vert (patine) au fil du temps.
transformation chimique - propriété : l'oxydation
4. Un morceau de bois flotte sur l'eau.
transformation physique - propriété : la masse volumique

Solution de l'exercice 1.9

- Quelle est votre taille dans les unités suivantes ?
 - 1.85 m
 - $1.85 \cdot 10^3$ mm
 - $1.85 \cdot 10^9$ nm
 - $1.85 \cdot 10^{-3}$ km
- Quelle est votre poids dans les unités suivantes ?
 - 75 kg
 - $7.5 \cdot 10^4$ g
 - $7.5 \cdot 10^7$ mg
 - $7.5 \cdot 10^{-2}$ tonne

Solution de l'exercice 1.10

- Convertir 350000 en notation scientifique.
 $3.5 \cdot 10^5$
- Convertir 80735 en notation scientifique.
 $8.0735 \cdot 10^4$
- Convertir 0.00002 en notation scientifique.
 $2 \cdot 10^{-5}$
- Convertir $6.022 \cdot 10^2$ de la notation scientifique à la forme décimale.
602.2
- Multipliez $2.2 \cdot 10^9$ par $5.0 \cdot 10^{-4}$
 $1.1 \cdot 10^6$
- Multipliez $1.4 \cdot 10^2$ par $2.0 \cdot 10^{-5}$
 $2.8 \cdot 10^{-3}$
- Divisez $3.6 \cdot 10^{-3}$ par $1.8 \cdot 10^4$
 $2 \cdot 10^{-7}$
- Divisez $9.3 \cdot 10^{-5}$ par $3.1 \cdot 10^2$
 $3 \cdot 10^{-7}$
- Multipliez 52 par 0.035 en utilisant la notation scientifique
 $5.2 \cdot 10^1 \cdot 3.5 \cdot 10^{-2} = 1.82$
- Divisez 0.00809 par 20.3 en utilisant la notation scientifique
 $\frac{8.09 \cdot 10^{-3}}{2.03 \cdot 10^1} = 3.985 \cdot 10^{-4}$

Solution de l'exercice 1.11

- | | | | |
|------------------------------|------------------|----------------------------|-----------------------------|
| a. 4567 (4) | d. 0.100 (3) | g. 10 (1 ou 2) | j. $3.89 \cdot 10^3$ (3) |
| b. 0.0034 (2) | e. 102 (3) | h. $1.0174 \cdot 10^3$ (4) | k. $3.89 \cdot 10^{-2}$ (3) |
| c. $3.234 \cdot 10^{-2}$ (4) | f. 0.9909020 (7) | i. 1.02 (3) | l. 9.8700 (5) |

Solution de l'exercice 1.12

- Donner les dimensions d'une feuille A4 en mètre.

$$21.0 \text{ cm} = 0.21 \text{ m} \text{ et } 29.7 \text{ cm} = 0.297 \text{ m}$$

- Calculer l'aire de la surface d'une feuille en cm^2 avec un nombre cohérent de chiffres significatifs.

$$A = 21.0 \cdot 29.7 = 623.7 \text{ cm}^2 \cong 624 \text{ cm}^2$$

- Calculer le périmètre d'une feuille.

$$P = 2 \cdot 21.0 \text{ cm} + 2 \cdot 29.7 \text{ cm} = 101.4 \text{ cm}$$

Solution de l'exercice 1.13

- Not. scient. : $2.73 \cdot 10^7$
- 3 chif. sign. : 18600 ; not. scient. : $1.86 \cdot 10^4$
- Nombre : 103950 ; not. scient. : $1.04 \cdot 10^5$
- Nombre : 1.04123
- Not. scient. : $1.21 \cdot 10^1$
- Nombre : 0.000135846

Solution de l'exercice 1.14

- | | | | |
|----|--------------------------------|----|------------------------------|
| a. | $10^2 \cdot 10^6 = 10^8$ | d. | $10^2/10^6 = 10^{-4}$ |
| b. | $10^{-7} \cdot 10^6 = 10^{-1}$ | e. | $10^3/10^{-8} = 10^{11}$ |
| c. | $10^2 \cdot 10^{-9} = 10^{-7}$ | f. | $10^{-1}/10^{-15} = 10^{14}$ |

Solution de l'exercice 1.15

1. Volume :

$$V = 2.00 \cdot 2.00 \cdot 1.00 = 4.00 \text{ cm}^3$$

Les trois mesures ont 3 chiffres significatifs, le résultat en a donc 3 : $V = 4.00 \text{ cm}^3$.

2. Masse volumique :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{10.8 \text{ g}}{4.00 \text{ cm}^3} = 2.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

La donnée la moins précise (10.8 g) a 3 chiffres significatifs : $\rho = 2.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

3. Conversion en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$:

$$2.70 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3} = 2.70 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

4. La masse volumique de $2.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ correspond à celle de l'**aluminium**. La masse volumique est une **propriété physique** : elle n'entraîne aucun changement de composition de la matière.

Solution de l'exercice 1.16

a.

1. **Transformation physique** : la cire passe de l'état solide à l'état liquide (fusion). Sa composition ne change pas.
2. **Transformation physique** : la cire se solidifie (solidification) et change de forme, mais reste de la cire.
3. **Transformation physique** : fusion de la cire, comme à l'étape 1.
4. **Transformation chimique** : la cire réagit avec le dioxygène de l'air (combustion) pour former de nouvelles substances (dioxyde de carbone et eau). La composition change.

b.

- Propriété **physique** : le point de fusion de la cire (elle fond sous l'effet de la chaleur).
- Propriété **chimique** : l'inflammabilité de la cire (elle brûle en présence de dioxygène).

c. La masse est conservée : rien ne se perd. Les atomes de carbone et d'hydrogène de la cire se retrouvent dans les molécules de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau, gazeuses, qui se dispersent dans l'air. La bougie semble « disparaître » car ses produits de combustion sont invisibles et s'échappent dans l'atmosphère.

Solution de l'exercice 1.17

1. Diamètre atomique en mètres :

$$0.288 \text{ nm} = 0.288 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 2.88 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

2. Épaisseur de la feuille en nanomètres :

$$0.12 \text{ } \mu\text{m} = 0.12 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 0.12 \cdot 10^3 \text{ nm} = 1.2 \cdot 10^2 \text{ nm}$$

3. Nombre d'atomes empilés :

$$N = \frac{\text{épaisseur}}{\text{diamètre}} = \frac{1.2 \cdot 10^2 \text{ nm}}{0.288 \text{ nm}} = 416.\bar{6} \approx 4.2 \cdot 10^2 \text{ atomes}$$

La donnée la moins précise ($0.12 \text{ } \mu\text{m}$) a 2 chiffres significatifs : on retient environ 420 atomes.

4. C'est une **transformation physique** : on modifie une propriété physique (l'épaisseur, et donc l'opacité) sans changer la composition. La feuille reste constituée d'atomes d'or.

Chapitre 2

Les états de la matière

- Distinguer les trois états de la matière.
- Décrire les propriétés macroscopiques et submicroscopiques de chaque état.
- Identifier et décrire chaque changement d'état.
- Connaître les facteurs qui influencent les points d'ébullition et de fusion.
- Interpréter une courbe de changements d'états.

2.1 Les représentations en chimie

Nous allons considérer la matière de trois points de vue différents :

- **point de vue macroscopique** Le domaine de la matière que l'on peut voir, sentir ou toucher.
- **point de vue submicroscopique** Le domaine de la matière que l'on ne peut pas voir (atomes, molécules, etc.).
- **point de vue symbolique** Le domaine qu'on utilise pour représenter "mathématiquement" la matière (équations, symboles, formules, etc.).

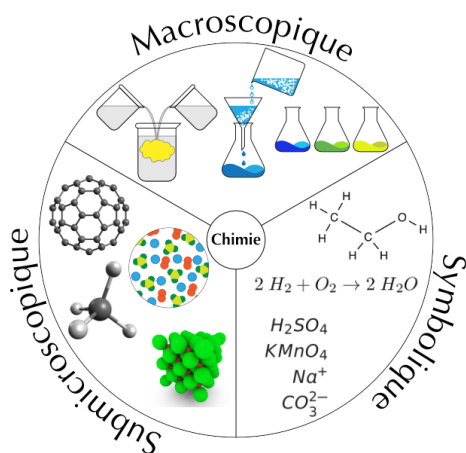


FIGURE 2.1 – Les trois niveaux de représentation de la chimie

Les propriétés macroscopiques sont régies par ce qu'il se passe au niveau submicroscopique.

2.2 Solide, liquide et gaz

La matière se trouve généralement sous trois formes physiques appelées états : solide, liquide et gaz.

	point de vue macroscopique	point de vue submicroscopique
solide	Les solides ont un volume défini et une forme définie.	Les particules sont peu mobiles et très proches.
liquide	Les liquides ont un volume défini mais ils adoptent la forme de leur contenant.	Les particules sont proches et se déplacent lentement aléatoirement.
gaz	Les gaz occupent tout le volume et la forme de leur contenant.	Les particules sont séparées par de grandes distances et se déplacent très rapidement aléatoirement.

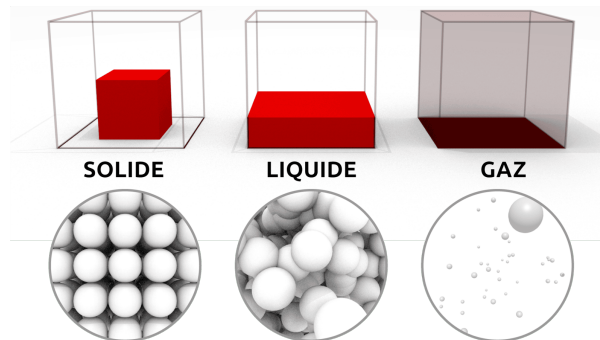


FIGURE 2.2 – Les différents états de la matière du point de vue macroscopique et submicroscopique

2.3 Mouvement thermique et forces intermoléculaires

La théorie cinétique de la matière nous indique que les particules qui composent la matière sont constamment en mouvement. Ce mouvement chaotique de particules est appelé **mouvement thermique**.

L'**énergie thermique** est l'énergie résultante du mouvement de ces particules. Elle est directement proportionnelle à la température de la substance. Cela signifie que plus la température augmente, plus les particules se déplacent rapidement et plus l'énergie qu'elles possèdent est élevée.

Il existe des forces d'attraction qui rassemblent les particules qui constituent la matière. Ces forces sont appelées les **forces intermoléculaires**. Ces forces sont d'origine électrostatique, elles sont dues à l'attraction entre des espèces chargées électriquement (positives et négatives).

- L'énergie thermique a tendance à **séparer** les particules qui forment la matière.
- Les forces intermoléculaires ont tendance à **maintenir ensemble** les particules qui forment la matière.

Les trois états de la matière sont le résultat de l'**équilibre** entre les **forces intermoléculaires** et l'**énergie thermique**.

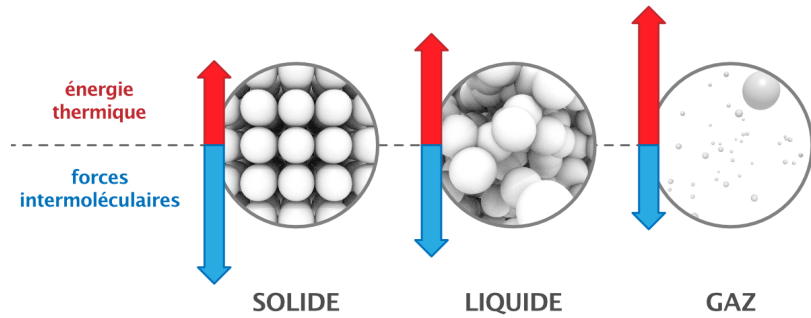


FIGURE 2.3 – Équilibre entre forces intermoléculaires et énergie thermique

Lorsque les forces intermoléculaires sont fortes et l'énergie thermique faible, la substance aura tendance à se trouver à l'état solide. Lorsque les forces intermoléculaires sont faibles et l'énergie thermique forte, la substance aura tendance à se trouver à l'état gazeux. L'état liquide résulte d'une équivalence entre forces intermoléculaires et énergie thermique.

Exercice 2.1

1. Complétez la phrase : les trois états de la matière résultent de l'équilibre entre les _____ et l'_____.
2. Pour chacune des situations suivantes, indiquez l'état physique (solide, liquide ou gaz) le plus probable :
 - a. forces intermoléculaires fortes et énergie thermique faible ;
 - b. forces intermoléculaires faibles et énergie thermique élevée ;
 - c. forces intermoléculaires et énergie thermique comparables.
3. Vrai ou faux ? Corrigez les affirmations fausses.
 - a. L'énergie thermique tend à rapprocher les particules de la matière.
 - b. L'énergie thermique d'une substance est proportionnelle à sa température.
 - c. Dans un gaz, les particules sont très éloignées et se déplacent très rapidement.

2.4 Les changements d'état

En général, chaque état de la matière, solide, liquide ou gaz, peut se transformer en l'un des deux autres états. Ces transformations sont appelées **changements d'état**. Par exemple, l'eau peut subir deux changements d'état : elle fond à 0°C et bout à 100°C . Toutes les substances sont susceptibles de subir un changement d'état. Le fer fond à 1535°C et bout 2750°C .

On peut modifier l'état d'une substance en lui fournissant ou lui retirant de l'énergie thermique :

Lorsque la température augmente

- L'énergie thermique augmente.
- Les particules se déplacent plus rapidement et se libèrent des forces d'attraction.

Lorsque la température diminue

- L'énergie thermique diminue.
- Les particules se déplacent moins rapidement et les forces d'attraction les rassemblent.

Les changements d'état sont des transformations physiques. Lors d'un changement d'état une substance change la façon dont ses atomes ou molécules sont organisées sans changer les particules elles-mêmes.

- Le **point de fusion** est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide.
- Le **point d'ébullition** est la température à laquelle une substance passe de l'état liquide à l'état gazeux.

L'**évaporation** est la transformation d'un liquide en vapeur sans ébullition. Il peut y avoir vaporisation sans ébullition de la matière.

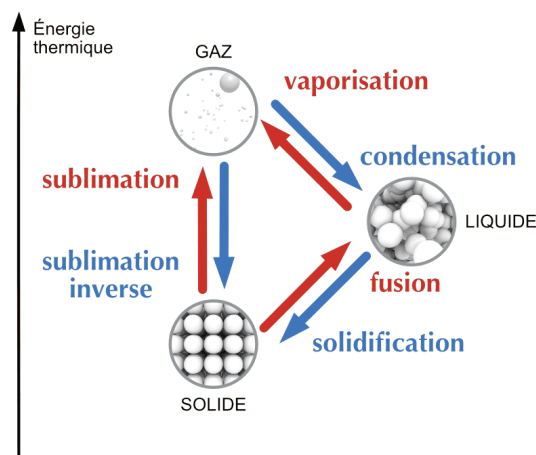


FIGURE 2.4 – Les noms des changements d'état

Exercice 2.2

1. Lequel(s) des énoncés suivants décrit ce qui se passe lorsque des particules d'eau gèlent ?
 - a. Elles gagnent de l'énergie et de l'espace pour se déplacer.
 - b. Elles gagnent de l'énergie et se décomposent en atomes d'hydrogène et d'oxygène.
 - c. Elles perdent de l'énergie et s'échappent dans l'atmosphère.
 - d. Elles perdent de l'énergie et de l'espace pour se déplacer.
2. Lequel(s) des énoncés suivants décrit le mieux le comportement des particules dans un gaz ?
 - a. Éloignées et se déplaçant lentement.
 - b. Rapprochées et immobiles.
 - c. Rapprochées et en vibration.
 - d. Très éloignées et se déplaçant très rapidement.
3. Lequel(s) des énoncés suivants est vrai pour gaz qui condense ?
 - a. Le gaz libère de l'énergie thermique.
 - b. La température du gaz augmente.
 - c. Les particules de gaz perdent de leur liberté de mouvement.
 - d. Les particules de gaz diminuent en taille.
4. Lequel(s) des énoncés suivants est vrai pour un liquide passant à l'état gazeux ?
 - a. La température du liquide reste constante.
 - b. Les particules de liquide gagnent en liberté de mouvement.
 - c. Les particules de liquide augmentent en taille.
 - d. Le liquide libère de l'énergie thermique.
5. Lequel(s) des énoncés suivants est vrai pour un liquide passant à l'état solide ?
 - a. Le liquide libère de l'énergie thermique.
 - b. Les particules de liquide diminuent en taille.
 - c. La température reste constante.
 - d. Les particules de liquide augmentent leur liberté de mouvement.

Exercice 2.3

Un coton imbibé d'éther mis en contact sur la peau provoque une sensation de froid. On sait, par ailleurs, que l'éther passe facilement de l'état liquide à l'état gazeux.

1. Quel nom donne-t-on à ce changement d'état ?
2. Quelle conclusion (scientifique) peut-on mettre en relation avec la sensation de froid mentionné ?

2.5 Les courbes de changement d'état

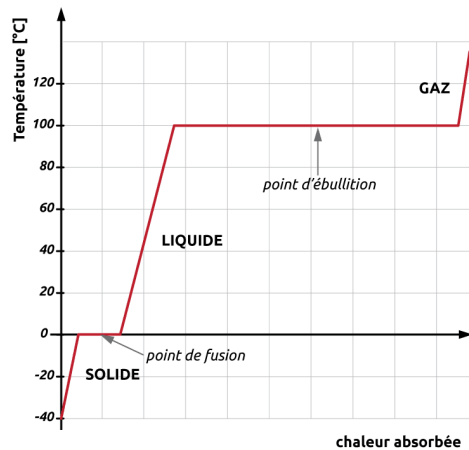


FIGURE 2.5 – Courbe de chauffage de l'eau

Imaginons que l'on chauffe un bloc de glace en partant d'une température de -40°C . On place un thermomètre dans notre expérimentation et on note la température.

- En chauffant, on apporte de l'énergie thermique au système. La glace se réchauffe et sa température augmente.
- Une fois que la glace atteint 0°C , **la température cesse d'augmenter** et la glace commence à fondre pour former de l'eau liquide.
- En continuant de chauffer, plus de glace se transforme en eau, mais la température reste la même.
- Une fois que la glace a complètement fondu, la chaleur apportée chauffe l'eau liquide. La température recommence à augmenter.
- Une fois que l'eau liquide atteint 100°C , **la température cesse d'augmenter** et l'eau commence à vaporiser pour former de la vapeur d'eau.
- En continuant de chauffer, plus d'eau liquide se transforme en vapeur d'eau, mais la température reste la même.
- Une fois que l'eau s'est complètement vaporisée, la chaleur apportée chauffe la vapeur d'eau. La température recommence à augmenter.

Un changement de température et un changement d'état ne se produisent pas en même temps. Quand une substance absorbe ou libère de l'énergie, soit c'est la température qui change, soit c'est son état. En d'autres termes, **la température d'une substance ne change pas au cours d'un changement d'état.**

En effectuant la même expérience, mais en partant de vapeur d'eau chaude et en diminuant la température, la courbe serait inversée et aurait la même allure.

Exercice 2.4

On chauffe régulièrement un échantillon d'une substance pure, initialement solide, et on relève sa température au cours du temps :

- Temps (en min) : 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
- Température (en °C) : -20, 10, 40, 40, 40, 70, 100, 100, 100, 100, 120

1. Quelle est la température de fusion de cette substance ? Sa température d'ébullition ?
2. Entre quels instants la substance est-elle entièrement à l'état liquide ?
3. Que représentent les paliers ? Pourquoi la température reste-t-elle constante pendant un changement d'état ?
4. Quel est l'état physique de cette substance à 25 °C (sous pression atmosphérique) ?

2.6 Les diagrammes de phases

Nous avons vu qu'il est possible de liquéfier un gaz à pression ambiante en le refroidissant. Pourtant, cela ne suffit pas toujours. Par exemple, on sait qu'à pression atmosphérique, le dioxyde de carbone CO_2 passe directement de la phase gazeuse à la phase solide (sublimation inverse). Ainsi, pour obtenir du CO_2 liquide, il est nécessaire d'augmenter la pression.

Ce genre d'informations est résumé sur un **diagramme de phases** qui donne les conditions (pression et température) d'existence des différentes phases d'une substance donnée.

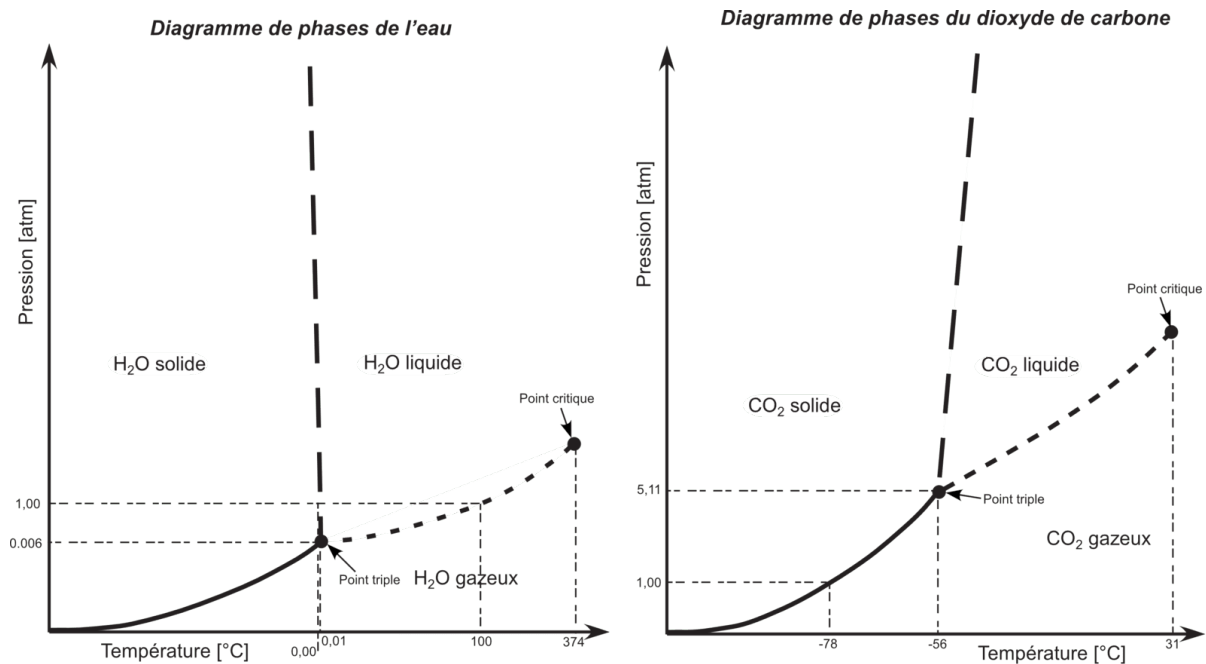


FIGURE 2.6 – Diagramme de phases de l'eau et du CO_2 (Les échelles ne sont pas régulières)

Exercice 2.5

1. Quelle est la pression minimale pour que le CO_2 liquide puisse exister ?
2. Quelle doit alors être la température ?
3. Que représente le point triple ?
4. Que se passe-t-il si on prend de l'eau à 0.005 atm et -200°C et qu'on augmente la température jusqu'à 300°C ?
5. Même question pour le CO_2 .

2.7 L'état liquide

Au niveau submicroscopique, les particules qui forment les liquides suivent des mouvements aléatoires constants. Elles peuvent être ordonnées sur de courtes portions, mais cela ne dure pas très longtemps.

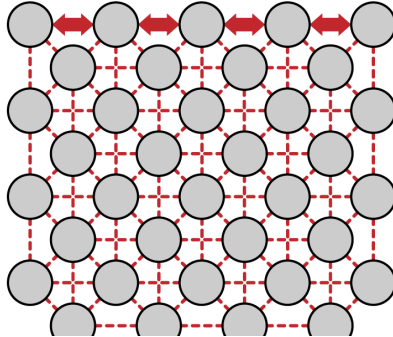


FIGURE 2.7 – Tension superficielle

Les forces intermoléculaires ont des effets différents sur une particule à la surface que sur une particule dans le corps du liquide.

- Une particule à l'intérieur du liquide est attirée par d'autres particules dans toutes les directions.
- Une particule en surface n'est attirée dans le corps du liquide que par les côtés et en dessous, mais pas au-dessus.

Cette attraction inégale fait que le liquide a un volume propre et ne se disperse pas. Ce phénomène est appelé **tension superficielle**.

La **viscosité** est la résistance à l'écoulement d'un liquide. Elle dépend des forces intermoléculaires et de la température. Les liquides ayant des forces intermoléculaires fortes ont tendance à avoir une viscosité élevée.

La **capillarité** est la tendance qu'a un liquide à monter le long d'un tube étroit. Elle est causée par la compétition entre les forces intermoléculaires dans le liquide et les forces d'attraction entre le liquide et la paroi du tube.

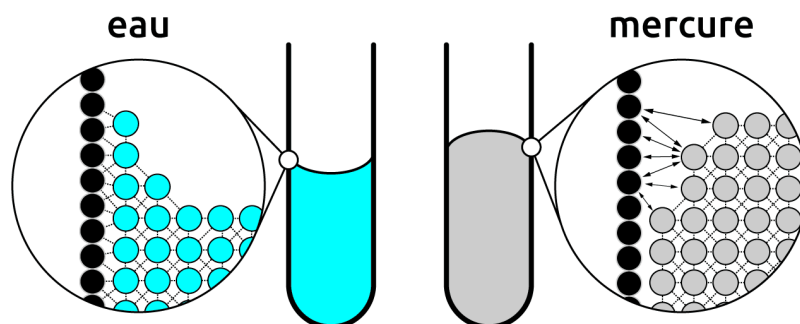


FIGURE 2.8 – La capillarité

Exercice 2.6

1. Associez chaque terme à sa définition : **tension superficielle, viscosité, capillarité.**
 - a. Résistance d'un liquide à l'écoulement.
 - b. Tendance d'un liquide à monter le long d'un tube étroit.
 - c. Comportement de la surface d'un liquide, qui se resserre comme une membrane, dû à l'attraction inégale subie par les particules de surface.

2. Le miel est beaucoup plus visqueux que l'eau. Que peut-on en déduire sur l'intensité de ses forces intermoléculaires ?

3. Un insecte (le gerris) se déplace à la surface d'un étang sans s'enfoncer. Quel phénomène l'explique ?

4. Que devient la viscosité d'une huile lorsqu'on la chauffe ? Expliquez à l'aide de l'énergie thermique.

2.8 L'état solide

Au niveau submicroscopique, les solides peuvent être de deux types - amorphe ou cristallin.

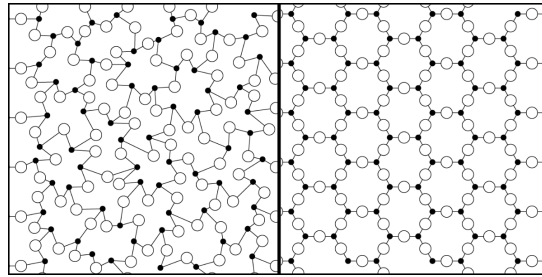


FIGURE 2.9 – Solide amorphe (Verre) - Solide cristallin (Quartz)

2.8.1 Les solides amorphes

Les particules formant les solides amorphes ne sont pas ordonnées sur de grandes portions de l'espace. Leur structure est irrégulière et ressemble plus à la structure d'un liquide qui serait figé.

Les solides amorphes n'ont pas un point de fusion distinct. Ils deviennent simplement plus souple lorsque la température augmente. Le verre, le caoutchouc ou le beurre sont des exemples de solides amorphes.

2.8.2 Les solides cristallins

Les particules formant les solides cristallins sont assemblées les unes par rapport aux autres de façon régulière sur de vastes portions de l'espace. Cette structure tridimensionnelle est appelée **réseau cristallin**.

Une **maille** est un volume de cristal, qui, lorsqu'il est répété dans les trois dimensions de l'espace, permet d'obtenir le cristal tout entier.

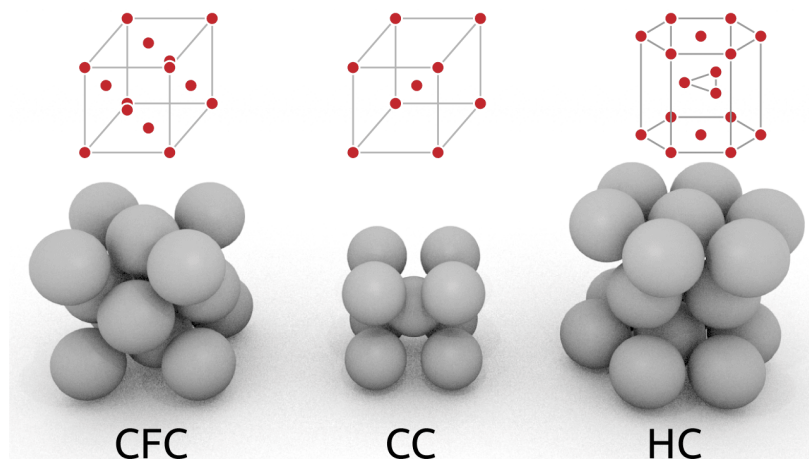


FIGURE 2.10 – 3 mailles de réseaux cristallins classiques (CFC : cubique à face centrées, CC : cubique centré, HC : hexagonal compact)

2.8.3 Allotropes

L'**allotropie** est la propriété qu'ont certains corps à former des cristaux de différentes formes, appelés **allotropes** de cette substance. Par exemple, le diamant, le graphite et les fullerènes sont des formes allotropiques du carbone : formés du même élément mais dont la structure cristalline est différente.

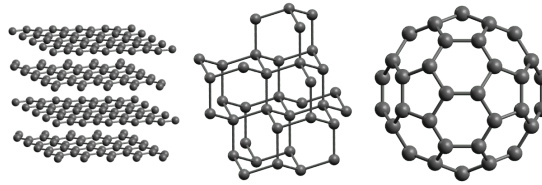


FIGURE 2.11 – Trois formes allotropiques du carbone (graphite, diamant, fullerène)

Exercice 2.7

1. Donnez deux différences entre un solide **amorphe** et un solide **cristallin**.
2. Pourquoi un solide amorphe, comme le verre, n'a-t-il pas de point de fusion net ?
3. Qu'appelle-t-on une **maille** dans un solide cristallin ?
4. Le diamant et le graphite sont tous deux uniquement constitués de carbone, mais leurs propriétés sont très différentes. Quel terme décrit cette situation ? À quoi est due cette différence de propriétés ?

2.9 Résumé

- La matière existe sous trois états : solide, liquide et gaz.
- Les propriétés macroscopiques d'un état s'expliquent au niveau submicroscopique par la disposition et le mouvement des particules.
- Les trois états résultent de l'équilibre entre les forces intermoléculaires et l'énergie thermique qui les sépare. L'énergie thermique est proportionnelle à la température.
- Il existe six changements d'état : fusion, solidification, vaporisation, condensation, sublimation et sublimation inverse. Ce sont des transformations physiques qui absorbent ou libèrent de la chaleur.
- Pendant un changement d'état, la température reste constante : elle se traduit par un palier sur la courbe de changement d'état.
- Le point de fusion et le point d'ébullition dépendent de la pression et sont abaissés par la présence d'impuretés.
- Le diagramme de phases donne l'état d'une substance selon la température et la pression ; le point triple est l'unique condition où les trois états coexistent. Au-delà du point critique la distinction liquide/gaz disparaît.
- À l'état liquide, les forces intermoléculaires expliquent la tension superficielle, la viscosité et la capillarité.
- Les solides sont amorphes ou cristallins ; une même substance peut exister sous plusieurs formes cristallines, ses allotropes.

2.10 Exercices supplémentaires

Exercice 2.8

1. Pourquoi en montagne le point d'ébullition de l'eau diminue-t-il par rapport à celui observé au niveau de la mer ?

2. Expliquez ce que sont les bulles qui apparaissent lorsque l'eau bout.

3. Qu'est-ce que la condensation ? Citez un exemple de la vie pratique où vous pouvez observer de la condensation.

4. Pourquoi met-on du sel sur les routes en hiver ?

Exercice 2.9

Complétez le tableau suivant en décrivant le changement d'état. Le tableau a été partiellement complété pour vous aider.

	Changement d'état	libère ou absorbe de la chaleur
condensation		libère
sublimation		
vaporisation	liquide $\rightarrow$ gaz	
fusion		absorbe
solidification		
sublimation inverse		

Exercice 2.10

Connaissant les points de fusion et d'ébullition des substances suivantes, donnez l'état physique de la substance à température ambiante (25° C).

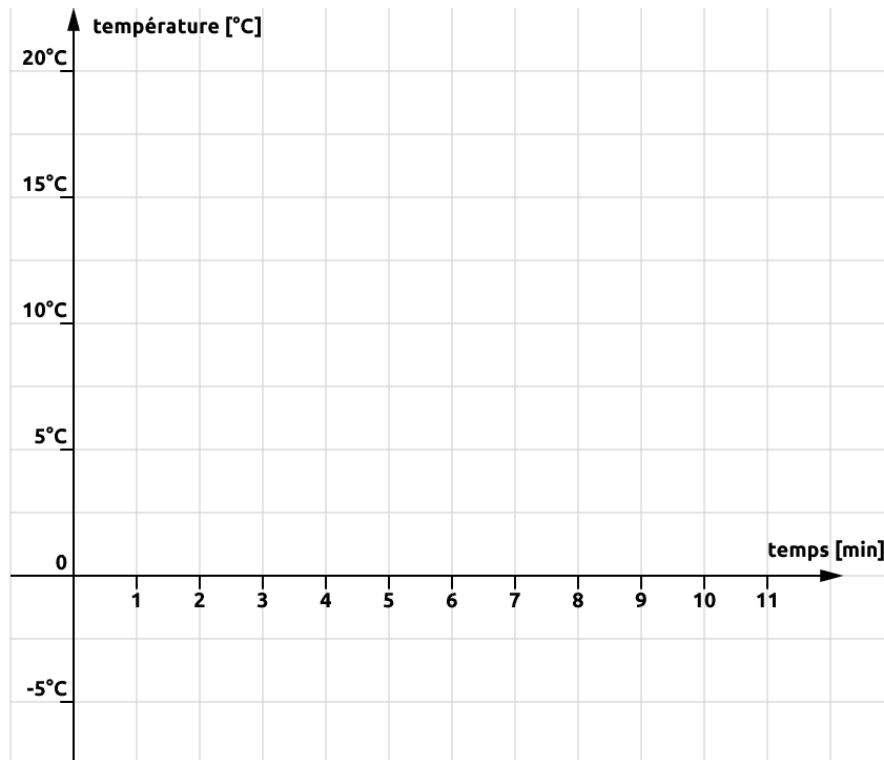
substance	point de fusion	point d'ébullition	état physique à 25° C
eau	0° C	100° C	
méthane	-182° C	-162° C	
fer	1535° C	2750° C	
mercure	-39° C	357° C	
oxygène	-218° C	-183° C	
or	1063° C	2856° C	

Exercice 2.11

On refroidit un liquide, tout en mesurant régulièrement sa température. Voici les résultats obtenu :

- Temps (en min) : 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
- Température (en °C) : 20, 15, 10, 5, 5, 5, 5, 5, 0, -5

1. Tracez le graphique représentant l'évolution de la température du liquide en fonction du temps lors de son refroidissement.



2. Quel changement d'état à lieu ici ?
3. Délimitez, sur le graphique, le début et la fin du changement d'état et indiquez les états physiques observés.
4. Ce liquide est-il de l'eau ? (Justifiez)
5. En vous aidant des informations ci-dessous, déterminez quelle est la substance refroidie.
Température de solidification
 - Acide lactique : 17° C
 - Anéthole : 20° C
 - Cyclohexane : 5° C
6. Quelle est la température de fusion du cyclohexane ? Justifiez.

Exercice 2.13

Les données ci-dessous donnent la température d'ébullition (sous 1 atm) de quatre substances moléculaires :

- eau : 100 °C
- éthanol : 78 °C
- diéthyléther : 35 °C
- butane : -1 °C

1. Classez ces substances de la force intermoléculaire la plus forte à la plus faible. Quel critère utilisez-vous ?
2. À 25 °C sous 1 atm, quelle(s) substance(s) est/sont à l'état gazeux ?
3. Parmi les substances liquides à 25 °C, laquelle s'évapore le plus facilement ? Reliez votre réponse à l'énergie thermique nécessaire pour vaincre les forces intermoléculaires.
4. Laquelle de ces substances possède probablement la plus grande viscosité ? Justifiez.

Exercice 2.14

Les changements d'état et l'influence de la pression interviennent dans de nombreuses situations de la vie courante.

1. Expliquez, à l'aide de la notion de pression, pourquoi les aliments cuisent plus rapidement dans un autocuiseur (cocotte-minute) qu'à l'air libre.
2. En haute montagne (vers 4000 m), l'eau bout à environ 85 °C. Un œuf y cuit-il plus vite ou moins vite qu'au niveau de la mer ? Justifiez.
3. La « glace carbonique » (dioxyde de carbone solide) ne laisse aucune trace liquide lorsqu'elle se réchauffe à l'air libre : elle « fume » et disparaît. Nommez ce changement d'état et expliquez-le à l'aide du diagramme de phases du CO₂ (point triple à 5.1 atm).
4. Comment pourrait-on, en laboratoire, obtenir du CO₂ liquide ?

2.11 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 2.1

1. ... entre les **forces intermoléculaires** et l'**énergie thermique**.
2. a. **solide** (les forces l'emportent, les particules restent liées et ordonnées);
b. **gaz** (l'énergie thermique l'emporte, les particules se séparent);
c. **liquide** (équilibre entre les deux effets).
3. a. **Faux** : l'énergie thermique tend à *séparer* les particules; ce sont les forces intermoléculaires qui les rapprochent.
b. **Vrai**.
c. **Vrai**.

Solution de l'exercice 2.2

1. Lequel(s) des énoncés suivants décrit ce qui se passe lorsque des particules d'eau gèlent ?
d. **Elles perdent de l'énergie et de l'espace pour se déplacer.**
2. Lequel(s) des énoncés suivants décrit le mieux le comportement des particules dans un gaz ?
d. **Très éloignés et se déplaçant très rapidement.**
3. Lequel(s) des énoncés suivants est vrai pour gaz qui condense ?
a. **Le gaz libère de l'énergie thermique.**
b. **Les particules de gaz perdent de leur liberté de mouvement.**
4. Lequel(s) des énoncés suivants est vrai pour un liquide passant à l'état gazeux ?
a. **La température du liquide reste constante.**
b. **Les particules de liquide gagnent en liberté de mouvement.**
5. Lequel(s) des énoncés suivants est vrai pour un liquide passant à l'état solide ?
a. **Le liquide libère de l'énergie thermique.**
b. **La température reste constante.**

Solution de l'exercice 2.3

1. Quel nom donne-t-on à ce changement d'état ? **La vaporisation**
2. Quelle conclusion (scientifique) peut-on mettre en relation avec la sensation de froid mentionné ? **L'éther absorbe la chaleur du corps pour vaporiser, d'où la sensation de froid.**

Solution de l'exercice 2.4

1. Le premier palier a lieu à **40 °C** : c'est la température de **fusion**. Le second palier a lieu à **100 °C** : c'est la température d'**ébullition**.
2. La fusion se termine à $t = 4$ min et l'ébullition débute à $t = 6$ min. La substance est **entièrement liquide entre 4 et 6 minutes** (température qui remonte de 40 °C à 100 °C).

3. Les paliers correspondent aux **changements d'état** (fusion puis vaporisation). Pendant un changement d'état, l'énergie thermique apportée sert à réorganiser les particules (vaincre les forces intermoléculaires) et non à augmenter leur agitation : la **température reste donc constante**.
4. À 25 °C, la température est inférieure au point de fusion (40 °C) : la substance est **solide**.

Solution de l'exercice 2.5

1. 5.11 atm
2. -56° C
3. Les conditions dans lesquelles trois phases différentes peuvent coexister.
4. L'eau ne sera jamais liquide.
5. Le CO₂ ne sera jamais liquide.

Solution de l'exercice 2.6

1. a. **viscosité** ;
b. **capillarité** ;
c. **tension superficielle**.
2. Une forte viscosité indique des **forces intermoléculaires fortes** : les particules sont fortement attirées entre elles et s'écoulent difficilement.
3. La **tension superficielle** : la surface de l'eau se comporte comme une membrane élastique capable de supporter le poids de l'insecte.
4. En chauffant, l'**énergie thermique augmente** : les particules se déplacent plus vite et se libèrent en partie des forces intermoléculaires. La **viscosité diminue** (l'huile chaude coule plus facilement).

Solution de l'exercice 2.7

1. Deux différences (au choix) :
 - un solide **cristallin** possède une structure **ordonnée et régulière** (réseau cristallin) sur de grandes distances, alors qu'un solide **amorphe** a une structure **irrégulière** (semblable à un liquide figé) ;
 - un solide cristallin a un **point de fusion net**, un solide amorphe **ramollit progressivement** sans point de fusion précis.
2. Ses particules ne sont pas ordonnées de façon régulière : les forces intermoléculaires à vaincre ne sont pas toutes identiques. Le solide se **ramollit progressivement** au lieu de fondre à une température unique.
3. La **maille** est le plus petit volume du cristal qui, répété dans les trois directions de l'espace, reconstitue l'ensemble du réseau cristallin.
4. C'est l'**allotropie** : le diamant et le graphite sont des **formes allotropiques** du carbone. La différence provient de leur **structure cristalline** (arrangement des atomes de carbone), différente d'un allotrope à l'autre.

Solution de l'exercice 2.8

1. En montagne la pression atmosphérique est plus basse ce qui abaisse le point d'ébullition de l'eau.
2. Les bulles, visibles à l'intérieur du liquide, sont des bulles de vapeur d'eau.
3. Passage de l'eau de l'état gazeux à l'état liquide. Rosée du matin, buée sur les vitres, gouttelettes d'eau sur une boisson sortie du réfrigérateur, ...
4. Les impuretés abaissent le point de fusion d'une substance. Le sel abaisse le point de fusion de l'eau, ainsi elle gèlera à une température inférieure à 0° C.

Solution de l'exercice 2.9

condensation / gaz $\rightarrow$ liquide / libère

sublimation / solide $\rightarrow$ gaz / absorbe

vaporisation / liquide $\rightarrow$ gaz / absorbe

fusion / solide $\rightarrow$ liquide / absorbe

solidification / liquide $\rightarrow$ solide / libère

sublimation inverse / gaz $\rightarrow$ solide / libère

Solution de l'exercice 2.10

eau : liquide

méthane : gaz

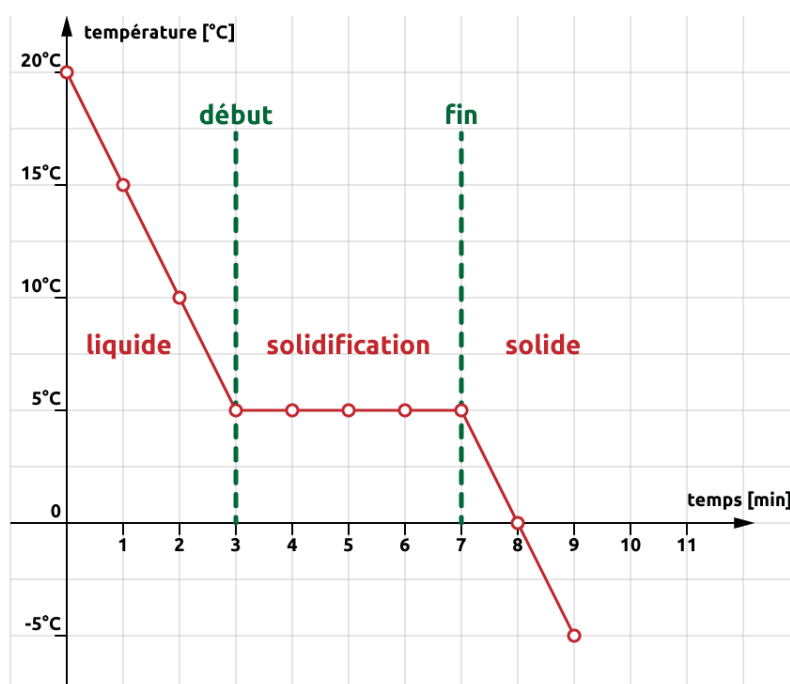
fer : solide

mercure : liquide

oxygène : gaz

or : solide

Solution de l'exercice 2.11



2. La solidification
3. Non, car l'eau solidifie à 0° C.
4. Le cyclohexane, température de solidification = 5° C.
5. 5° C, température de fusion = température de solidification.

Solution de l'exercice 2.12

1. Sous 1 atm, la fusion a lieu à 5 °C et l'ébullition à 85 °C. À 25 °C, on est **entre les deux** : X est **liquide**.
2. Le point triple se situe à 0.40 atm. En dessous de cette pression, la phase liquide **n'existe pas** : X passe directement du solide au gaz (sublimation). À 0.20 atm (< 0.40 atm), il est donc **impossible d'obtenir X liquide**, quelle que soit la température.
3. À 1 atm, en chauffant de -50 °C à 150 °C :
 - de -50 °C à 5 °C : X est **solide** (sa température augmente) ;
 - à 5 °C : **fusion** (solide → liquide) ;
 - de 5 °C à 85 °C : X est **liquide** ;
 - à 85 °C : **vaporisation** (liquide → gaz) ;
 - de 85 °C à 150 °C : X est **gazeux**.
4. Au-delà de 130 °C et 55 atm, on dépasse le **point critique** : X devient un **fluide supercritique** ; la distinction entre liquide et gaz disparaît (on ne peut plus liquéfier X par simple compression).

Solution de l'exercice 2.13

1. Plus les forces intermoléculaires sont fortes, plus il faut d'énergie thermique pour séparer les particules, donc plus la **température d'ébullition est élevée**. On classe donc par température d'ébullition décroissante :

eau > éthanol > diéthyléther > butane

2. Est à l'état gazeux à 25 °C toute substance dont la température d'ébullition est inférieure à 25 °C : seul le **butane** (−1 °C). Les trois autres sont liquides.
3. Parmi les liquides, le **diéthyléther** (35 °C) a la température d'ébullition la plus basse : ses forces intermoléculaires sont les plus faibles des trois, il faut donc **moins d'énergie thermique** pour le vaporiser. C'est celui qui **s'évapore le plus facilement**.
4. L'**eau** : elle possède les forces intermoléculaires les plus fortes (température d'ébullition la plus élevée), ce qui correspond généralement à la **viscosité la plus grande** parmi ces substances.

Solution de l'exercice 2.14

1. Dans un autocuiseur fermé, la vapeur d'eau est emprisonnée : la **pression augmente** au-dessus du liquide. Or, plus la pression est élevée, plus la **température d'ébullition de l'eau est élevée** (elle dépasse 100 °C). L'eau cuit donc les aliments à une température supérieure, ce qui **accélère la cuisson**.
2. En altitude, la **pression atmosphérique est plus faible**, donc l'eau bout à une **température plus basse** (≈ 85 °C). Les aliments cuisent dans une eau moins chaude : l'œuf cuit **moins vite** (il faut plus de temps).
3. C'est la **sublimation** (solide $\rightarrow$ gaz). Le point triple du CO_2 se situe à 5.1 atm, donc **au-dessus** de la pression atmosphérique (1 atm). À pression atmosphérique, la phase liquide n'existe pas : en se réchauffant, le CO_2 solide passe **directement à l'état gazeux**, sans étape liquide.
4. Il faut se placer **au-dessus du point triple**, c'est-à-dire **augmenter la pression** au-delà de 5.1 atm (à une température appropriée). Sous pression suffisante, le CO_2 peut alors exister à l'état liquide.

Chapitre 3

Mélanges et corps purs

- Identifier les corps simples et composés.
- Identifier les mélanges homogènes et hétérogènes.
- Savoir choisir la méthode de séparation adaptée à un mélange.

La première question que se pose un chimiste à propos d'un échantillon de matière inconnu est de savoir s'il s'agit d'une substance pure ou d'un mélange. Chaque échantillon de matière est l'un ou l'autre.

Lorsque nous parlons d'une substance pure, nous parlons de quelque chose qui ne contient qu'un seul type de matière. Il peut s'agir d'un seul élément ou d'un seul composé, mais chaque échantillon de cette substance que vous examinez doit contenir exactement la "même chose" et avoir les mêmes propriétés. Si nous prenons deux ou plusieurs substances pures et que nous les mélangeons, nous parlerons naturellement d'un mélange.

Selon la nature des particules qui la compose, la matière peut être classée en trois types : les **corps purs simples**, les **corps purs composés** et les **mélanges**.

3.1 Corps pur simple

Corps pur simple

Un corps pur simple est constitué d'atomes d'un seul élément.

Un corps pur simple est le type le plus simple de composition de la matière. Il s'agit d'un **assemblage d'atomes d'un seul élément** avec des propriétés physiques et chimiques uniques.

Chaque élément a un nom comme le silicium, l'oxygène ou le cuivre. Un morceau de silicium ne contient que des atomes de silicium et un morceau de cuivre ne contient que des atomes de cuivre. Les **propriétés macroscopiques** d'un morceau de silicium, comme la couleur ou la densité, sont différentes de celles d'un morceau de cuivre, car les **propriétés submicroscopiques** des atomes de silicium sont différentes de celles des atomes de cuivre.

3.2 Corps pur composé

Corps pur composé

Un corps pur composé est constitué de deux ou plusieurs éléments différents qui sont liés ensemble chimiquement.

Les particules qui forment un corps pur composé sont des atomes qui sont liés ensemble suite à une réaction chimique. Ces atomes ne sont pas simplement mélangés ensemble.

Par exemple, l'eau (H_2O) est un corps pur composé constitué de deux éléments, l'hydrogène et l'oxygène. Ces éléments sont combinés d'une manière très spécifique, deux atomes d'hydrogène pour un atome d'oxygène (d'où H_2O). Plusieurs composés contiennent de l'hydrogène et de l'oxygène, mais un seul a ce rapport spécifique de 2 pour 1, c'est l'eau.

Un corps pur composé a des propriétés physiques et chimiques différentes de celles des éléments qui le composent.

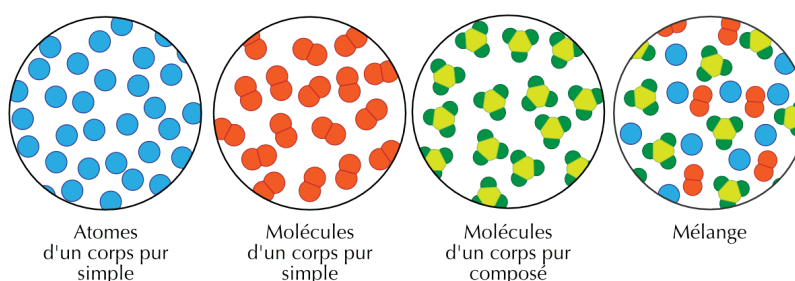


FIGURE 3.1 – Corps purs et corps composés

Exercice 3.1

Pour chacune des substances suivantes, indiquez s'il s'agit d'un corps pur simple ou d'un corps pur composé.

1. le dioxygène O_2
2. l'eau H_2O
3. le fer Fe
4. le dioxyde de carbone CO_2
5. l'ozone O_3
6. le chlorure de sodium NaCl
7. le diazote N_2
8. l'ammoniac NH_3
9. le soufre S_8

3.3 Les mélanges

Mélange

Ensemble résultant de l'union de substances différentes sans transformation chimique

Un mélange est constitué de deux ou plusieurs substances (corps pur simples ou composés) qui sont physiquement mêlées, mais non liées chimiquement.

Les mélanges peuvent être **homogène** ou **hétérogène**. Ces deux termes sont introduits pour qualifier ce qui peut être différencié à l'oeil.

3.3.1 Les mélanges hétérogènes

Mélange hétérogène

Un mélange est hétérogène si on peut distinguer ses différents constituants à l'oeil nu.

La composition des mélanges hétérogènes varie d'un endroit à l'autre de la matière. Par exemple, si l'on met du sucre dans un bocal, que l'on ajoute du sable et que l'on agite le bocal, le mélange n'aura pas la même composition quelque soit l'endroit du bocal.

3.3.2 Les mélanges homogènes

Mélange homogène

Un mélange est homogène si on ne peut pas distinguer ses différents constituants à l'oeil nu.

Les mélanges homogènes ont une composition uniforme. Chaque partie d'un mélange a la même composition que n'importe quelle autre partie du même mélange. Si l'on dissout du sucre dans l'eau en mélangeant bien, le mélange sera le même, quelque soit l'endroit que l'on goûtera.

- L'air est un mélange homogène composé de plusieurs gaz, principalement l'azote et l'oxygène.
- L'eau de mer est un mélange homogène composé principalement d'eau et de chlorure de sodium (sel).
- L'essence est un mélange homogène composé d'une dizaine de substances.

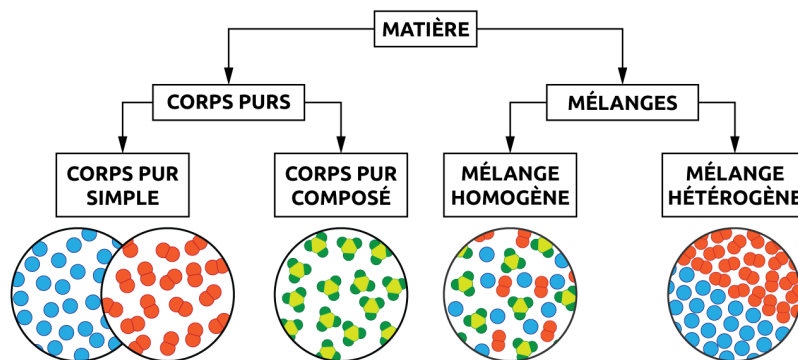


FIGURE 3.2 – Résumé de la classification de la matière

Exercice 3.2

Indiquez si les échantillons suivants sont des mélanges homogènes ou hétérogènes.

1. Un morceau de marbre
2. Un velouté de légumes
3. Du ciment
4. Un cheeseburger
5. Une infusion de thé

Exercice 3.3

Indiquez si les échantillons suivants sont des corps purs, des mélanges homogènes ou des mélanges hétérogènes.

1. L'eau distillée
2. L'essence
3. Le sable
4. Le vin
5. L'air

3.3.3 Les dispersions

Les dispersions sont des mélanges homogènes dans lequel les particules en suspension sont si petites que le mélange semble parfaitement homogène à l'oeil nu. Cependant, à l'aide d'instruments d'observation, on pourra distinguer les différentes substances qui constituent les dispersions.

Les mélanges homogènes pourront à leur tour être classés en solutions, en colloïdes ou en suspensions, en fonction de la taille de leurs particules. Chaque particule peut être une macromolécule unique ou un agrégat de nombreux atomes, ions ou molécules.

- **Les solutions** (0.1 à 2 nm) La dissolution d'une substance dans une autre forme une solution. Un mélange homogène dans lequel les particules sont individuellement réparties de manière uniforme dans la substance dispersante.
- **Les colloïdes** (2 à 500 nm) La substance dispersée est répartie dans la substance dispersante. Les particules sont plus grandes que des molécules simples mais trop petites pour se déposer.
- **Les suspensions** (500 à 1000 nm) Les particules sont d'abord en suspension mais se déposent progressivement par décantation.

Une phase représente chaque partie homogène dont est constitué une dispersion. Dans une dispersion une phase peut être dispersante et l'autre dispersée. Les dispersions sont communément classées selon l'état physique des substances dispersée et dispersante.

phase dispersée	phase dispersante	suspensions et colloïdes
gaz	gaz	mélange toujours homogène (solution)
liquide	gaz	brouillard, laque pour cheveux
solide	gaz	fumée, nuage, poussière
gaz	liquide	crème fouettée, soda, mousse à raser
liquide	liquide	lait, mayonnaise, crème solaire
solide	liquide	peinture, sang, boue
gaz	solide	polystyrène, pierre ponce
liquide	solide	agar-agar, gelatine
solide	solide	roches naturelles, plâtre, ciment, béton

3.4 Méthodes de séparation

Les constituants d'un mélange ont des **propriétés physiques** différentes. On peut exploiter ces différences pour séparer les différents constituants.

Les techniques décrites ne dépendent que des propriétés physiques des constituants. Il n'y a pas de transformation chimiques qui se produit.

3.4.1 L'attraction magnétique

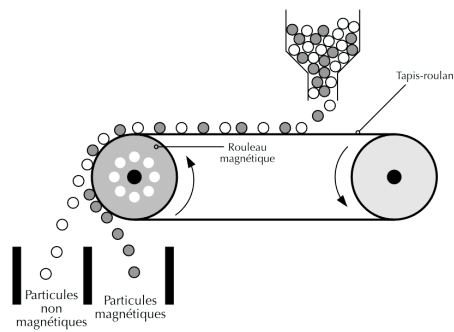


FIGURE 3.3 – Séparation par attraction magnétique

L'**attraction magnétique**, ou **aimantation**, utilise les différences de **propriétés magnétiques**. Elle permet de séparer un mélange de substances magnétiques et non-magnétiques.

Un mélange de limaille de fer et de poudre de soufre peut être séparé en utilisant un aimant. Cette technique est utilisée dans les déchetteries pour séparer les matériaux magnétiques des matériaux non-magnétiques.

3.4.2 La filtration

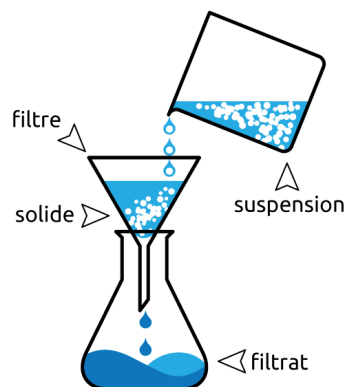


FIGURE 3.4 – Filtration par gravité

La filtration est basée sur la **différence de taille des particules**. Elle est souvent utilisée pour séparer un solide d'un liquide. Le liquide s'écoule à travers les petits trous dans le filtre alors que le solide est retenu.

Dans la filtration sous vide, on diminue la pression au-dessous du filtre ce qui accélère l'écoulement du liquide.

3.4.3 La vaporisation

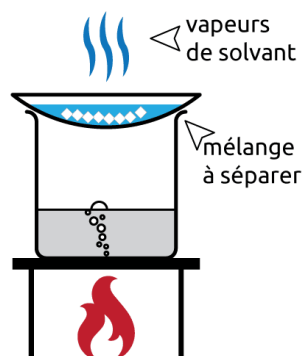


FIGURE 3.5 – Vaporisation

La vaporisation est basée sur les **différences de points d'ébullition**. Cette technique est utilisée pour séparer des solides dissous dans un solvant.

Lorsque le mélange contenant les matières solides dissoutes est chauffé, le solvant (liquide) vaporise progressivement et le soluté (solide) solidifie dans le récipient.

Le terme **évaporation** est utilisé lorsque l'eau est le liquide qui vaporise.

3.4.4 La dissolution sélective

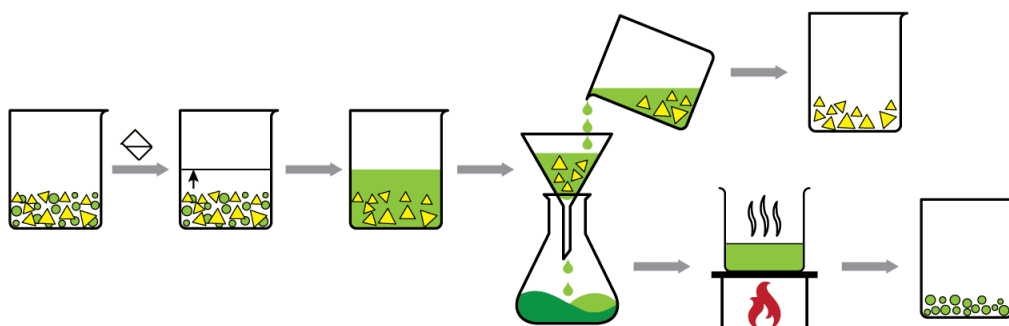


FIGURE 3.6 – Dissolution sélective

La dissolution sélective est basée sur les **différences de solubilité**.

Cette technique permet de séparer deux solides en ajoutant un solvant dans lequel un seul solide se dissout. Ensuite, il faut filtrer le mélange et vaporiser le solvant afin de récupérer les deux solides.

3.4.5 La sublimation

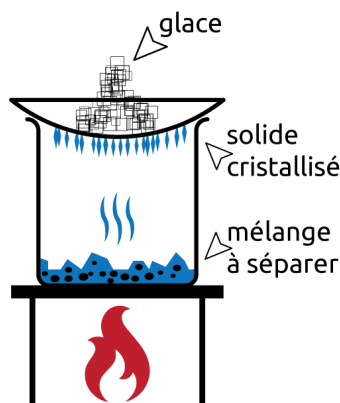


FIGURE 3.7 – Sublimation

La sublimation est une technique de séparation dans laquelle une substance dans un mélange est directement transformée à l'état gazeux sans passer par l'état liquide. Par chauffage, la matière solide sublime et se solidifie à nouveau lorsque les vapeurs entrent en contact avec une surface froide.

Certains composés solides, tels que l'iode, le camphre, le naphthalène, l'acétanilide, l'acide benzoïque, peuvent être purifiés par sublimation à pression normale. D'autres composés, comme par exemple la caféine, devront être sublimés par chauffage sous pression réduite.

3.4.6 La distillation

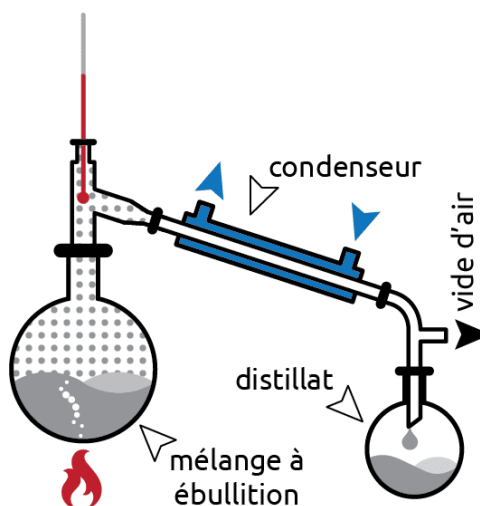


FIGURE 3.8 – Distillation simple

La distillation est la principale méthode de séparation des mélanges constitués de liquides. Elle est basée sur la **différence des températures d'ébullition** des constituants du mélange.

La solution est chauffée de sorte que le liquide ayant le point d'ébullition le plus bas se transforme en vapeur. La vapeur s'élève alors, et se dirige vers le condenseur, où elle est refroidie. La vapeur condense alors en un liquide appelé distillat.

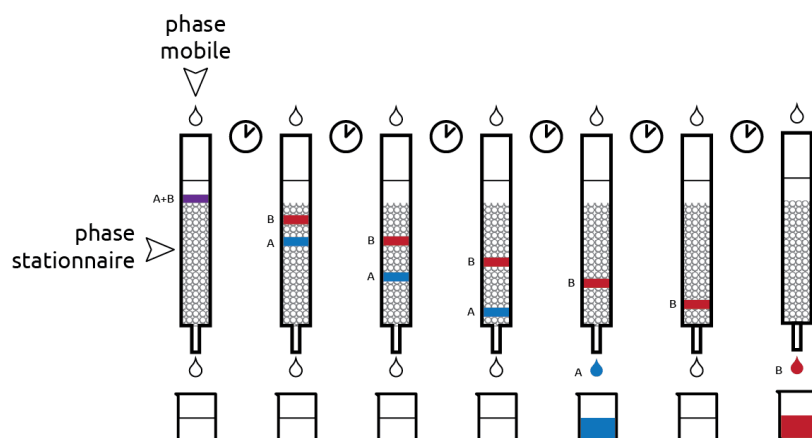


FIGURE 3.9 – Chromatographie sur colonne

3.4.7 La chromatographie

La chromatographie est basée sur le fait que les composants d'un mélange ont plus ou moins tendance à être retenus sur une surface solide.

Cette méthode se compose d'une partie statique (phase stationnaire) et d'une partie mobile (phase mobile). La phase mobile se déplace à travers la phase stationnaire. On injecte le mélange à séparer dans la phase mobile afin qu'il se déplace avec cette dernière dans la phase stationnaire. Les constituants du mélange ayant des affinités différentes avec les deux phases vont se déplacer plus ou moins vite et ainsi être séparés.

3.4.8 L'extraction

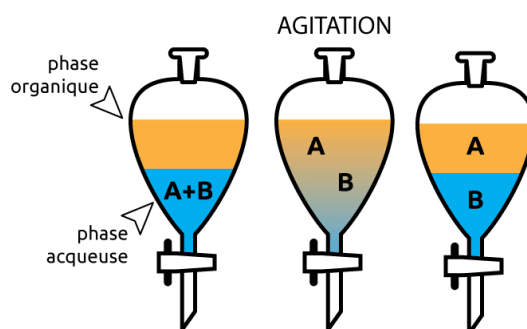


FIGURE 3.10 – Extraction

L'extraction est basée sur les **différences de solubilités**.

On utilise généralement deux solvants ayant une polarité différente, comme l'eau et un solvant organique. Les différentes substances vont migrer dans le solvant dans lequel elles ont la plus grande solubilité.

3.4.9 La sédimentation et la décantation

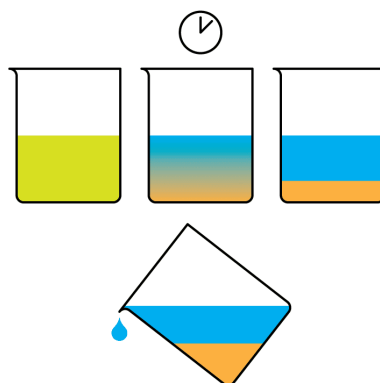


FIGURE 3.11 – Sédimentation

La **sédimentation** est un processus dans lequel on laisse couler des particules lourdes insolubles dans un liquide par gravitation. Le liquide clair obtenu est ensuite transféré dans un autre récipient, sans déranger les particules sédimentées. Ce transfert s'appelle la **décantation**.

La sédimentation et la décantation peuvent également être utilisées pour séparer un mélange de liquides lorsqu'ils ne sont pas miscibles.

La **centrifugation** utilise la force centrifuge pour accélérer la sédimentation. Les composants plus denses migrent loin de l'axe de la centrifugeuse, tandis que les composants moins denses du mélange migrent vers l'axe.

3.4.10 Résumé des méthodes de séparation

mélange à séparer	méthode de séparation	Propriété utilisée
solide/solide	attraction magnétique	un composant est magnétique
solide/solide	dissolution sélective	un composant est soluble
solide/solide	sublimation	un composant sublime
solide/solide	chromatographie	affinité avec la phase stationnaire
solide/solide	extraction	solubilité dans un des solvants
solide/liquide	filtration	taille des particules
solide/liquide	vaporisation	température d'ébullition / volatilité
solide/liquide	sédimentation/décantation	masse volumique / taille des particules
liquide/liquide	distillation	température d'ébullition
liquide/liquide	chromatographie	affinité avec la phase stationnaire
liquide/liquide	extraction	solubilité dans un des solvants

Exercice 3.4

Quelle méthode de séparation est employée dans chacune des procédures suivantes ?

1. Verser un mélange de pâtes cuites et d'eau bouillante dans une passoire.
2. L'élimination des impuretés colorées dans le sucre brun pour en faire du sucre raffiné.
3. La récupération du sel de table dans des bassins de faible profondeur après évaporation de l'eau de mer, sous l'action combinée du soleil et du vent.

3.5 Résumé

- Chaque échantillon de matière est soit un corps pur, soit un mélange.
- Un corps pur simple n'est constitué que d'atomes d'un seul élément, même lorsque ces atomes forment des molécules.
- Un corps pur composé résulte de l'union chimique de plusieurs éléments dans des proportions fixes.
- Un mélange réunit plusieurs corps purs sans transformation chimique.
- Un mélange est hétérogène si l'on distingue ses constituants à l'oeil nu, homogène dans le cas contraire.
- Les dispersions sont des mélanges où une phase dispersée est répartie dans une phase dispersante.
- La séparation d'un mélange exploite une différence de propriété physique entre ses constituants.
- Le choix de la méthode de séparation dépend des états des constituants et de la propriété qui les distingue.

3.6 Exercices supplémentaires

Exercice 3.5

Identifiez les types et les états de la matière à partir des diagrammes de particules suivants :



- ☐ solide
☐ liquide
☐ gaz



- ☐ solide
☐ liquide
☐ gaz



- ☐ solide
☐ liquide
☐ gaz



- ☐ corps simple
☐ corps composé
☐ mél. homogène
☐ mél. hétérogène



- ☐ solide
☐ liquide
☐ gaz



- ☐ solide
☐ liquide
☐ gaz



- ☐ corps simple
☐ corps composé
☐ mél. homogène
☐ mél. hétérogène



- ☐ corps simple
☐ corps composé
☐ mél. homogène
☐ mél. hétérogène



- ☐ solide
☐ liquide
☐ gaz



- ☐ corps simple
☐ corps composé
☐ mél. homogène
☐ mél. hétérogène

Exercice 3.6

Indiquez si chaque échantillon de matière indiqué est un corps pur, un corps composé, un mélange homogène ou un mélange hétérogène.

1. une cuillère en argent
2. un pain au chocolat
3. un glaçon
4. une poutre en bois
5. de l'encre rouge
6. du jus d'orange pressé

Exercice 3.7

Proposer une méthode de séparation par laquelle les mélanges suivants peuvent être séparés.

1. de la limaille de fer et des copeaux de bois
2. des éclats de verre et du saccharose (sucre de canne)
3. de l'eau et de l'huile d'olive
4. des paillettes d'or et de l'eau

Exercice 3.8

Le fer et le soufre sont deux corps purs simples. On mélange soigneusement de limaille de fer avec de la poudre de soufre.

1. Avant tout chauffage, proposez deux méthodes physiques différentes permettant de récupérer le fer et indiquez, pour chacune, la propriété exploitée.
2. On chauffe fortement le mélange : il se produit une réaction chimique qui forme du sulfure de fer selon $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$. Le solide obtenu est-il encore un mélange ? Justifiez et précisez sa nature.
3. Un aimant approché du sulfure de fer n'attire plus rien. Expliquez pourquoi, en comparant un mélange et un corps pur composé.

Exercice 3.9

On dispose d'un mélange solide contenant du sel de cuisine (NaCl), du sable (SiO_2), de la limaille de fer et des cristaux de diiode (I_2). Les informations utiles sont les suivantes :

- le diiode se sublime facilement par chauffage doux ;
 - le sel est soluble dans l'eau, le sable ne l'est pas ;
 - seul le fer est magnétique.
1. Proposez un protocole ordonné permettant de récupérer séparément les quatre constituants. Pour chaque étape, nommez la méthode et la propriété physique exploitée.
 2. Aucune de ces étapes ne modifie la nature des substances. De quel type de transformation s'agit-il ?
 3. Classez chacun des quatre constituants en corps pur simple ou corps pur composé.

Exercice 3.10

Pour chacun des systèmes suivants, indiquez s'il s'agit d'un corps pur, d'un mélange homogène ou d'un mélange hétérogène. Lorsqu'il s'agit d'une dispersion, précisez la phase dispersée et la phase dispersante ainsi que leur état physique.

1. le brouillard
2. l'eau gazeuse (boisson pétillante fermée)
3. la mayonnaise
4. le bronze (alliage de cuivre et d'étain)
5. l'eau distillée

Exercice 3.11

Au laboratoire, on chauffe séparément deux liquides incolores A et B et on relève leur température pendant toute la durée de l'ébullition :

- liquide A : la température reste constante à 78 °C ;
- liquide B : la température s'élève progressivement de 78 °C à 99 °C.

1. Lequel de ces deux liquides est un corps pur ? Lequel est un mélange ? Justifiez à l'aide de la notion de point d'ébullition.
2. Le liquide B est en réalité un mélange d'eau et d'éthanol. Quelle méthode de séparation permettrait d'en séparer les constituants ? Sur quelle propriété physique repose-t-elle ?
3. Le premier liquide recueilli au cours de cette séparation est-il plutôt riche en eau ou en éthanol ? Justifiez à partir des températures d'ébullition (eau : 100 °C ; éthanol : 78 °C).

3.7 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 3.1

1. corps pur simple (un seul élément : O)
2. corps pur composé (H et O)
3. corps pur simple (un seul élément : Fe)
4. corps pur composé (C et O)
5. corps pur simple (un seul élément : O)
6. corps pur composé (Na et Cl)
7. corps pur simple (un seul élément : N)
8. corps pur composé (N et H)
9. corps pur simple (un seul élément : S)

Un corps pur simple ne contient qu'un seul type d'élément, même lorsque ses atomes sont regroupés en molécules (O_2 , O_3 , N_2 , S_8).

Solution de l'exercice 3.2

1. mélange hétérogène
2. mélange homogène
3. mélange homogène
4. mélange hétérogène
5. mélange homogène

Solution de l'exercice 3.3

1. H_2O - corps pur
2. hydrocarbures - mélange homogène
3. débris de roches - mélange hétérogène
4. eau + alcool - mélange homogène
5. azote + oxygène - mélange homogène

Solution de l'exercice 3.4

1. Filtration
2. Cristallisation
3. Vaporisation / Évaporation

Solution de l'exercice 3.5

- a. gaz
- b. liquide
- c. solide
- d. mélange hétérogène
- e. gaz
- f. solide
- g. mélange hétérogène
- h. mélange homogène

- i. liquide
- j. mélange homogène

Solution de l'exercice 3.6

- 1. corps pur simple
- 2. mélange hétérogène
- 3. corps purs composé
- 4. mélange hétérogène
- 5. mélange homogène
- 6. mélange hétérogène

Solution de l'exercice 3.7

- 1. attraction magnétique
- 2. dissolution sélective ou recristallisation
- 3. sédimentation - décantation
- 4. filtration

Solution de l'exercice 3.8

- 1. Deux méthodes possibles :
 - **Attraction magnétique** : le fer est magnétique, le soufre ne l'est pas. Un aimant retire la limaille de fer.
 - **Dissolution sélective** : le soufre se dissout dans le sulfure de carbone (CS_2), pas le fer. On filtre pour récupérer le fer, puis on vaporise le solvant pour récupérer le soufre. La propriété exploitée est la différence de solubilité.
- 2. Non, ce n'est plus un mélange. Il y a eu une **transformation chimique** : les atomes de fer et de soufre se sont liés dans un rapport fixe de 1 pour 1. Le solide obtenu est un **corps pur composé** (le sulfure de fer FeS).
- 3. Dans le **mélange**, le fer et le soufre ne sont pas liés chimiquement : chaque constituant garde ses propres propriétés, dont le magnétisme du fer. Dans le **corps pur composé** FeS , les atomes de fer sont liés chimiquement au soufre ; le composé possède des propriétés nouvelles, différentes de celles du fer et du soufre, et n'est plus magnétique.

Solution de l'exercice 3.9

- 1. On procède dans l'ordre suivant :
 - 1. **Attraction magnétique** : on approche un aimant, qui retire la limaille de fer (propriété magnétique).
 - 2. **Sublimation** : on chauffe doucement le solide restant. Le diiode passe directement à l'état gazeux, puis se resolidifie sur une surface froide où on le récupère (aptitude à se sublimer).
 - 3. **Dissolution puis filtration** : on ajoute de l'eau. Le sel se dissout, le sable est retenu sur le filtre (différence de solubilité et de taille des particules). On récupère ainsi le sable.
 - 4. **Vaporisation (évaporation)** : on chauffe l'eau salée filtrée. L'eau s'évapore et le sel solidifie dans le récipient (différence de température d'ébullition).

2. Il s'agit uniquement de **transformations physiques** : la nature chimique des constituants n'est pas modifiée.
3. — fer Fe : corps pur simple ;
— diiode I₂ : corps pur simple ;
— sel NaCl : corps pur composé ;
— sable SiO₂ : corps pur composé.

(L'eau H₂O ajoutée à l'étape 3 est également un corps pur composé.)

Solution de l'exercice 3.10

1. **Brouillard** : mélange homogène (dispersion). Phase dispersée : liquide (fines gouttelettes d'eau) ; phase dispersante : gaz (air).
2. **Eau gazeuse** : mélange homogène (dispersion). Phase dispersée : gaz (dioxyde de carbone CO₂) ; phase dispersante : liquide (eau).
3. **Mayonnaise** : mélange homogène (dispersion, émulsion). Phase dispersée : liquide (huile) ; phase dispersante : liquide (eau du jaune d'oeuf).
4. **Bronze** : mélange homogène (dispersion solide, alliage). Phase dispersée : solide (étain) ; phase dispersante : solide (cuivre).
5. **Eau distillée** : ce n'est pas un mélange, c'est un **corps pur** (composé, H₂O). Il n'y a donc ni phase dispersée ni phase dispersante.

Solution de l'exercice 3.11

1. Un **corps pur** possède un point d'ébullition **fixe** : sa température reste constante pendant toute l'ébullition. C'est le cas du liquide **A** (78 °C constant). Le liquide **B** est un **mélange** : comme sa composition change au fur et à mesure que le constituant le plus volatil s'évapore, sa température d'ébullition n'est pas fixe et augmente progressivement.
2. La **distillation**. Elle repose sur la **différence des températures d'ébullition** des deux liquides.
3. C'est l'**éthanol** qui est recueilli en premier. Ayant la température d'ébullition la plus basse (78 °C contre 100 °C pour l'eau), il se vaporise le premier : le premier distillat est donc riche en éthanol.

Chapitre 4

Historique

- Décrire les processus par lesquels les éléments chimiques ont été créés.
- Décrire les expériences clés qui ont conduit à la découverte du modèle atomique.

Selon le modèle du **Big Bang**, l'Univers est né il y a environ 14 milliards d'années lors d'une explosion cataclysmique. Cette explosion marque le début de l'espace, du temps, de la matière et de l'expansion de l'Univers. Quelques milliardièmes de seconde après le Big Bang, l'univers était constitué d'une sorte de soupe primordiale extrêmement chaude et dense des particules les plus fondamentales. L'univers se refroidit sous la barre des 1013 degrés et ces particules fondamentales commencent à s'assembler pour former protons et neutrons. Entre une et trois secondes après le Big Bang apparaît l'époque de la nucléosynthèse primordiale qui va durer environ 3 minutes. C'est à ce moment que se produit la formation de noyaux atomiques à partir des protons et neutrons qui étaient jusque-là libres.

4.1 Les origines de la matière

Le processus par lequel des éléments chimiques sont créés est appelé **nucléosynthèse**. On distingue plusieurs types de nucléosynthèses :

- **la nucléosynthèse primordiale**
Le Big Bang a créé toute la matière et l'énergie de l'Univers. L'hydrogène et l'hélium sont créés dans les instants qui suivent le Big Bang.
- **la nucléosynthèse stellaire**
De petites étoiles fusionnent l'hydrogène en hélium, puis fusionnent l'hélium en carbone et en azote. Dans le coeur de plus grandes étoiles les éléments plus lourds sont formés comme le calcium, l'oxygène, le silicium, le soufre ou le fer.
- **la nucléosynthèse explosive**
L'explosion de supernovas crée et disperse un grand nombre d'éléments plus lourds que le fer. Lors de ces explosions la matière est dispersée dans l'univers.
- **la nucléosynthèse interstellaire**
La matière créée lors du Big Bang ou dans les étoiles est bombardée en permanence par les rayons cosmiques. Ce bombardement mène à des réactions de fission nucléaire qui créent à nouveau des éléments plus légers comme le lithium, le bore et ou béryllium.

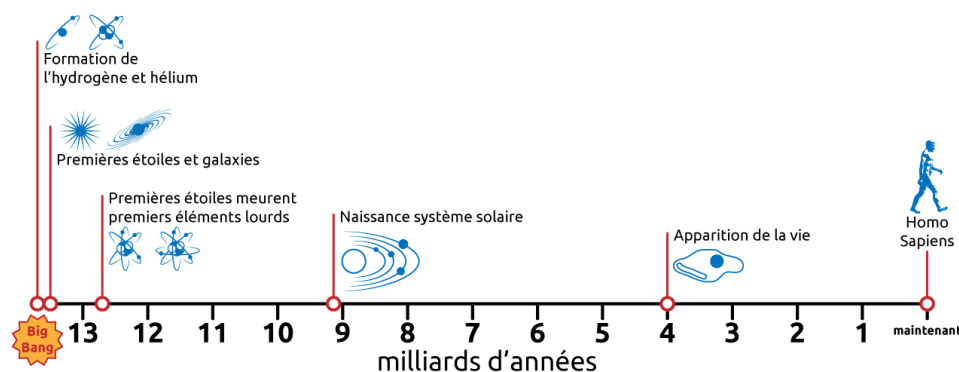


FIGURE 4.1 – Chronologie du cosmos

Exercice 4.1

On distingue quatre types de nucléosynthèse. Indiquez, pour chacun des éléments (ou groupes d'éléments) suivants, le type de nucléosynthèse qui en est principalement responsable.

1. l'hydrogène et l'hélium
2. le carbone et l'azote, produits par de petites étoiles
3. le fer, le silicium et le soufre, produits au cœur des grandes étoiles
4. les éléments plus lourds que le fer (or, uranium, ...)
5. le lithium, le béryllium et le bore

Exercice 4.2

Répondez aux questions suivantes à propos de l'origine des éléments.

1. Quels sont les deux premiers éléments à avoir été formés dans l'Univers, et lors de quel événement ?
2. Un atome de fer présent dans votre sang a-t-il pu être créé lors du Big Bang ? Sinon, où a-t-il été formé ?
3. La nucléosynthèse interstellaire produit des éléments légers par un processus différent de la fusion. Lequel, et quelle en est la cause ?

4.2 Le modèle atomique

Autour du 5^e siècle avant JC, le philosophe grec **Démocrite** est le premier à décrire le concept d'**atome** (atomos signifie indivisible en grec). Pour Démocrite, l'atome est éternel, constant, invisible et indivisible. Il est la plus petite unité et le bloc de construction de toute matière.

Les philosophes **Platon** et **Aristote** s'opposèrent fortement à l'idée de Démocrite, affirmant que la matière avait une structure continue que l'on pouvait diviser à l'infini. Il faudra attendre près de 2000 ans pour que la science puisse prouver que Démocrite avait raison !

Au début du 19^e siècle, **John Dalton** (1766-1844) développe ce qui est maintenant considéré comme le fondement de la théorie atomique moderne. Dalton base sa théorie sur 5 hypothèses :

- La matière est faite de très petites particules appelées **atomes** qui ne peuvent pas être subdivisés ou détruits.
- Tous les atomes d'un même élément sont identiques.
- Les atomes d'éléments différents ont des masses différentes.
- Les atomes peuvent se combiner entre eux pour former des composés.
- Une réaction chimique est une modification de l'arrangement d'un groupe d'atomes.

En 1897, le physicien britannique **Joseph John Thomson** (1856-1940) découvre l'**électron**, une très petite particule chargée négativement. L'expérience menée par Thomson l'a conduit à la conclusion que l'électron est une particule constituante de l'atome. Comme les atomes sont électriquement neutres, de la matière chargée positivement doit exister. Thomson propose un nouveau modèle de l'atome. Il est constitué d'une masse de matière de charge positive avec des électrons de charge négative coincés dedans. Ce modèle est appelé le modèle pain de raisin (plum pudding).

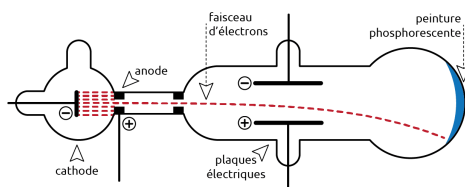


FIGURE 4.2 – Schéma du tube cathodique de Thomson

En 1911, le physicien britannique **Ernest Rutherford** (1871-1937) fait une découverte importante. Il bombarde une feuille d'or extrêmement fine avec des particules alpha. Les particules alpha sont des particules radioactives chargées positivement.

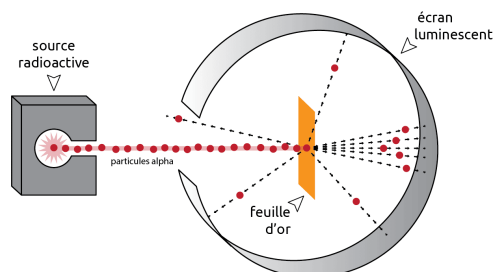


FIGURE 4.3 – Bombardement de la feuille d'or

Selon le modèle de Thomson, toutes les particules alpha devaient passer à travers la feuille d'or sans entrave. Cette hypothèse reposait sur l'idée que les électrons, chargé négativement, étaient suffisamment nombreux et répartis de manière égale dans l'atome pour neutraliser la charge

positive. Ainsi, la collision des particules alpha avec les électrons aurait dû être minime, et la trajectoire des particules aurait été relativement droite à travers la feuille d'or.

La plupart des particules ont effectivement passé à travers la feuille, mais certaines rebondissaient comme si elles avaient frappé un objet massif positif. Rutherford conclut que la charge positive et la plupart de la masse de l'atome sont concentrées dans un très petit volume : le **noyau**. Rutherford a proposé un nouveau modèle de l'atome appelé modèle planétaire, avec un noyau au centre et des électrons gravitant autour du noyau comme les planètes autour du soleil.

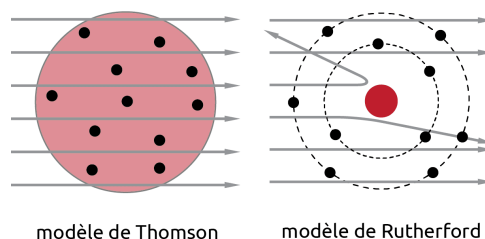


FIGURE 4.4 – Comparaison des modèles de Thomson et de Rutherford

En 1913, le physicien danois **Niels Henrik David Bohr** (1885-1962), propose un nouveau modèle de l'atome. Selon ce modèle, les électrons peuvent se déplacer sur des orbites à une distance spécifique du noyau, car l'énergie qu'ils possèdent n'est pas continue mais quantifiée.

En 1932, le physicien **James Chadwick** (1891-1974) découvre la troisième particule subatomique, le **neutron**. Un neutron a une masse très proche de celle du proton mais il n'a pas de charge électrique.

Deux mêmes charges se repoussent mutuellement. Donc, si tous les protons dans le noyau se repoussent, pourquoi le noyau n'éclate-t-il pas tout simplement ? **C'est la force nucléaire**. La force nucléaire est une force qui s'exerce entre protons et neutrons. Les neutrons stabilisent le noyau car ils ajoutent de l'attraction nucléaire sans provoquer de répulsion électrique.

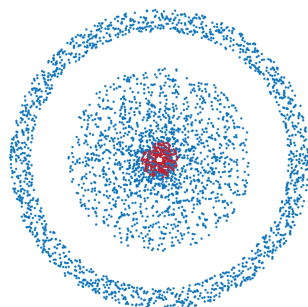


FIGURE 4.5 – Le modèle de Schrödinger

Le modèle du nuage électronique a été développé en 1925 par **Erwin Schrödinger** (1887-1961) et **Werner Heisenberg** (1901-1976). Le **nuage électronique** représente la probabilité de trouver un électron dans une région de l'espace autour du noyau. Le nuage est plus dense aux endroits où la probabilité de trouver un électron est plus élevée.

La notion de probabilité a été introduite car on ne peut pas connaître précisément et simultanément la position et la vitesse d'un électron. Le principe d'incertitude d'Heisenberg énonce que plus nous cherchons à préciser la position d'une particule, moins nous pouvons connaître avec précision sa quantité de mouvement, et inversement.

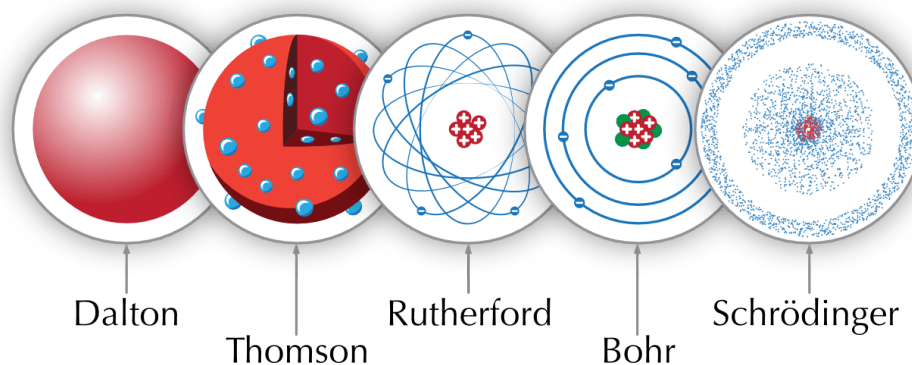


FIGURE 4.6 – Évolution du modèle atomique

On peut faire une analogie entre le nuage électronique et l'hélice d'un avion. Quand le moteur de l'avion est arrêté, on peut voir les pales de l'hélice. Quand le moteur est allumé, les pales de l'hélices se déplacent si rapidement qu'on ne voit qu'une trace circulaire. Vous savez que les pales se trouvent quelque part dans la trace, mais à un instant donné, vous ne pouvez pas connaître précisément la position d'une pale.

Chaque modèle a ses mérites mais un modèle est, au mieux, une solution temporaire. Les modèles sont des sujets de recherche et changent avec le temps. Parfois, les anciens modèles sont mis de côté, mais ils conservent leur pouvoir explicatif et restent utiles.

Développé au début des années 1970, le **modèle standard** est le modèle actuellement accepté. Il a permis d'expliquer avec succès presque tous les résultats expérimentaux et de prédire avec précision une grande variété de phénomènes.

Dans le cadre de ce cours, nous utiliseront le modèle de Bohr. Ce modèle nous permettra de décrire les différents sujets et phénomènes auxquels nous serons confrontés.

Exercice 4.3

Associez chaque savant à sa contribution à l'élaboration du modèle atomique.

Savants : Démocrite, John Dalton, Joseph John Thomson, Ernest Rutherford, Niels Bohr, James Chadwick.

1. Découvre l'électron et propose le modèle du « pain de raisin ».
2. Décrit le premier le concept d'atome, particule indivisible.
3. Découvre le neutron.
4. Propose que les électrons se déplacent sur des orbites d'énergie quantifiée.
5. Formule la première théorie atomique moderne fondée sur cinq hypothèses.
6. Découvre le noyau grâce au bombardement d'une feuille d'or.

Exercice 4.4

L'expérience de Rutherford consiste à bombarder une très fine feuille d'or avec des particules alpha (chargées positivement).

1. D'après le modèle de Thomson, comment devaient se comporter toutes les particules alpha en traversant la feuille ? Pourquoi ?
2. Qu'a-t-on réellement observé pour une petite partie des particules ?
3. Quelle conclusion Rutherford en a-t-il tirée sur la structure de l'atome ?

4.3 Échelle des tailles

La taille d'un atome est difficile à mesurer car les atomes n'ont pas une limite extérieure bien définie. Cependant, on sait que leur taille est d'environ 0.1 nm jusqu'à 0.215 nm pour les plus gros. Les longueurs d'onde de la lumière visible à l'oeil humain se situent entre 400 nm à 700 nm, ce qui est trop grand pour pouvoir voir les atomes avec un procédé utilisant la lumière visible.

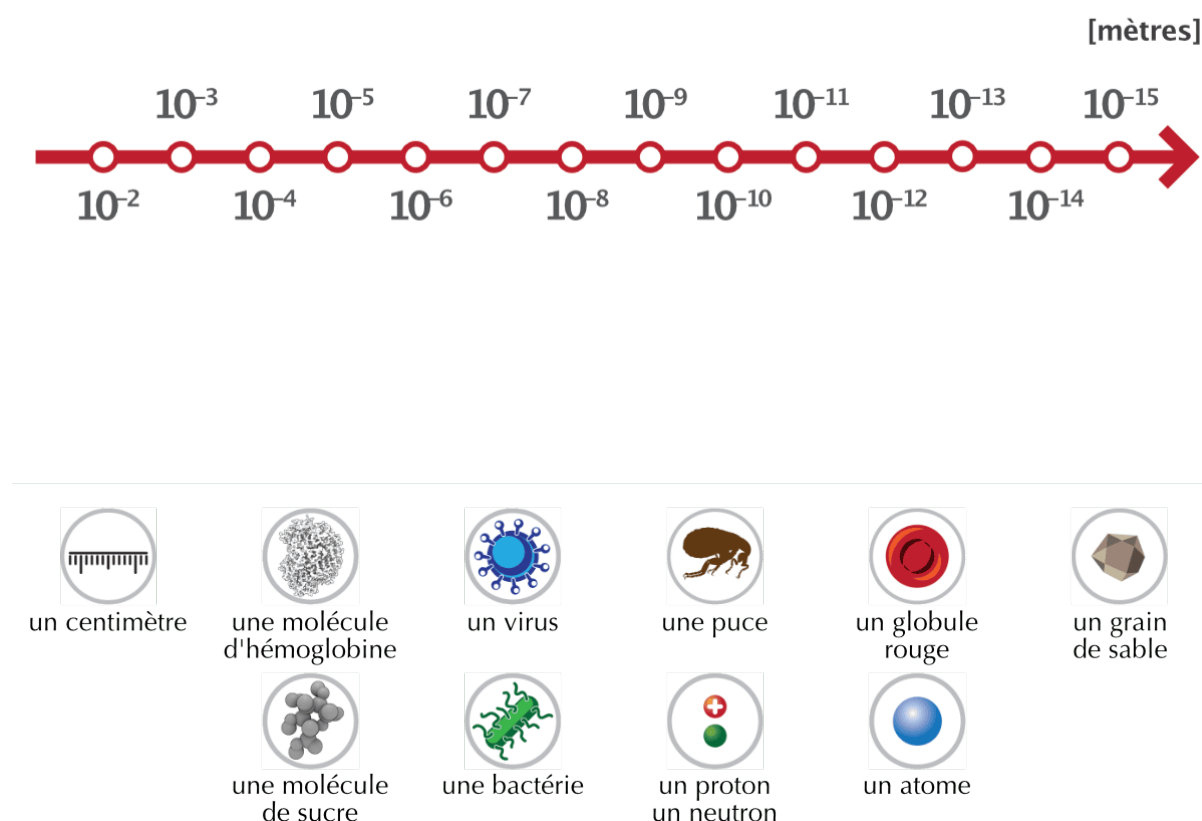


FIGURE 4.7 – Tailles relatives approximatives en mètres

Voir les atomes nécessite une variété d'instruments de pointe qui utilisent différents types de particules ou de rayonnements. Les rayons X, les neutrons et les électrons fournissent des informations complémentaires. Ces techniques permettent de se représenter de manière indirecte ce à quoi peut ressembler un atome.

4.4 Résumé

- Le processus de création des éléments chimiques s'appelle la nucléosynthèse. On en distingue quatre types : primordiale, stellaire, explosive et interstellaire.
- Le concept d'atome, particule indivisible, remonte à Démocrite durant l'Antiquité.
- Dalton formule la première théorie atomique moderne : des atomes indivisibles, identiques pour un même élément, qui se combinent pour former des composés.
- Thomson découvre l'électron (1897) et propose le modèle du « pain de raisin » ; l'atome n'est donc pas indivisible.
- Rutherford (1911), par le bombardement d'une feuille d'or, découvre le noyau : la charge positive et l'essentiel de la masse y sont concentrés, et l'atome est surtout constitué de vide.
- Bohr (1913) propose des électrons circulant sur des orbites d'énergie quantifiée.
- Chadwick (1932) découvre le neutron, neutre, qui stabilise le noyau grâce à la force nucléaire.
- Le modèle du nuage électronique (Schrödinger, Heisenberg) décrit la probabilité de présence de l'électron.
- Un atome mesure environ 0.1 à 0.215 nm, trop petit pour être observé en lumière visible (400 à 700 nm).
- Les modèles scientifiques sont temporaires et évoluent, mais conservent souvent un pouvoir explicatif utile.

4.5 Exercices supplémentaires

Exercice 4.5

Voici, dans le désordre, cinq modèles ou découvertes qui ont marqué l'histoire de l'atome :

- modèle planétaire (noyau central)
- modèle du « pain de raisin »
- atome indivisible (concept philosophique)
- modèle du nuage électronique
- orbites d'énergie quantifiée

1. Classez ces cinq propositions dans l'ordre chronologique.
2. Pour chacune, citez le(s) savant(s) associé(s).
3. Le modèle du « pain de raisin » a été abandonné au profit du modèle planétaire. Quelle observation expérimentale a rendu cet abandon nécessaire ?
4. Les anciens modèles sont-ils totalement inutiles une fois remplacés ? Justifiez.

Exercice 4.6

Après la découverte du noyau, une difficulté apparaît : le noyau contient plusieurs protons, chargés positivement, très proches les uns des autres.

1. Deux charges de même signe s'attirent-elles ou se repoussent-elles ? Qu'est-ce que cela devrait provoquer pour un noyau contenant plusieurs protons ?
2. Quelle particule, découverte en 1932 et par qui, ne porte aucune charge électrique ?
3. À l'aide de la notion de force nucléaire, expliquez comment les neutrons contribuent à la stabilité du noyau.
4. Les particules alpha de Rutherford étant chargées positivement, expliquez pourquoi cette expérience ne pouvait pas, à elle seule, mettre en évidence le neutron.

Exercice 4.7

Pour chacun des éléments suivants, indiquez le type de nucléosynthèse qui l'a principalement produit, puis répondez aux questions.

1. l'hélium d'un ballon gonflable
2. le carbone d'une mine de crayon
3. l'or d'une bague
4. Pourquoi l'hydrogène est-il l'élément le plus abondant de l'Univers ?
5. Pourquoi les éléments plus lourds que le fer sont-ils relativement rares ?

Exercice 4.8

Indiquez si chacune des affirmations suivantes est vraie ou fausse, puis justifiez votre réponse.

1. Tous les éléments chimiques ont été créés lors du Big Bang.
2. Selon Dalton, l'atome pouvait être divisé en particules plus petites.
3. La découverte de l'électron par Thomson a montré que l'atome n'était pas indivisible.
4. Le principe d'incertitude d'Heisenberg permet de connaître simultanément et précisément la position et la vitesse d'un électron.
5. Un modèle scientifique est définitif et ne change jamais.

4.6 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 4.1

1. nucléosynthèse primordiale (dans les instants qui suivent le Big Bang)
2. nucléosynthèse stellaire (petites étoiles)
3. nucléosynthèse stellaire (grandes étoiles)
4. nucléosynthèse explosive (explosion de supernovas)
5. nucléosynthèse interstellaire (bombardement par les rayons cosmiques)

Solution de l'exercice 4.2

1. L'hydrogène et l'hélium, formés lors de la nucléosynthèse primordiale, dans les instants qui ont suivi le Big Bang.
2. Non : le Big Bang (nucléosynthèse primordiale) n'a produit que l'hydrogène et l'hélium. Le fer est plus lourd ; il a été formé par nucléosynthèse stellaire, au coeur des grandes étoiles.
3. La fission nucléaire : les rayons cosmiques bombardent en permanence la matière et brisent des noyaux, ce qui recrée des éléments plus légers comme le lithium, le béryllium et le bore.

Solution de l'exercice 4.3

1. Joseph John Thomson
2. Démocrite
3. James Chadwick
4. Niels Bohr
5. John Dalton
6. Ernest Rutherford

Solution de l'exercice 4.4

1. Elles devaient toutes traverser la feuille sans être déviées : dans le modèle de Thomson, la charge positive et les électrons sont répartis uniformément dans l'atome, la charge positive est donc « diluée » et ne peut pas dévier fortement les particules alpha.
2. Une petite partie des particules a été fortement déviée, certaines rebondissant même en arrière, comme si elles avaient heurté un objet massif chargé positivement.
3. La charge positive et la quasi-totalité de la masse de l'atome sont concentrées dans un très petit volume central : le noyau. L'atome est donc essentiellement constitué de vide, avec les électrons gravitant autour du noyau (modèle planétaire).

Solution de l'exercice 4.5

1. Ordre chronologique :
 1. atome indivisible (concept philosophique)
 2. modèle du « pain de raisin »
 3. modèle planétaire (noyau central)
 4. orbites d'énergie quantifiée

5. modèle du nuage électronique
2. Savants associés :
 1. Démocrite (5e siècle av. J.-C.)
 2. Thomson (1897)
 3. Rutherford (1911)
 4. Bohr (1913)
 5. Schrödinger et Heisenberg (1925)
3. La déviation, et le rebond en arrière, d'une petite partie des particules alpha lors du bombardement de la feuille d'or : ce comportement est impossible à expliquer avec une charge positive diluée ; il révèle un noyau concentré.
4. Non : même remplacé, un modèle conserve son pouvoir explicatif et reste utile pour décrire certains phénomènes. C'est pour cette raison que ce cours utilise encore le modèle de Bohr.

Solution de l'exercice 4.6

1. Deux charges de même signe se repoussent. Les protons du noyau se repoussent donc mutuellement, ce qui devrait faire « éclater » le noyau.
2. Le neutron, découvert par James Chadwick.
3. La force nucléaire s'exerce entre les protons et les neutrons. Les neutrons ajoutent de l'attraction nucléaire sans ajouter de répulsion électrique, puisqu'ils sont neutres : ils compensent la répulsion entre protons et stabilisent ainsi le noyau.
4. L'expérience repose sur la déviation des particules alpha par la charge positive du noyau. Le neutron étant neutre, il n'exerce pas ce type d'interaction électrique sur les particules alpha : il ne pouvait donc pas être détecté par cette expérience.

Solution de l'exercice 4.7

1. Hélium : nucléosynthèse primordiale (formé juste après le Big Bang ; il est aussi produit par fusion de l'hydrogène dans les étoiles).
2. Carbone : nucléosynthèse stellaire (fusion de l'hélium au coeur des étoiles).
3. Or : nucléosynthèse explosive ; l'or est plus lourd que le fer, il est produit lors de l'explosion des supernovas.
4. L'hydrogène est le premier élément formé, lors de la nucléosynthèse primordiale, à partir des protons libres. C'est l'élément le plus simple et le plus ancien, produit en très grande quantité juste après le Big Bang.
5. Les éléments plus lourds que le fer ne se forment pas par la fusion ordinaire des étoiles ; ils nécessitent des événements rares et violents, les explosions de supernovas (nucléosynthèse explosive). Ils sont donc produits en bien plus faible quantité.

Solution de l'exercice 4.8

1. **Faux.** Le Big Bang (nucléosynthèse primordiale) n'a créé que l'hydrogène et l'hélium. Les autres éléments ont été formés plus tard, par les nucléosynthèses stellaire, explosive et interstellaire.
2. **Faux.** Pour Dalton, l'atome était une particule qui ne pouvait être ni subdivisée ni détruite.

3. **Vrai.** L'électron est une particule constituante de l'atome ; l'atome contient donc des particules plus petites et n'est pas indivisible, contrairement à l'idée de Démocrite et de Dalton.
4. **Faux.** Le principe d'incertitude énonce au contraire que plus on cherche à préciser la position d'une particule, moins on peut connaître précisément sa quantité de mouvement (et inversement) : on ne peut pas connaître les deux simultanément avec précision.
5. **Faux.** Un modèle est une solution temporaire, sujet de recherche qui évolue avec le temps ; un ancien modèle peut être remplacé tout en conservant un pouvoir explicatif utile.

Chapitre 5

L'atome

- Décrire la structure de l'atome en termes de protons, de neutrons et d'électrons.
- Décrire les charges électriques et les masses relatives des protons, des neutrons et des électrons.
- Calculer la masse d'un atome à partir de sa composition subatomique.
- Utiliser les symboles chimiques ainsi que le numéro atomique et le nombre de masse pour exprimer la composition subatomique des isotopes.
- Définir l'unité de masse atomique.
- Décrire et calculer le défaut de masse.
- Calculer la masse d'un atome à partir de sa composition subatomique.
- Calculer la masse atomique d'un élément, en uma ou en g/mol, à partir des masses de ses isotopes et de leurs abondances naturelles.
- Convertir une quantité en moles et vice versa en utilisant le nombre d'Avogadro.

Atome

Un atome est la plus petite particule d'un élément qui conserve encore les propriétés de cet élément.

L'atome est formé d'un nuage d'électrons gravitant autour d'un petit noyau extrêmement dense. Le noyau atomique contient les protons qui sont chargés positivement et les neutrons qui ne sont pas chargés. Les électrons, qui sont chargés négativement, se déplacent autour du noyau sur des trajectoires complexes, qui forment le nuage électronique.

Un atome est principalement constitué de vide. Plus de 99% de la masse de l'atome se trouve dans le noyau.

Imaginons que l'on agrandisse un atome à la taille d'un stade. Le noyau se trouverait sur le rond central du terrain et il aurait la taille d'une tête d'épingle. Les électrons seraient alors à la place des spectateurs et chacun aurait la taille d'un grain de poussière !

5.1 Particules subatomiques

La matière est formée d'atomes et les atomes sont formés de particules subatomiques, les **protons**, les **neutrons** et les **électrons**.

Les mêmes particules subatomiques constituent tous les atomes. La seule chose qui varie d'un élément à l'autre est le nombre des particules subatomiques.

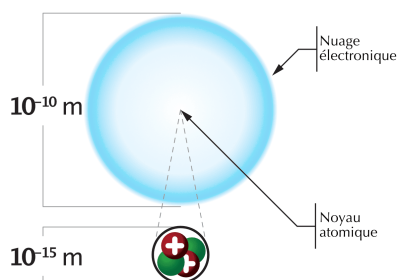


FIGURE 5.1 – Taille et structure de l'atome

TABLE 5.1 – Les particules subatomiques.

particule	symbole	charge Coulomb	charge relative	masse kg	masse relative
proton	p^+	$+1.602 \cdot 10^{-19}$	+1	$1.672 \cdot 10^{-27}$	1
neutron	n	0	0	$1.674 \cdot 10^{-27}$	≈ 1
électron	e^-	$-1.602 \cdot 10^{-19}$	-1	$9.109 \cdot 10^{-31}$	$\frac{1}{1836}$

Le proton porte une unité de charge positive, l'électron porte une unité de charge négative, et le neutron n'est pas chargé, il est électriquement neutre.

Un électron est 1836 fois plus léger qu'un proton, mais son influence est très grande car il porte une charge électrique équivalente à celle d'un proton.

L'atome est électriquement neutre. Comment un atome peut-il être neutre si il contient des protons chargés positivement et des électrons chargés négativement ? La réponse est qu'**il y a un nombre égal de protons et d'électrons** de sorte que les charges positives et négatives s'annulent.

Exercice 5.1

Répondez aux questions suivantes concernant les particules subatomiques.

1. Quelles particules constituent le noyau de l'atome ? Où se trouvent les électrons ?
2. Donnez la charge relative du proton, du neutron et de l'électron.
3. Classez ces trois particules de la plus légère à la plus lourde.
4. Un atome possède 17 protons. Combien d'électrons possède-t-il ? Justifiez.

Exercice 5.2

Le diamètre d'un atome de carbone est de 1.54 angström ($1 \text{ angström} = 10^{-10} \text{ m}$).

1. Exprimer ce diamètre en picomètres, en nanomètres.
2. Combien d'atomes de carbone pourraient être alignés côte à côte sur la largeur d'un trait de crayon de 0.20 mm de large ?

Exercice 5.3

1. Calculez, en gramme, la masse d'une molécule d'eau, en considérant que chaque atome d'hydrogène possède 1 proton et 1 électron (mais aucun neutron) et que le noyau d'un atome d'oxygène comporte 8 protons, 8 neutrons et 8 électrons.
2. Combien y a-t-il de molécules d'eau dans 1 mL d'eau ($1 \text{ mL d'eau} = 1 \text{ g d'eau}$) ?

5.2 Les éléments

Élément

Un élément regroupe tous les atomes qui ont le même nombre de protons.

On connaît actuellement 118 éléments différents. Ils sont classés dans le tableau périodique des éléments. Ce sont les briques de base de tous les **corps purs simples** et les **corps purs composés**.

Quelle est la différence entre deux atomes de deux éléments différents ? Leur nombre de protons.

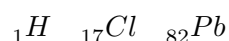
- Tous les atomes contenant **un proton** dans leur noyau sont des atomes d'**hydrogène**.
- Tous les atomes contenant **deux protons** dans leur noyau sont des atomes d'**hélium**.
- Tous les atomes contenant **trois protons** dans leur noyau sont des atomes de **lithium**.
- ...

5.2.1 Les symboles et les noms

Dans le but de simplifier l'écriture, on représente les éléments chimiques par des symboles qui sont une lettre majuscule correspondant à l'initiale du nom de l'élément. Dans de nombreux cas, l'initiale seule ne suffit pas. On utilise alors une seconde lettre minuscule.

symbole	nom	origine
H	hydrogène	qui forme de l'eau
He	hélium	de Hélios, dieu grec du soleil
Li	lithium	de Lithos, pierre en grec
Be	béryllium	de béryl, un minéral
B	bore	de borax, un minéral
C	carbone	de Carbonis, charbon en grec
N	azote	qui n'entretient pas la vie
O	oxygène	qui forme des acides
F	fluor	de fluere, s'écouler en latin
Ne	néon	de Neos, nouveau en grec

Lorsque l'on représente un atome d'un élément chimique, il est souvent pratique également d'indiquer son numéro atomique **Z**. On écrit ce nombre en index en bas et à gauche du symbole.



5.3 Les isotopes

Isotopes

Atomes qui ont le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons.

Les noyaux de tous les atomes contiennent des protons et des neutrons. Les neutrons qui accompagnent les protons d'un noyau rendent celui-ci plus ou moins lourd sans changer la charge de l'ensemble de l'atome. Le rôle des neutrons est d'assurer la stabilité du noyau atomique.

Tous les atomes d'un même élément ont le même nombre de protons mais leur nombre de neutrons peut varier. En effet, pour un même élément, il existe des atomes qui possèdent un nombre variable de neutrons.

Il existe des tables qui indiquent la liste des isotopes naturels stables et radioactifs pour chaque élément.

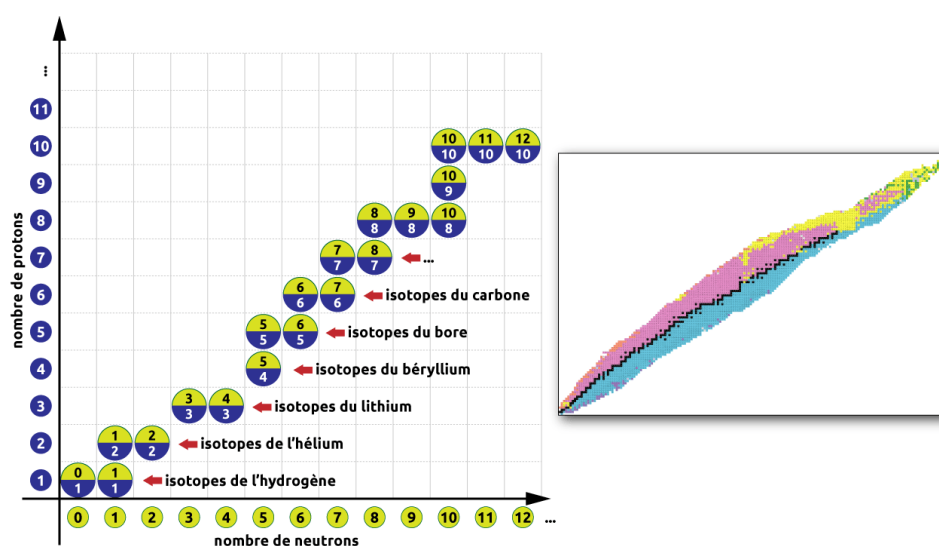


FIGURE 5.2 – Table des isotopes simplifiée

Exercice 5.4

Dans les deux tableaux suivants, indiquez quelles espèces sont des isotopes d'un même élément. De quels éléments s'agit-il ?

espèce	électrons	protons	neutrons
A	6	6	6
B	5	5	6
C	6	6	7
D	7	7	7
E	6	6	8

espèce	électrons	protons	neutrons
F	7	7	6
G	6	6	6
H	9	9	7
I	7	7	7
J	7	7	8

Dans la notation chimique, pour désigner un isotope, on indiquera le nombre de masse A de l'atome en exposant en haut et à gauche du symbol.

X : symbole de l'élément
 A_ZX A : nombre de masse de l'atome $\rightarrow$ protons + neutrons
Z : numéro atomique de l'élément $\rightarrow$ protons

${}^{12}_6C$ et ${}^{13}_6C$ sont deux isotopes de l'élément carbone. On les nomme carbone 12 et carbone 13.

${}^{234}_{92}U$, ${}^{235}_{92}U$ et ${}^{238}_{92}U$ sont les isotopes naturels de l'élément uranium.

Exercice 5.5

Complétez le tableau ci dessous pour chaque isotope considéré.

symbole	A	protons	neutrons	électrons	nom de l'isotope
${}^{14}_6C$					
7_3Li					
${}^{19}_9F$					

5.4 L'unité de masse atomique

Les masses du protons et du neutrons sont d'environ $1.672 \cdot 10^{-27}$ kg et la masse de l'électron est 1836 fois plus petite. Parce qu'il est peu pratique de travailler avec ces très petites masses exprimées en notation scientifique, les chimistes ont développé leur propre système de mesure de la masse d'un atome.

L'**unité de masse atomique (uma)** est une unité de mesure standard, utilisée pour mesurer la masse des atomes. Par convention, un atome de carbone 12, qui contient six protons et six neutrons a une masse de 12 uma exactement. Une unité de masse atomique est définie comme $\frac{1}{12}$ de la masse cet atome.

$$1 \text{ uma} \simeq 1.660 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Exercice 5.6

Calculez la masse du proton, du neutron et de l'électron en unité de masse atomique uma.

particule	masse en kg	masse en uma
proton	$1.672 \cdot 10^{-27}$	
neutron	$1.674 \cdot 10^{-27}$	
électron	$9.109 \cdot 10^{-31}$	

5.4.1 Le défaut de masse

On sait que des charges électriques semblables se repoussent entre-elles. Comment se fait-il que le noyau de l'atome, composé entre autres de protons chargé positivement, n'éclate-t-il pas sous l'effet des forces des répulsions électriques ? Ce sont les neutrons qui maintiennent la cohésion du noyau en exerçant une force d'attraction qui permet de lier fortement les nucléons (protons et neutrons) entre eux. Cette force est appelée **force nucléaire forte** et assure la stabilité du noyau atomique.

En mesurant la masse d'un noyau stable et en calculant la masse des nucléons qui forment ce noyau, on remarque que ces masses sont différentes. **La masse du noyau est plus petite que la somme des masses des nucléons.** C'est ce qu'on appelle **le défaut de masse**. Cette différence de masse est transformée en énergie de cohésion pour maintenir les nucléons ensemble. Maintenir un noyau stable n'est donc pas "gratuit".

Le défaut de masse est défini de la manière suivante :

$$\Delta m = m_{\text{nucléons}} - m_{\text{noyau}}$$

avec :

- Δm : défaut de masse en uma
- $m_{\text{nucléons}}$: somme des masses des nucléons ($m_p + m_n$) en uma
- m_{noyau} : masse mesurée du noyau en uma

5.5 La masse atomique

Masse atomique

La masse atomique d'un élément est la moyenne des masses de ses isotopes pondérée par leur abondance relative.

La plupart des éléments sont présents dans la nature sous forme d'un mélange d'isotopes. On appelle **abondance isotopique** le pourcentage de chacun des isotopes présents dans l'élément considéré.

On peut déterminer la masse atomique d'un élément, en additionnant les masses de ses isotopes multipliées par leurs abondances relatives.

Exercice 5.8

Calculer la masse atomique du chlore à l'aide des données suivantes :

isotope	masse atomique	abondance
$^{35}_{17}\text{Cl}$	34.969 uma	75.77%
$^{37}_{17}\text{Cl}$	36.966 uma	24.23%

5.6 La mole et le nombre d'Avogadro

Même les plus petits échantillons que nous traitons dans un laboratoire contiennent de gigantesques quantités d'atomes. Ne pouvant pas prendre les atomes, ou molécules, un par un avec des pincettes, les chimistes ont donc mis au point un système d'unité de comptage.

Dans la vie quotidienne, nous sommes familiers avec des unités de comptage comme la dizaine, la douzaine, la vingtaine, etc. En chimie, l'unité de comptage est la **mole**.

La mole

Une mole contient exactement $6.02214076 \cdot 10^{23}$ entités élémentaires.

Des techniques telles que la spectrométrie de masse, qui permettent de compter très précisément les atomes, ont été utilisées pour déterminer ce nombre. Ce nombre, noté N_A , est appelé **nombre d'Avogadro** et dans le cadre de ce cours nous allons arrondir ce nombre à $6.022 \cdot 10^{23}$.

TABLE 5.2 – Unités de comptage.

unité	nombre d'entités	exemple
paire	2 entités	une paire de chaussures
dizaine	10 entités	une dizaine de pommes
douzaine	12 entités	une douzaine d'oranges
vingtaine	20 entités	une vingtaine de personnes
mole	$6.022 \cdot 10^{23}$ entités	une mole d'atomes de potassium

Une mole d'atomes, une mole de molécules, ou une mole de quoi que ce soit contiennent toutes $6.022 \cdot 10^{23}$ objets.

Exercice 5.9

De par la définition de l'unité de masse atomique, un seul atome de carbone 12 a une masse de 12 uma. Calculez la masse en grammes d'une mole d'atomes de carbone 12.

Exercice 5.10

Un seul atome d'oxygène 16 a une masse de 15.9949 uma. Calculez la masse en grammes d'une mole d'atomes d'oxygène 16.

Exercice 5.11

Sur la base des résultats des deux exercices ci-dessus, identifiez la relation entre les valeurs numériques de la masse d'un atome en uma et la masse d'une mole d'atomes en g/mol.

5.7 La masse molaire atomique

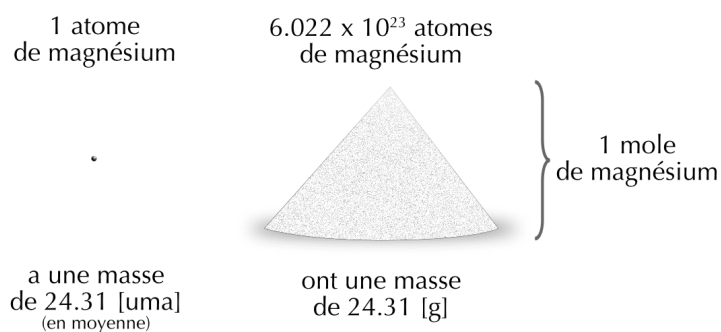


FIGURE 5.3 – Relation entre unité de masse atomique et masse molaire.

Masse molaire atomique

La masse molaire atomique d'un élément est la masse en grammes d'une mole d'atomes de l'élément.

La définition de la masse molaire nous permet d'exprimer la relation suivante :

$$M = \frac{m}{n}$$

m : masse de substance en g
 n : quantité de matière en mol
 M : masse molaire en g/mol

$$M = \frac{m}{n} \quad \text{ou} \quad n = \frac{m}{M} \quad \text{ou} \quad m = n \cdot M$$

Exercice 5.12

Complétez le tableau ci dessous, indiquant la masse molaire du composé en g/mol et le nombre de moles contenues dans 1g de cet élément.

substance	masse molaire en g/mol	moles contenues dans 1g
Fe		
Pb		
Mg		

5.8 Résumé

- L'atome est constitué d'un noyau (protons et neutrons) autour duquel gravitent les électrons ; il est essentiellement constitué de vide et plus de 99 % de sa masse est concentrée dans le noyau.
- Le proton porte une charge relative +1, l'électron une charge -1 et le neutron est neutre. Proton et neutron ont une masse voisine ; l'électron est environ 1836 fois plus léger.
- Un atome est électriquement neutre : il compte autant d'électrons que de protons.
- Un élément regroupe tous les atomes ayant le même nombre de protons, appelé numéro atomique Z .
- Le nombre de masse A est le nombre de nucléons (protons + neutrons). La notation ${}_Z^AX$ résume la composition d'un atome.
- Les isotopes d'un élément ont le même Z mais un nombre de neutrons (donc un A) différent.
- L'unité de masse atomique (uma) vaut $\frac{1}{12}$ de la masse d'un atome de carbone 12, soit environ $1.660 \cdot 10^{-27}$ kg.
- La masse d'un noyau est inférieure à la somme des masses de ses nucléons : c'est le défaut de masse Δm , converti en énergie de cohésion selon $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$.
- La masse atomique d'un élément est la moyenne des masses de ses isotopes, pondérée par leurs abondances naturelles.
- Une mole contient $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ entités (nombre d'Avogadro).
- La masse molaire M (en g/mol) est la masse d'une mole d'atomes ; elle est numériquement égale à la masse atomique en uma. On relie masse et quantité de matière par $n = \frac{m}{M}$.

5.9 Exercices supplémentaires

Exercice 5.13

Combien de protons, de neutrons et d'électrons sont contenus dans un atome de :

1. ${}^{197}\text{Au}$

2. strontium 90

Exercice 5.14

Le magnésium a trois isotopes dont les nombres de masse sont 24, 25 et 26.

1. Donnez le symbole chimique complet (exposant et indice) pour chaque isotope.
2. Combien de neutrons sont contenus dans un atome de chaque isotope ?

Exercice 5.15

Complétez le tableau suivant pour retrouver l'isotope considéré à chaque ligne.

symbole	A	protons	neutrons	nom de l'isotope
		7	6	
	16	8		
	17		9	
	15		8	

Exercice 5.16

Donnez le symbole chimique complet de l'atome dont le nombre de masse est de 112 et le numéro atomique égal à 48.

Donnez le nombre de chacune des particules qui le composent.

Exercice 5.17

Soit un atome de sodium 23. Qu'obtiendrait-on ...

1. si on pouvait lui ajouter un proton ?
2. si on pouvait lui ajouter un neutron ?

Exercice 5.18

Chacun des symboles chimiques ci-dessous représente un élément différent. Identifiez l'élément représenté et donnez le nombre de protons, de neutrons et d'électrons de chacun :

1. ${}^{74}_{33}\text{X}$
2. ${}^{127}_{53}\text{X}$
3. ${}^{152}_{63}\text{X}$
4. ${}^{209}_{83}\text{X}$

Exercice 5.19

Quelle serait la masse atomique d'un l'élément si cet élément était composé de trois isotopes avec les abondances relatives suivantes ?

- 30.00 % à 37.00 uma
- 50.00 % à 38.00 uma
- 20.00 % à 40.00 uma

Exercice 5.20

Vous portez à votre doigt un anneau d'or pur qui pèse 31.6 g.

1. Combien de moles d'atomes d'or sont contenues dans cet anneau ?

2. Combien d'atomes d'or sont contenus dans cet anneau ?

3. Combien de protons sont contenus dans cet anneau ?

Exercice 5.21

Calculer le nombre d'atomes de magnésium contenus dans 35.2 g de magnésium.

Quelle est la masse de $2.2 \cdot 10^{23}$ atomes de Pt ?

Combien de grammes de calcium (Ca) faut-il pour obtenir 3.40 moles de calcium ?

Exercice 5.22

Combien de mole d'atomes de carbone contiennent 6 g de carbone 12 ?

Combien d'atomes sont contenus dans 97.6 g de platine ?

Combien d'atomes contient un échantillon de chrome ayant une masse de 13 g ?

Combien de moles d'argent représentent $9.02 \cdot 10^{23}$ atomes d'argent ?

Exercice 5.23

Le bore naturel est composé de deux isotopes : le bore 10 (masse 10.013 uma) et le bore 11 (masse 11.009 uma). La masse atomique du bore vaut 10.81 uma.

1. Déterminez l'abondance naturelle (en %) de chacun des deux isotopes.
2. Donnez la composition (protons, neutrons, électrons) d'un atome de bore 11.
3. Combien d'atomes de bore contient un échantillon de 5.00 g de bore ?

Exercice 5.24

Le noyau de lithium 7 (${}^7_3\text{Li}$) a une masse mesurée de 7.016 uma. On rappelle : $m_p = 1.672 \cdot 10^{-27}$ kg, $m_n = 1.674 \cdot 10^{-27}$ kg, 1 uma = $1.660 \cdot 10^{-27}$ kg et $c = 3 \cdot 10^8$ m/s.

1. Calculez la masse totale des nucléons du noyau (en kg).
2. Exprimez la masse mesurée du noyau en kg, puis déterminez le défaut de masse Δm .
3. Calculez l'énergie de cohésion ΔE du noyau (en J).

Exercice 5.25

L'aluminium ne possède qu'un seul isotope stable, $^{27}_{13}\text{Al}$. On considère un échantillon de 2.00 g d'aluminium ($M = 26.982 \text{ g/mol}$).

1. Combien de moles d'atomes d'aluminium contient l'échantillon ?
2. Combien d'atomes d'aluminium contient-il ?
3. Combien de protons, de neutrons et d'électrons l'échantillon contient-il au total ?

Exercice 5.26

On souhaite estimer la masse d'un atome de fer 56 ($^{56}_{26}\text{Fe}$). Données : $m_p = 1.672 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $m_n = 1.674 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $1 \text{ uma} = 1.660 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

1. Calculez la masse d'un atome de fer 56 en additionnant les masses de toutes ses particules subatomiques (en kg).
2. Convertissez cette masse en uma.
3. La masse atomique du fer donnée par le tableau périodique est de 55.845 uma. Comment expliquer que la valeur calculée soit légèrement supérieure ?

5.10 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 5.1

1. Le noyau contient les **protons** et les **neutrons**. Les **électrons** se déplacent autour du noyau et forment le nuage électronique.
2. proton : +1 ; neutron : 0 ; électron : -1.
3. électron (environ 1836 fois plus léger que le proton) < proton $\approx$ neutron (le neutron est très légèrement plus lourd que le proton).
4. 17 électrons. L'atome est électriquement neutre : il contient donc autant d'électrons (charges négatives) que de protons (charges positives).

Solution de l'exercice 5.2

$$1.54 \text{ angström} = 1.54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$1.54 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \frac{10^{12} \text{ pm}}{1 \text{ m}} = 1.54 \cdot 10^2 \text{ pm} = 154 \text{ pm}$$

$$1.54 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} = 1.54 \cdot 10^{-1} \text{ nm} = 0.154 \text{ nm}$$

$$\frac{0.2 \cdot 10^{-3} \text{ m}}{1.54 \cdot 10^{-10} \text{ m/atome}} = 1.3 \cdot 10^6 \text{ atome}$$

Solution de l'exercice 5.3

$$\begin{aligned} m_H &= 1 \cdot m_p + 1 \cdot m_e \\ &= 1.672 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \\ &= 1.672 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_O &= 8 \cdot m_p + 8 \cdot m_n + 8 \cdot m_e \\ &= 8 \cdot 1.672 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 8 \cdot 1.674 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 8 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \\ &= 2.678 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{H_2O} &= 2 \cdot m_H + 1 \cdot m_O \\ &= 2 \cdot 1.672 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 2.678 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \\ &= 3.012 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = 3.012 \cdot 10^{-23} \text{ g pour une molécule} \end{aligned}$$

$$1 \text{ mL d'eau} = 1 \text{ g d'eau}$$

en utilisant la règle de trois :

$$1 \text{ molécule} \rightarrow 3.012 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$n \text{ molécules} \rightarrow 1 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{3.012 \cdot 10^{-23}} \\ &= 3.320 \cdot 10^{22} \text{ molécules} \end{aligned}$$

en utilisant une division simple :

$$\begin{aligned} n &= \frac{1 \text{ g}}{3.012 \cdot 10^{-23} \text{ g/molécule}} \\ &= 3.320 \cdot 10^{22} \text{ molécules} \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 5.4

tableau 1 : A, C, E - 6 protons = Carbone.

tableau 2 : F, I, J - 7 protons = Azote.

Solution de l'exercice 5.5

${}^{14}_6C$: 14 / 6 / 8 / 6 / carbone 14

7_3Li : 7 / 3 / 4 / 3 / lithium 7

${}^{19}_9F$: 19 / 9 / 10 / 9 / fluor 19

Solution de l'exercice 5.6

Exemple pour le proton :

$$\begin{aligned} 1 \text{ uma} &\rightarrow 1.661 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ x \text{ uma} &\rightarrow 1.672 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ x &= \frac{1.672 \cdot 10^{-27}}{1.661 \cdot 10^{-27}} = 1.007 \end{aligned}$$

- proton : 1.007
- neutron : 1.008
- électron : $5.484 \cdot 10^{-4}$

Solution de l'exercice 5.7

1.

$$\begin{aligned} m_{\text{calculée}} &= 2 \cdot m_{p+} + 2 \cdot m_n \\ &= 2 \cdot 1.672 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 2 \cdot 1.674 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ &= 6.692 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned} 1 \text{ uma} &\rightarrow 1.660 \cdot 10^{-27} \text{ kg} & m_{\text{mesurée}} &= 4.002602 \text{ uma} \cdot 1.660 \cdot 10^{-27} \text{ kg/uma} \\ 4.002602 \text{ uma} &\rightarrow x \text{ kg} & &= 6.644 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{calculée}} - m_{\text{mesurée}} &= 6.692 \cdot 10^{-27} \text{ kg} - 6.644 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ &= 0.048 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

3. La masse du noyau est inférieure à la somme des masses de chacun des protons et neutrons qui le composent. Une partie de la masse est donc transformée en énergie qui sert à la cohésion des particules du noyau.

On peut faire le lien avec le célèbre $E = m \cdot c^2$ exprimé par Albert Einstein (équivalence entre masse énergie).

Solution de l'exercice 5.8

$$\begin{aligned}
MA_{Cl} &= MA_{Cl^{35}} \cdot Abd_{Cl^{35}} + MA_{Cl^{37}} \cdot Abd_{Cl^{37}} \\
&= 34.969 \text{ uma} \cdot 0.7577 + 36.966 \text{ uma} \cdot 0.2423 \\
&= 35.45 \text{ uma}
\end{aligned}$$

Solution de l'exercice 5.9

$$\begin{aligned}
1 \text{ atome de } ^{12}C & & m &= \frac{12 \text{ uma} \cdot 1.661 \cdot 10^{-24} \text{ g}}{1 \text{ uma}} \\
1 \text{ uma} &\longrightarrow 1.661 \cdot 10^{-24} \text{ g} & &= 1.9932 \cdot 10^{-23} \text{ g} \\
12 \text{ uma} &\longrightarrow m \text{ g} & &
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
1 \text{ mole d'atomes de } ^{12}C & & M &= \frac{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.9932 \cdot 10^{-23} \text{ g}}{1 \text{ atome}} \\
1 \text{ atome de } ^{12}C &\longrightarrow 1.9932 \cdot 10^{-23} \text{ g} & &= 12 \text{ g} \\
6.022 \cdot 10^{23} \text{ atome} &\longrightarrow M \text{ g} & &
\end{aligned}$$

Une mole d'atomes de carbone 12 a une masse de 12 g.

Solution de l'exercice 5.10

$$\begin{aligned}
1 \text{ atome de } ^{16}O & & m &= \frac{16 \text{ uma} \cdot 1.661 \cdot 10^{-24} \text{ g}}{1 \text{ uma}} \\
1 \text{ uma} &\longrightarrow 1.661 \cdot 10^{-24} \text{ g} & &= 2.657 \cdot 10^{-23} \text{ g} \\
16 \text{ uma} &\longrightarrow m \text{ g} & &
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
1 \text{ mole d'atomes de } ^{16}O & & M &= \frac{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 2.657 \cdot 10^{-23} \text{ g}}{1 \text{ atome}} \\
1 \text{ atome de } ^{16}O &\longrightarrow 2.657 \cdot 10^{-23} \text{ g} & &= 16 \text{ g} \\
6.022 \cdot 10^{23} \text{ atome} &\longrightarrow M \text{ g} & &
\end{aligned}$$

Une mole d'atomes d'oxygène 16 a une masse de 16 g.

Solution de l'exercice 5.11

La masse en grammes par mole d'une substance est numériquement égale à son poids en unités de masse atomique.

$$\underbrace{\{masse\ atomique\}}_{\text{uma}} = \underbrace{\{masse\ molaire\}}_{\text{g/mol}}$$

Solution de l'exercice 5.12

Fe - 55.85 g/mol - 1g / 55.85g/mol = 0.018 mol

Pb - 207.2 g/mol - 1g / 207.2g/mol = 0.005 mol

Mg - 24.31 g/mol - 1g / 24.31g/mol = 0.041 mol

Solution de l'exercice 5.13

1. Z de l'or = 79

Un atome de ^{197}Au a 79 protons, 79 électrons, et $197-79 = 118$ neutrons.

2. Z du strontium = 38

L'isotope strontium 90 a 38 protons, 38 électrons et $90-38 = 52$ neutrons.

Solution de l'exercice 5.14

1. $^{24}_{12}\text{Mg}$, $^{25}_{12}\text{Mg}$ et $^{26}_{12}\text{Mg}$

2. 12 neutrons, 13 neutrons et 14 neutrons

Solution de l'exercice 5.15

$^{13}_7\text{N}$ | 13 | 7 | 6 | azote 13

$^{16}_8\text{O}$ | 16 | 8 | 8 | oxygène 16

$^{17}_8\text{O}$ | 17 | 8 | 9 | oxygène 17

$^{15}_7\text{N}$ | 15 | 7 | 8 | azote 15

Solution de l'exercice 5.16

$^{112}_{48}\text{Cd}$

48 protons, 64 neutrons et 48 électrons

Solution de l'exercice 5.17

1. du magnésium 24.
2. un autre isotope du sodium

Solution de l'exercice 5.18

1. $^{74}_{33}\text{As}$: 33 p^+ , 41 n , 33 e^-

2. $^{127}_{53}\text{I}$: 53 p^+ , 74 n , 53 e^-

3. $^{152}_{63}\text{Eu}$: 63 p^+ , 89 n , 63 e^-

4. $^{209}_{83}\text{Bi}$: 83 p^+ , 126 n , 83 e^-

Solution de l'exercice 5.19

$$\begin{aligned}
 m_a &= 0.3 \cdot 37.00 \text{ uma} + 0.5 \cdot 38.00 \text{ uma} + 0.2 \cdot 40.00 \text{ uma} \\
 &= 38.1 \text{ uma}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 5.20

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol d' 'Au} &\longrightarrow 196.97 \text{ g} \\
 n \text{ mol d' 'Au} &\longrightarrow 31.6 \text{ g} \\
 n &= \frac{31.6 \text{ g} \cdot 1 \text{ mol}}{196.97 \text{ g}} = 0.16 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

31.6 g d'or contiennent 0.16 mol d'atomes d'or.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol d' 'Au} &\longrightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ atome d' 'Au} \\
 0.16 \text{ mol d' 'Au} &\longrightarrow N_a \text{ atome d' 'Au} \\
 N_a &= \frac{0.16 \text{ mol} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ atome}}{1 \text{ mol}} = 9.66 \cdot 10^{22} \text{ atome}
 \end{aligned}$$

31.6 g d'or contiennent $9.66 \cdot 10^{22}$ atomes d'or.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ atome d' 'Au} &\longrightarrow 79 \text{ proton} \\
 9.66 \cdot 10^{22} \text{ atome d' 'Au} &\longrightarrow N_p \text{ proton} \\
 N_p &= \frac{9.66 \cdot 10^{22} \text{ atome} \cdot 79 \text{ proton}}{1 \text{ atome}} = 7.63 \cdot 10^{24} \text{ proton}
 \end{aligned}$$

31.6 g d'or contiennent $7.63 \cdot 10^{24}$ protons.

Solution de l'exercice 5.21

1.

$$\begin{aligned}
 n &= \frac{m}{M} = \frac{35.2 \text{ g}}{24.31 \text{ g/mol}} = 1.45 \text{ mol} \\
 N &= n \cdot N_A = 1.45 \text{ mol} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 8.73 \cdot 10^{23} \text{ atomes}
 \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned}
 n &= \frac{N}{N_A} = \frac{2.2 \cdot 10^{23}}{6.022 \cdot 10^{23}} = 0.37 \text{ mol} \\
 m &= n \cdot M = 0.37 \text{ mol} \cdot 195.08 \text{ g/mol} = 72 \text{ g}
 \end{aligned}$$

3.

$$m = n \cdot M = 3.4 \text{ mol} \cdot 40.08 \text{ g/mol} = 136 \text{ g}$$

Solution de l'exercice 5.22

1.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol de C} &\rightarrow 12 \text{ g} \\
 n \text{ mol de C} &\rightarrow 6 \text{ g} \\
 n &= \frac{6 \text{ g} \cdot 1 \text{ mol}}{12 \text{ g}} = 0.5 \text{ mol}
 \end{aligned}
 \quad
 n = \frac{m}{M} = \frac{6 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} = 0.5 \text{ mol}$$

2.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol de Pt} &\rightarrow 195 \text{ g} \\
 n \text{ mol de Pt} &\rightarrow 97.6 \text{ g} \\
 n &= \frac{97.6 \text{ g} \cdot 1 \text{ mol}}{195 \text{ g}} = 0.5 \text{ mol}
 \end{aligned}
 \quad
 n = \frac{m}{M} = \frac{97.6 \text{ g}}{195 \text{ g/mol}} = 0.5 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol de Pt} &\rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ atome} \\
 0.5 \text{ mol de Pt} &\rightarrow n \text{ atome} \\
 n &= \frac{0.5 \text{ mol} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ atome}}{1 \text{ mol}} = 3.011 \cdot 10^{23} \text{ atome}
 \end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol de Cr} &\rightarrow 52 \text{ g} \\
 n \text{ mol de Cr} &\rightarrow 13 \text{ g} \\
 n &= \frac{13 \text{ g} \cdot 1 \text{ mol}}{52 \text{ g}} = 0.25 \text{ mol}
 \end{aligned}
 \quad
 n = \frac{m}{M} = \frac{13 \text{ g}}{52 \text{ g/mol}} = 0.25 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol de Cr} &\rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ atome} \\
 0.25 \text{ mol de Cr} &\rightarrow n \text{ atome} \\
 n &= \frac{0.25 \text{ mol} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ atome}}{1 \text{ mol}} = 1.51 \cdot 10^{23} \text{ atome}
 \end{aligned}$$

4.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol de Ag} &\rightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ atome} \\
 n \text{ mol de Ag} &\rightarrow 9.02 \cdot 10^{23} \text{ atome} \\
 n &= \frac{9.02 \cdot 10^{23} \text{ atome} \cdot 1 \text{ mol}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ atome}} = 1.51 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 5.23

1. Soit x l'abondance du bore 10 (exprimée en fraction) ; celle du bore 11 est $1 - x$.

$$10.013 \cdot x + 11.009 \cdot (1 - x) = 10.81$$

$$11.009 - 0.996 \cdot x = 10.81 \quad \Rightarrow \quad x = \frac{0.199}{0.996} = 0.200$$

Le bore contient environ **20.0 % de bore 10** et **80.0 % de bore 11**.2. Le bore a $Z = 5$. Le bore 11 possède donc 5 protons, $11 - 5 = 6$ neutrons et 5 électrons.

3.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{5.00}{10.81} = 0.4625 \text{ mol}$$

$$N = n \cdot N_A = 0.4625 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 2.79 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

Solution de l'exercice 5.241. Le lithium 7 possède 3 protons et $7 - 3 = 4$ neutrons.

$$m_{\text{nucléons}} = 3 \cdot 1.672 \cdot 10^{-27} + 4 \cdot 1.674 \cdot 10^{-27} = 1.1712 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

2.

$$m_{\text{noyau}} = 7.016 \cdot 1.660 \cdot 10^{-27} = 1.1647 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\Delta m = m_{\text{nucléons}} - m_{\text{noyau}} = 1.1712 \cdot 10^{-26} - 1.1647 \cdot 10^{-26} = 6.5 \cdot 10^{-29} \text{ kg}$$

3.

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 6.5 \cdot 10^{-29} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 5.9 \cdot 10^{-12} \text{ J}$$

Solution de l'exercice 5.25

1.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2.00}{26.982} = 0.0741 \text{ mol}$$

2.

$$N = n \cdot N_A = 0.0741 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 4.46 \cdot 10^{22} \text{ atomes}$$

3. Un atome de ${}^{27}_{13}\text{Al}$ contient 13 protons, $27 - 13 = 14$ neutrons et 13 électrons. Pour l'échantillon entier :

$$\text{protons} = 13 \cdot 4.46 \cdot 10^{22} = 5.80 \cdot 10^{23}$$

$$\text{neutrons} = 14 \cdot 4.46 \cdot 10^{22} = 6.25 \cdot 10^{23}$$

$$\text{électrons} = 13 \cdot 4.46 \cdot 10^{22} = 5.80 \cdot 10^{23}$$

Solution de l'exercice 5.261. Le fer 56 possède 26 protons, $56 - 26 = 30$ neutrons et 26 électrons.

$$m = 26 \cdot 1.672 \cdot 10^{-27} + 30 \cdot 1.674 \cdot 10^{-27} + 26 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}$$

$$m = 4.347 \cdot 10^{-26} + 5.022 \cdot 10^{-26} + 2.368 \cdot 10^{-29} = 9.372 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

2.

$$m = \frac{9.372 \cdot 10^{-26}}{1.660 \cdot 10^{-27}} = 56.5 \text{ uma}$$

3. La valeur calculée additionne les masses des particules **libres**. Dans le noyau, une partie de la masse est convertie en énergie de cohésion : c'est le **défait de masse**. La masse réelle de l'atome est donc plus petite que la somme des masses de ses particules. De plus, la masse atomique du tableau (55.845 uma) est une **moyenne** pondérée sur tous les isotopes du fer, pas uniquement le fer 56.

Chapitre 6

Le tableau périodique

- Décrire comment les éléments sont organisés dans le tableau périodique donnant lieu à des périodes, des familles et des groupes.
- Décrire les caractéristiques ondulatoires de la lumière (fréquence, la longueur d'onde et énergie) et les régions générales du spectre électromagnétique.
- Décrire la relation entre la longueur d'onde, la fréquence et l'énergie d'une onde électromagnétique.
- Décrire comment la matière interagit avec les rayonnements électromagnétiques et mène aux spectres d'absorption et d'émission.
- Repérer les éléments sur le tableau périodique et les classer en métaux, non-métaux ou métalloïdes.
- Décrire la répartition des électrons en couches, sous-couches et orbitales autour du noyau atomique.
- Prédire les configurations électroniques complète et simplifiée d'un élément grâce au tableau périodique.
- Identifier les électrons de valence d'un atome et leurs correspondance avec les différents groupes du tableau périodique.
- Représenter la structure de Lewis d'un atome donné.
- Définir les termes ions, cations et anions.
- Utiliser la règle de l'octet pour prédire l'ion stable que formera un élément du bloc principal.

A la fin du 18ème siècle, Lavoisier a compilé une liste des 23 éléments connus à l'époque. En 1870, on en connaissait 65, et 88 en 1925. Aujourd'hui, on en dénombre 118.

Les chimistes ont regroupé les éléments de sorte à ce qu'ils n'aient pas à mémoriser individuellement les propriétés de chaque élément. Dans leurs tentatives de classification, plusieurs chercheurs ont remarqué des récurrences, ou périodes, dans leur classification.

6.1 La classification périodique

En 1871, le chimiste russe **Dmitri Mendeleev** (1836-1907) a présenté le premier **tableau périodique**. Il a classé les éléments par masse atomique croissante et il a ensuite organisé les éléments avec des propriétés chimiques similaires dans la même colonne.

Plus tard, le tableau périodique moderne a été introduit. Il classe les éléments par numéro atomique et non par masse atomique, mais le principe est le même que le classement de Mendeleev.

Chaque case du tableau représente un élément différent et contient au moins trois informations :

- le symbole de l'élément
- le numéro atomique de l'élément
- la masse atomique de l'élément

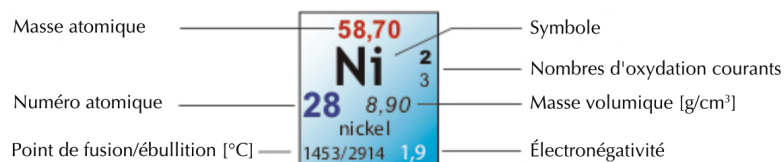


FIGURE 6.1 – Une case du tableau périodique

Le tableau périodique contient souvent des informations supplémentaires sur les éléments, il peut contenir des couleurs différentes ou il peut être écrit dans différentes langues, mais la structure de base du tableau reste la même.

6.1.1 Métaux, non-métaux, métalloïdes

Si aujourd'hui, 86 métaux sont présents dans le tableau de Mendeleïev, seuls sept d'entre eux étaient connus et isolés jusqu'au Moyen Âge :

élément	découverte
or	6000 av. J.-C.
cuivre	4000 av. J.-C.
argent	3500 av. J.-C.
plomb	3500 av. J.-C.
étain	3000 av. J.-C.
fer	1500 av. J.-C.
mercure	750 av. J.-C.

Les **métaux** sont solides à température et pression ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide. Ils ont une apparence brillante et sont de bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont malléables et ductiles.

Les éléments B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po et At sont appelés **métalloïdes**. Les métalloïdes ont les propriétés des métaux et des non-métaux. Leurs propriétés électriques inhabituelles sont employée dans l'industrie des semi-conducteurs et en fabrication informatique.

Le reste des éléments, à droite des métalloïdes, sont appelés **non-métaux**. Les non-métaux ont des propriétés qui sont souvent opposées à celles des métaux. Certains sont des gaz, ils sont de mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité, ils ne sont ni malléables, ni ductiles.

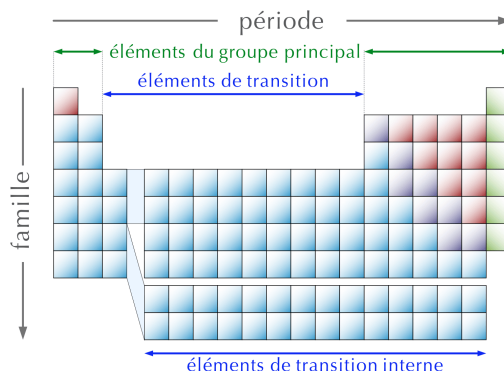


FIGURE 6.2 – Le vocabulaire du tableau périodique

Exercice 6.1

Classez chacun des éléments suivants en métal, non-métal ou métalloïde.

1. le fer (Fe)
2. le silicium (Si)
3. le soufre (S)
4. le sodium (Na)
5. le germanium (Ge)
6. l'oxygène (O)

6.1.2 Les périodes

Les **lignes** du tableau périodique sont appelées **périodes** et chacune est désignée par un nombre de 1 à 7 (première période, deuxième période, etc.). Le nom de tableau périodique provient du fait que les propriétés reviennent périodiquement à chaque fois qu'on change de ligne.

Le tableau périodique regroupe les éléments par période, mais les propriétés chimiques des éléments d'une même période sont différentes. Le classement par période représente l'arrangement des électrons au sein des éléments.

6.1.3 Les familles

Les **colonnes** du tableau périodique sont appelées **familles**. Le tableau périodique classe les éléments de sorte que les éléments ayant des propriétés chimiques similaires apparaissent dans la même colonne formant ainsi une famille d'éléments.

Il y a au total 18 familles et il existe différentes manières de les numérotter. Dans votre tableau périodique, les familles du **groupe principal** sont désignées avec un chiffre romain de I à VIII. Vous verrez peut-être d'autres numérotations, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) a décidé que le système officiel de numérotation des groupes serait de 1 à 18, de gauche à droite. De nombreux tableaux périodiques présentent plusieurs systèmes simultanément.

TABLE 6.1 – Noms de quelques groupes couramment employés.

Groupe	nom	éléments
I	métaux alcalins	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
II	métaux alcalino-terreux	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
VI	chalcogènes	O, S, Se, Te, Po
VII	halogènes	F, Cl, Br, I, At
VIII	les gaz rares (ou gaz nobles)	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Les **éléments de transition internes** ont été décalés dans le tableau périodique afin de rendre ce dernier plus compact.

Exercice 6.2

À l'aide du tableau périodique, indiquez pour chaque élément sa période, son groupe et, s'il en possède un, le nom de sa famille.

1. le sodium (Na)
2. le calcium (Ca)
3. le chlore (Cl)
4. l'argon (Ar)

6.2 Interactions rayonnement-matière

Une onde est une perturbation de l'état physique d'un milieu qui se propage. Elle transporte de l'énergie sans transporter de matière. Par exemple, lorsqu'on lance un caillou dans l'eau, la surface de l'eau est modifiée et des vagues apparaissent à sa surface ; lorsque l'on frappe dans ses mains, cette variation de pression se propage dans l'air ambiant ; quand on frotte une corde de violon avec un archet, on peut voir la corde vibrer et l'entendre grâce à la propagation de la vibration dans l'air.

Les objets quantiques, comme la lumière et les électrons, ont la particularité de se comporter **à la fois** comme des ondes ou des particules. Un électron a, par exemple, une masse et une charge électrique. Il peut être défini comme une particule. Alors que si on laisse cet électron se déplacer librement sans l'observer, il aura les caractéristiques d'une onde. Pour expliquer la structure et le comportement des atomes, il est nécessaire de considérer que les particules ont des propriétés ondulatoires.

6.2.1 Les ondes électromagnétiques

Les ondes qui vont nous intéresser pour décrire les électrons sont les **ondes électromagnétiques**. Une onde électromagnétique est une perturbation du champ électromagnétique qui se propage. Elle a la particularité de se propager aussi bien dans un milieu matériel que dans le vide. Les ondes radio, les ondes lumineuses ou les rayons X sont des exemples d'onde électromagnétique.

6.2.2 Longueur d'onde, fréquence et énergie

Si on dessine un faisceau lumineux sous la forme d'une onde, nous appellerons **longueur d'onde**, la distance entre deux crêtes (ou entre deux creux ou entre deux positions identiques sur l'onde). Si on considère que cette onde se déplace de gauche à droite et si on compte le nombre de crêtes qui passent par un point particulier chaque seconde, on obtient la **fréquence**.

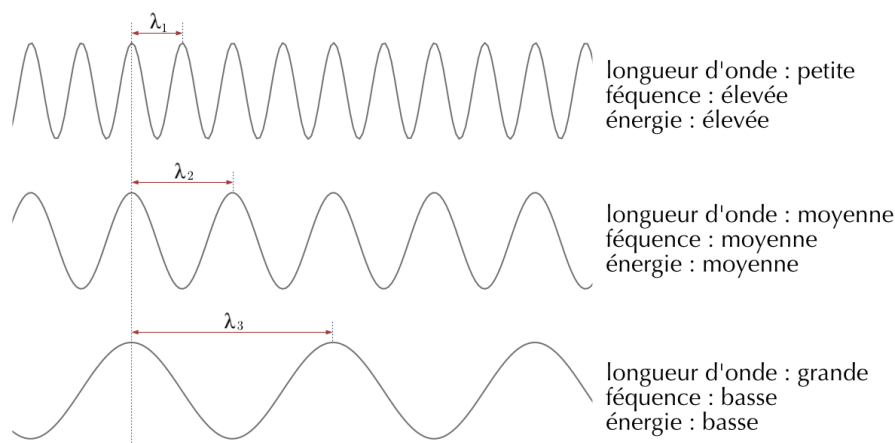


FIGURE 6.3 – Longueur d'onde, fréquence et énergie

La longueur d'onde est exprimée en nanomètre, nm, pour les ondes lumineuses. La fréquence est exprimée en Hertz, Hz, le nombre de cycles par seconde. Longueur d'onde et fréquence sont inversement proportionnelles. Plus la longueur d'onde est élevée, plus la fréquence est basse. Plus la longueur d'onde est petite, plus la fréquence est élevée.

La relation de Planck permet de mettre en relation la fréquence et l'énergie d'un photon selon l'équation :

$$E = h \cdot \nu \quad \text{ou} \quad E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

E : énergie du photon, en J
 h : constante de Planck, $6.625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
 ν : fréquence, en Hz
 λ : longueur d'onde, en m
 c : vitesse de la lumière, $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Exercice 6.3

Une lumière verte a une longueur d'onde de 550 nm. On rappelle : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ et $h = 6.625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

1. Convertissez cette longueur d'onde en mètres.
2. Calculez la fréquence de cette lumière.
3. Calculez l'énergie d'un photon de cette lumière.

6.2.3 Le spectre électromagnétique

L'analyse du rayonnement émis ou absorbé par la matière s'appelle la **spectroscopie**.

Le spectre électromagnétique regroupe l'ensemble de toutes les ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde et de leur fréquence.

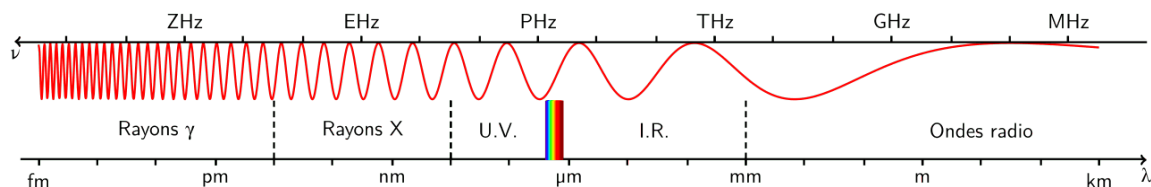


FIGURE 6.4 – Domaines du spectre électromagnétique.

crédit : wikimedia/Benjamin ABEL

Les ondes électromagnétiques sont classées en différentes catégories selon leur longueur d'onde. Les plus connues sont celles de la lumière visible (entre 400 et 750 nm, environ) mais il existe d'autres rayonnements que l'oeil ne perçoit pas.

TABLE 6.2 – Domaine du spectre visible.

couleur	longueur d'onde nm	fréquence 10^{14} Hz	énergie eV
violet	400	7.50	3.10
bleu	450	6.66	2.75
cyan	500	5.99	2.48
vert	550	5.45	2.25
jaune	580	5.16	2.14
orange	600	5.00	2.06
rouge	650	4.62	1.91

6.2.4 Interactions rayonnement-matière

Nous sommes régulièrement confrontés à des interactions entre la matière (les atomes) et un rayonnement électromagnétique. Par exemple, un morceau de fer chauffé va émettre un rayonnement électromagnétique différent selon la température à laquelle il est porté. On peut aussi voir l'absorption de rayonnement comme lors d'une radiographie aux rayons X. Les os absorbent les rayons X alors que les tissus mous (peau, graisse, muscles) sont quasiment transparents aux rayons X.

Des ondes électromagnétiques peuvent être absorbées par un électron augmentant ainsi son niveau d'énergie au-delà de son **état fondamental**. Toutefois, un électron n'absorbera une onde que si celle-ci lui permet d'atteindre un niveau d'énergie bien précis. On parlera alors de **transition électronique** et si l'électron évolue vers un état d'énergie plus élevé, on parlera d'**excitation électronique**.

Un électron qui se trouve dans un état d'énergie supérieure à celle de l'état fondamental va avoir tendance à évoluer vers un état d'énergie plus faible avec l'émission d'une onde électromagnétique. L'électron va donc perdre de l'énergie en éjectant un photon qui possède exactement la différence d'énergie entre les deux états.

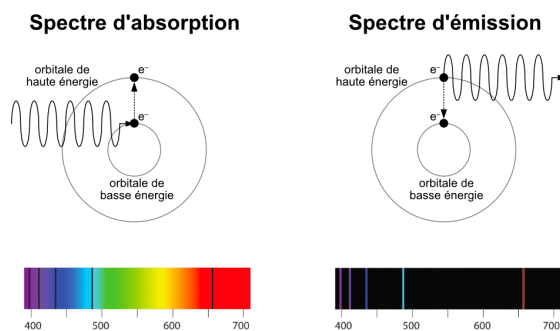


FIGURE 6.5 – Différence entre spectres d'absorption et d'émission

L'électron absorbe de l'énergie tout en restant au sein de l'atome et finira toujours par la réémettre sous forme d'une onde électromagnétique. La mesure de ces quantités de lumière émises ou absorbées forment le principe de base de la spectroscopie.

Exercice 6.4

Répondez aux questions suivantes sur l'interaction entre la lumière et les électrons.

1. Qu'appelle-t-on une transition électronique ?
2. Un électron qui passe de l'état fondamental à un état excité absorbe-t-il ou émet-il un photon ?
3. Un électron qui revient d'un état excité vers l'état fondamental absorbe-t-il ou émet-il un photon ?
4. Quelle relation y a-t-il entre l'énergie du photon échangé et les deux niveaux d'énergie de l'électron ?

6.3 Les orbitales atomiques

Dans les années 1900 Schrödinger développe un modèle atomique plus évolué en utilisant la mécanique quantique, le **modèle standard**.

Ce modèle introduit une description mathématique du mouvement de l'électron appelée **orbitale atomique**. Une orbitale représente un volume de l'espace dans lequel la probabilité de trouver un électron est élevée.

TABLE 6.3 – Résumé des couches, sous-couches et orbitales.

couche	sous-couche	orbitales	électrons	total électrons
1	s	1	2	2
2	s	1	2	8
	p	3	6	
3	s	1	2	18
	p	3	6	
	d	5	10	
4	s	1	2	32
	p	3	6	
	d	5	10	
	f	7	14	

Selon ce modèle, les électrons d'un atome gravitent autour de l'atome à des niveaux d'énergie différents. Ces niveaux sont appelés **couches** et sont situés à différentes distances du noyau. Les couches sont numérotées de 1 à 7 et plus le numéro de la couche est petit, plus la couche est proche du noyau.

Dans une couche les électrons sont distribués en **sous-couches** d'énergie légèrement différentes. On note les sous-couches avec les lettres s, p, d, f et chacune représente une forme d'orbitale différente.

crédit : wikimedia/haade

Les électrons d'une sous-couche peuvent être répartis dans des volumes d'énergie égale appelés orbitales. Il y a une orbitale pour une sous-couche s, trois orbitales pour une p, cinq pour une d, sept pour un f. Une orbitale ne peut être occupée que par deux électrons.

6.3.1 La configuration électronique

La manière dont les électrons sont répartis dans les différentes orbitales peut être représenté par un **diagramme des orbitales atomiques**. Dans ce type de diagramme, les orbitales sont représentées par des cases dans lesquels on place les électrons à disposition. L'orbitale 1s a le niveau d'énergie le plus bas et est la plus proche du noyau.

On utilise ce diagramme pour prédire les liaisons qui se produisent entre deux atomes et pour montrer pourquoi certains éléments se comportent de la même façon.

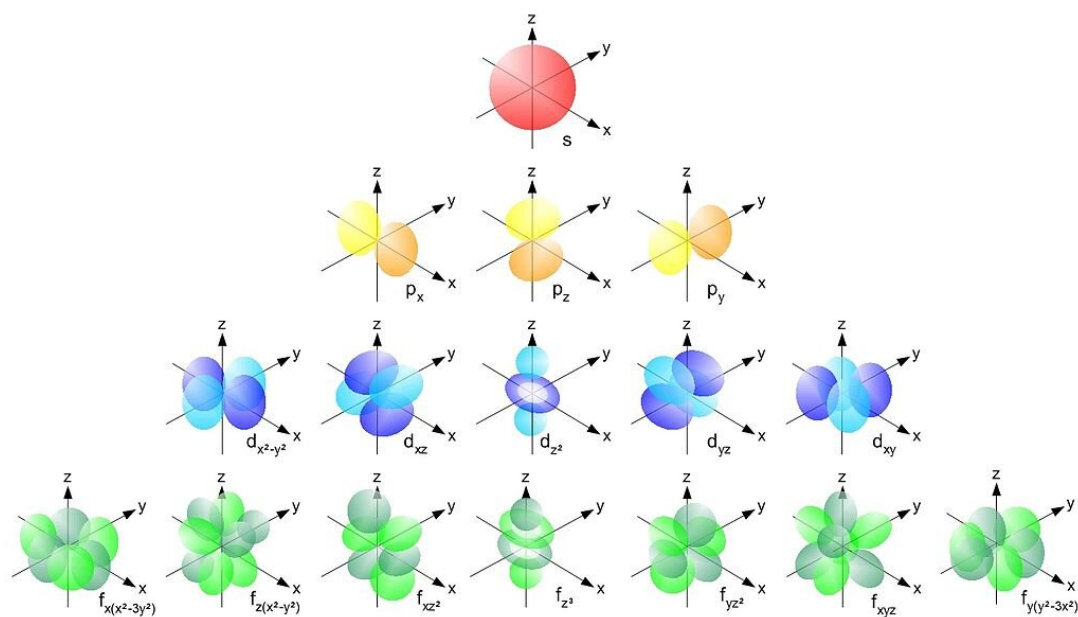


FIGURE 6.6 – Formes des orbitales s, p et d.

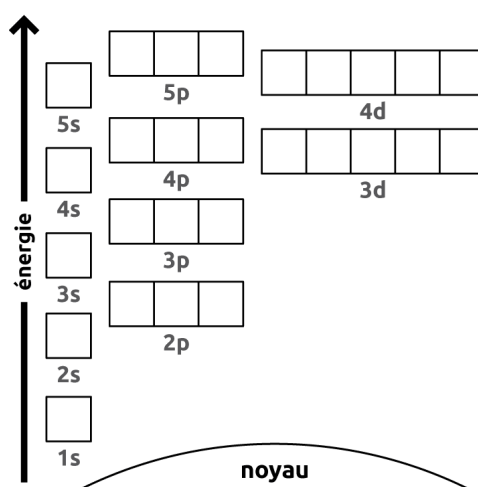


FIGURE 6.7 – Diagramme énergétique des orbitales atomiques.

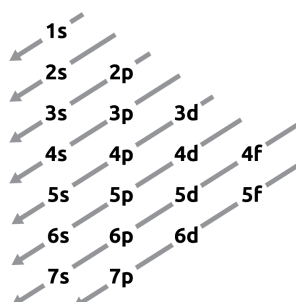


FIGURE 6.8 – Ordre de remplissage des orbitales.

6.3.2 Déterminer une configuration électronique

En connaissant le nombre d'électrons contenus dans un atome, on peut remplir ce diagramme en respectant certaines règles :

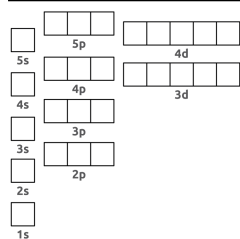
- Les électrons sont placés dans la sous-couche disponible de plus basse énergie.
- On peut placer au maximum 2 électrons dans une orbitale (exclusion de Pauli).
- La Figure 6.8 donne l'ordre de remplissage des orbitales (principe Aufbau).
- Si plusieurs orbitales de même énergie sont disponibles, on remplit le plus d'orbitales possibles avant d'apparier les électrons.

Une fois le diagramme rempli, on en déduit la configuration électronique de l'atome pour le niveau de plus basse énergie. La **configuration électronique** d'un atome est une notation abrégée de la répartition des électrons dans les différentes couches et sous-couches électroniques.

Exercice 6.5

A l'aide des diagrammes suivants, déterminez la configuration électronique de l'atome de carbone et celle de l'atome de sodium :

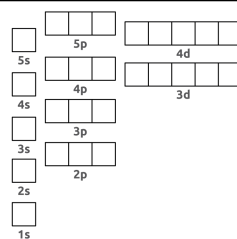
atome de carbone



nombre d'électrons :

structure électronique :

atome de sodium



nombre d'électrons :

structure électronique :

Pour simplifier la notation de la configuration électronique, on indique que les électrons de la dernière couche électronique. On remplace les autres couches par le symbole du gaz rare le plus proche entre crochets. Par exemple, la structure électronique du chlore (Cl) :

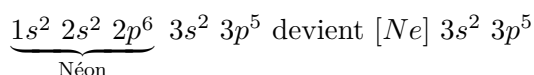


TABLE 6.4 – Configuration électronique des deux premières périodes.

Groupe	Elément	Conf. électronique	Elément	Conf. électronique
I	Li	[He] $2s^1$	Na	[Ne] $3s^1$
II	Be	[He] $2s^2$	Mg	[Ne] $3s^2$
III	B	[He] $2s^2 2p^1$	Al	[Ne] $3s^2 3p^1$
IV	C	[He] $2s^2 2p^2$	Si	[Ne] $3s^2 3p^2$
V	N	[He] $2s^2 2p^3$	P	[Ne] $3s^2 3p^3$
VI	O	[He] $2s^2 2p^4$	S	[Ne] $3s^2 3p^4$
VII	F	[He] $2s^2 2p^5$	Cl	[Ne] $3s^2 3p^5$
VIII	Ne	[He] $2s^2 2p^6 \equiv [\text{Ne}]$	Ar	[Ne] $3s^2 3p^6 \equiv [\text{Ar}]$

Exercice 6.6

Pour chacun des éléments suivants, écrivez la configuration électronique complète, puis la configuration simplifiée (à l'aide du gaz rare précédent).

1. l'azote (N, $Z = 7$)
2. le magnésium (Mg, $Z = 12$)
3. le chlore (Cl, $Z = 17$)
4. le potassium (K, $Z = 19$)

La configuration électronique du niveau de plus basse énergie est appelée **état fondamental**. Les configurations dont la distribution des électrons est différente de l'état fondamental sont appelées **états excités**.

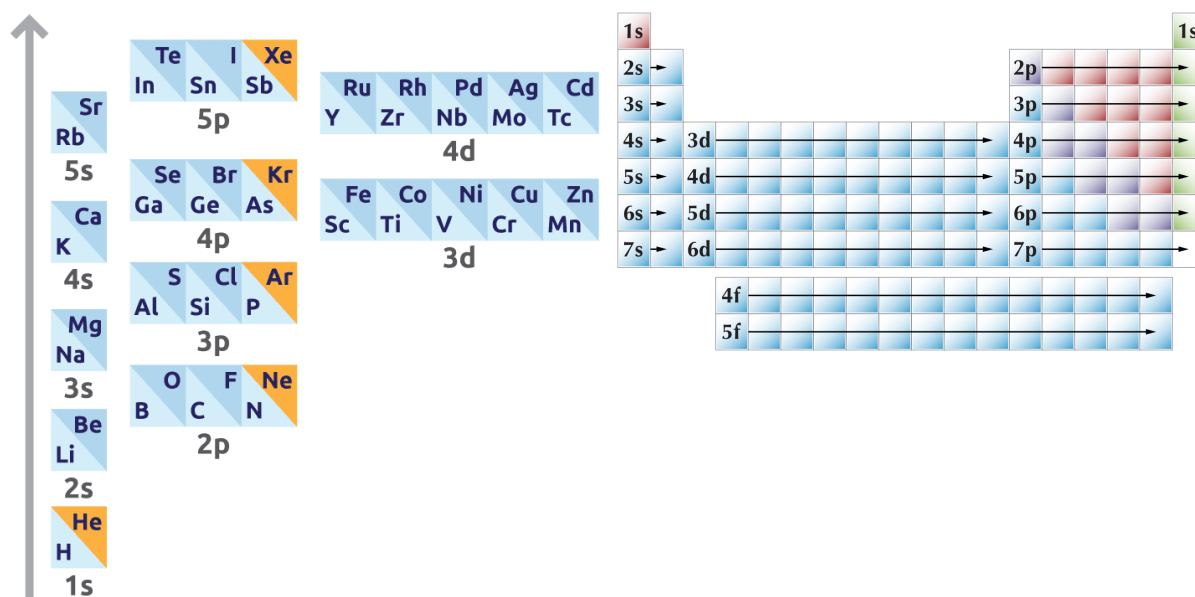


FIGURE 6.9 – Les orbitales atomiques et le tableau périodique.

6.4 Les électrons de valence

Les électrons de valence

Les électrons de valence sont les électrons de la dernière couche électronique d'un atome.

Lorsqu'un chimiste étudie une réaction, il étudie les électrons transférés entre les acteurs de la réaction. Les électrons dont le niveau d'énergie est le plus éloigné du noyau seront retenus de manière moins forte. Ce sont donc ces électrons qui seront impliqués dans les réactions.

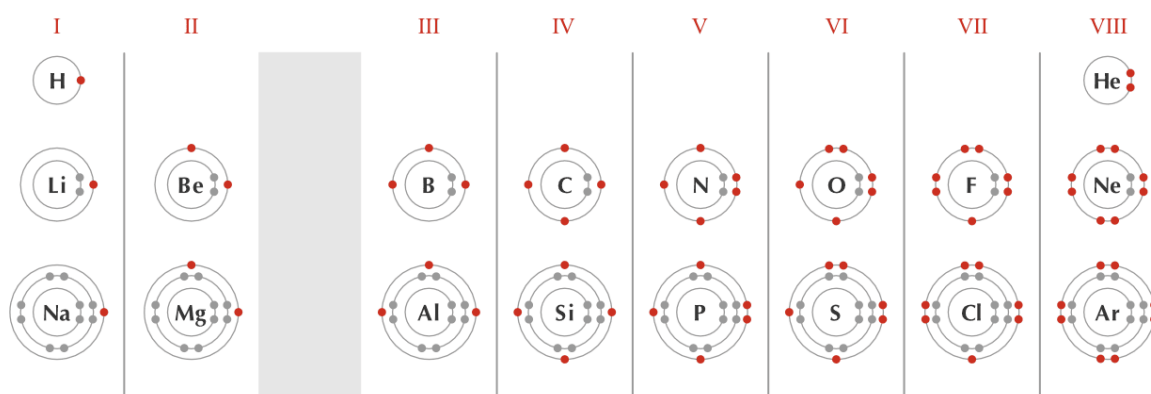


FIGURE 6.10 – Répartition électronique des trois premières périodes.

Exercice 6.7

Pour chaque élément, donnez le nombre d'électrons de valence et le groupe auquel il appartient.

1. le sodium (Na)
2. le carbone (C)
3. l'oxygène (O)
4. le fluor (F)

5. le néon (Ne)

Le chimiste américain **G. N. Lewis** (1875-1946) a proposé un moyen simple de représenter les électrons de valence d'un atome. C'est ce qu'on appelle la **structure de Lewis**.

On utilise les règles suivantes pour dessiner la structure de Lewis d'un atome :

- Le nombre d'électrons de valence est égal au numéro du groupe (I à VIII).
- On place un point à la fois sur chacun des quatre côtés du symbole de l'élément.
- On continue d'ajouter des points, en les appariant, jusqu'à ce que tous les électrons de valence soient utilisés.

TABLE 6.5 – Structure de Lewis des éléments du groupe principal (c = célibataire, p = paire).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\dot{X}$	$\cdot\dot{X}$	$\cdot\dot{X}$	$\cdot\dot{X}\cdot$	$\cdot\overline{X}\cdot$	$ \overline{X}\cdot$	$ \overline{X}\cdot$	$ \overline{X} $
1c	2c	3c	4c	1p 3c	2p 2c	3p 1c	4p

Exercice 6.8

Dessinez la structure de Lewis des éléments des trois premières périodes.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Hydrogène							Hélium
Lithium	Béryllium	Bore	Carbone	Azote	Oxygène	Fluor	Néon
Sodium	Magnésium	Aluminium	Silicium	Phosphore	Soufre	Chlore	Argon

Jeu en ligne — Entraînez-vous à trouver la bonne structure de Lewis à partir des informations fournies sur isotope.ch/lewis.

6.5 La règle de l'octet

Les gaz rares (groupe VIII) sont très peu réactifs car ils ont une très grande stabilité électronique. Ceci est dû au fait que leur couche électronique de valence est complètement remplie avec **huit électrons**, à l'exception de l'hélium, qui en a deux.

Cette observation a conduit à une règle connue sous le nom de **règle de l'octet**.

Règle de l'octet

Les atomes ont tendance à gagner, perdre, ou partager des électrons pour avoir huit électrons dans leur couche de valence.

Le remplissage complet de la couche électronique de valence est le moteur des réactions chimiques.

6.6 Les ions

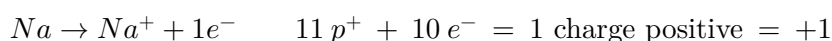
Ion

Un ion est un atome ou un groupe d'atomes qui a gagné ou perdu un ou plusieurs électrons.

Les atomes qui **perdent** un ou plusieurs électrons ont un excédent de charge positive et sont appelés **cations**.

6.6.1 Le cation ou la perte d'électrons

Prenons, par exemple, le sodium. Son numéro atomique est égal à 11, il contient 11 protons et comme l'atome est neutre, il contient également 11 électrons. Avec un électron en moins, l'atome est constitué de 11 protons et 10 électrons. Il a donc une charge positive en excès. il devient un cation. On écrira le cation sodium Na^+ .

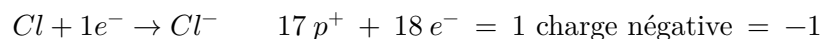


Les atomes qui ont des configurations électroniques équivalentes sont appelés **isoélectroniques**. Le cation sodium est isoélectronique avec le néon.

6.6.2 L'anion ou le gain d'électrons

Les atomes qui **gagnent** un ou plusieurs électrons ont un excédent de charge négative et sont appelés **anions**.

Prenons, par exemple, le chlore. Son numéro atomique est égal à 17, il contient 17 protons et 17 électrons. Avec un électron en plus, l'atome est constitué de 17 protons et 18 électrons. Il a donc une charge négative en excès. il devient un anion. On écrira l'anion chlore Cl^- .



L'anion chlore est isoélectronique avec l'argon.

Exercice 6.9

Déterminer quelle sera la charge des atomes correspondant aux description suivante :

1. Un atome ayant perdu deux électrons
2. Un atome ayant gagné un électron
3. Un atome ayant perdu trois électrons
4. Un atome ayant gagné deux électrons
5. Un atome ayant perdu un électron
6. Un atome ayant gagné trois électrons

6.6.3 Les ions stables - groupe A

Le gain ou la perte de un, deux, ou parfois même trois électrons est possible, mais en général, un atome ne perd ou ne gagne pas plus de trois électrons.

La règle de l'octet nous indique qu'un atome avec huit électrons dans sa couche électronique de valence devient énergétiquement stable. Les **ions stables** formés par les atomes sont donc ceux qui confirment la règle de l'octet.

Dans le tableau périodique, les chiffres romains des groupes A indiquent le nombre d'électrons de valence de chaque élément. On peut utiliser la position d'un élément dans le tableau pour déterminer quel sera l'ion stable formé par cet élément.

Exercice 6.10

Représenter sous leur forme symbolique les ions stables formés par les éléments des périodes n°2 et n°3.

I	II	II	IV	V	VI	VII	VII
Lithium	Béryllium	Bore	Carbone	Azote	Oxygène	Fluor	Néon
Sodium	Magnésium	Aluminium	Silicium	Phosphore	Soufre	Chlore	Argon

6.6.4 Les ions des éléments de transition - groupe B

Déterminer l'ion stable formé par les métaux de transition est plus difficile car ces éléments ne gagneront ou ne perdront pas toujours le même nombre d'électrons.

Les éléments de transition ne respectent pas la règle de l'octet, mais une autre règle appelée la **règle des 18 électrons**. Nous n'aborderons pas cette règle dans le cadre de ce cours.

6.7 Résumé

- Dans le tableau périodique, les éléments sont classés par numéro atomique croissant ; les lignes sont les périodes et les colonnes les familles ou groupes. Les éléments d'une même famille ont des propriétés chimiques semblables.
- On distingue les métaux, les non-métaux et les métalloïdes, aux propriétés intermédiaires.
- La lumière est une onde électromagnétique caractérisée par sa longueur d'onde λ et sa fréquence ν , inversement proportionnelles ($c = \lambda \cdot \nu$).
- Le spectre électromagnétique classe les ondes selon leur longueur d'onde ; la lumière visible s'étend d'environ 400 nm (violet) à 750 nm (rouge).
- Un électron peut absorber un photon pour passer à un niveau d'énergie supérieur ou émettre un photon en revenant à un niveau inférieur ; l'énergie du photon est égale à la différence entre les deux niveaux.
- Les électrons se répartissent autour du noyau en couches, sous-couches et orbitales.
- La configuration électronique s'obtient en remplissant les sous-couches par énergie croissante.
- Les électrons de valence sont ceux de la dernière couche ; leur nombre correspond au numéro de groupe (I à VIII). La structure de Lewis les représente par des points autour du symbole.
- La règle de l'octet : les atomes tendent à posséder 8 électrons de valence en gagnant, perdant ou partageant des électrons.
- Un ion est un atome ayant gagné ou perdu des électrons : un cation (charge positive) résulte d'une perte, un anion (charge négative) d'un gain.

6.8 Exercices supplémentaires

Exercice 6.11

1. Donnez le symbole des éléments suivants : Magnésium, Potassium, Fer, Cuivre
2. Quel est le nom des éléments suivants : C, Cl, Au, Sb
3. Dans quelle période se trouvent les éléments suivants : He, Ge, Rb, I
4. Dans quel groupe se trouvent les éléments suivants : Soufre, Iode, Ca, Sn
5. Proposez le symbole d'un élément correspondant à chacune des descriptions suivantes :
 - un halogène
 - un non-métal
 - un métal alcalin
 - un élément de transition
 - un gaz rare
 - un métal alcalino-terreux

Exercice 6.12

Pour chaque description ci-dessous, déterminez la charge de l'atome, indiquez si l'élément est un cation ou un anion et donnez son symbole.

1. un atome de magnésium avec 12 protons et 10 électrons
2. un atome de fluor avec 9 protons et 10 électrons
3. un atome de lithium avec 3 protons et 2 électrons
4. un atome de soufre avec 16 protons et 18 électrons

Exercice 6.13

Donnez le nom et le symbole des éléments qui correspondent aux descriptions suivantes.

1. 27 protons dans le noyau de chaque atome
2. 50 électrons dans chaque atome neutre
3. 18 électrons dans chaque cation +2
4. 10 électrons dans chaque anion -1

Exercice 6.14

Indiquer le nombre de protons, de neutrons et d'électrons de chacune des espèces suivantes.

1. ^{90}Sr
2. ^{41}K
3. $^{75}_{33}\text{As}$
4. $^{32}_{15}\text{P}$
5. $^{90}\text{As}^{2+}$
6. $^{34}_{16}\text{S}^{2-}$

Exercice 6.15

Dessinez le symbole de Lewis de chacun des éléments suivants : Al, Br, Ar, Ca.

Exercice 6.16

A l'aide du tableau périodique, indiquez quel sera l'ion stable formé par les éléments suivants : Na, Mg, Cl, K, Al, S, Ca, Ga.

Exercice 6.17

Lorsqu'un électron excité d'un atome revient vers un niveau d'énergie plus bas, il émet un photon. On observe une raie d'émission de longueur d'onde 650 nm. Données : $c = 3 \cdot 10^8$ m/s, $h = 6.625 \cdot 10^{-34}$ J · s.

1. À quelle couleur correspond cette raie ? (voir le domaine du spectre visible)
2. Calculez la fréquence puis l'énergie du photon émis.
3. L'électron a-t-il absorbé ou émis de l'énergie ? Que représente l'énergie du photon par rapport aux niveaux de l'électron ?
4. Une autre raie du même atome a une longueur d'onde de 400 nm. Le photon correspondant est-il plus ou moins énergétique que celui à 650 nm ? Justifiez sans calcul.

Exercice 6.18

On étudie l'élément soufre (S, $Z = 16$). À l'aide du tableau périodique, déterminez :

1. sa période et son groupe ;
2. sa configuration électronique complète et simplifiée ;
3. son nombre d'électrons de valence ;
4. sa structure de Lewis (nombre de points, paires et célibataires) ;
5. l'ion stable qu'il forme, en justifiant par la règle de l'octet.

Exercice 6.19

On considère les éléments suivants : soufre (S), chlore (Cl), potassium (K) et calcium (Ca).

1. Donnez l'ion stable formé par chacun de ces éléments.
2. Pour chaque ion, indiquez son nombre d'électrons.
3. Ces quatre ions ont-ils quelque chose en commun ? Avec quel gaz rare sont-ils isoélectroniques ?

Exercice 6.20

On compare trois rayonnements électromagnétiques par leur longueur d'onde : une onde radio (1 m), une lumière visible bleue (450 nm) et un rayon X ($1 \cdot 10^{-10}$ m). Données : $c = 3 \cdot 10^8$ m/s, $h = 6.625 \cdot 10^{-34}$ J · s.

1. Classez ces trois rayonnements de la fréquence la plus basse à la plus élevée.

2. Lequel transporte les photons les plus énergétiques ? Justifiez.

3. Calculez l'énergie d'un photon de lumière bleue (450 nm).

6.9 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 6.1

1. fer : métal
2. silicium : métalloïde
3. soufre : non-métal
4. sodium : métal
5. germanium : métalloïde
6. oxygène : non-métal

Solution de l'exercice 6.2

1. sodium : période 3, groupe I, métaux alcalins
2. calcium : période 4, groupe II, métaux alcalino-terreux
3. chlore : période 3, groupe VII, halogènes
4. argon : période 3, groupe VIII, gaz rares (gaz nobles)

Solution de l'exercice 6.3

1. $\lambda = 550 \text{ nm} = 550 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 5.50 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.
- 2.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8}{5.50 \cdot 10^{-7}} = 5.45 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

- 3.

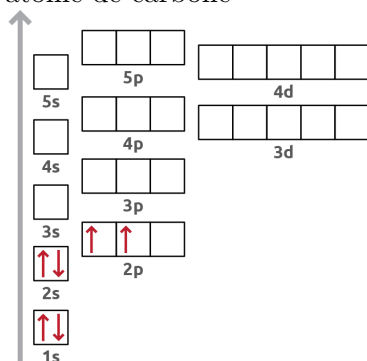
$$E = h \cdot \nu = 6.625 \cdot 10^{-34} \cdot 5.45 \cdot 10^{14} = 3.61 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Solution de l'exercice 6.4

1. C'est le passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre au sein de l'atome.
2. Il **absorbe** un photon : il gagne de l'énergie, c'est une excitation.
3. Il **émet** un photon : il perd de l'énergie.
4. L'énergie du photon absorbé ou émis est exactement égale à la **différence d'énergie** entre les deux niveaux.

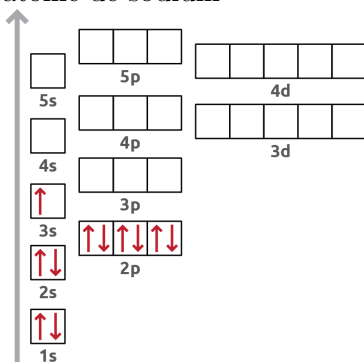
Solution de l'exercice 6.5

— atome de carbone



— nombre d'électrons : 6

— structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^2$
 — atome de sodium



— nombre d'électrons : **11**

— structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Solution de l'exercice 6.6

1. N : $1s^2 2s^2 2p^3 \equiv [\text{He}] 2s^2 2p^3$
2. Mg : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \equiv [\text{Ne}] 3s^2$
3. Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \equiv [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$
4. K : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 \equiv [\text{Ar}] 4s^1$

Solution de l'exercice 6.7

1. sodium : 1 électron de valence, groupe I
2. carbone : 4 électrons de valence, groupe IV
3. oxygène : 6 électrons de valence, groupe VI
4. fluor : 7 électrons de valence, groupe VII
5. néon : 8 électrons de valence, groupe VIII

Solution de l'exercice 6.9

1. $0 - (2e^-) = +2$
2. $0 + (1e^-) = -1$
3. $0 - (3e^-) = +3$
4. $0 + (2e^-) = -2$
5. $0 - (1e^-) = +1$
6. $0 + (3e^-) = -3$

Solution de l'exercice 6.11

1. Donnez le symbole des éléments suivants :
Magnésium : Mg / Potassium : K / Fer : Fe / Cuivre : Cu
2. Quel est le nom des éléments suivants :
C : Carbone- Cl : Chlore / Au : Or / Sb : Antimoine
3. Dans quelle période se trouvent les éléments suivants :
He : 1 / Ge : 4 / Rb : 5 / I : 5
4. Dans quel groupe se trouvent les éléments suivants : Soufre : VI / Iode : VII / Ca : II / Sn : IV

5. Exemples possibles : un halogène : Cl / un non-métal : O / un métal alcalin : Na / un élément de transition : Fe / un gaz rare : Ne / un métal alcalino-terreux : Ca

Solution de l'exercice 6.12

1. +2, cation, Mg^{2+}
2. -1, anion, F^{-}
3. +1, cation, Li^{+}
4. -2, anion, S^{2-}

Solution de l'exercice 6.13

1. Cobalt / Co
2. Étain / Sn
3. Calcium / Ca
4. Fluor / F

Solution de l'exercice 6.14

1. $^{90}Sr : 38 p^{+} / 52 n / 38 e^{-}$
2. $^{41}K : 19 p^{+} / 22 n / 19 e^{-}$
3. $^{75}_{33}As : 33 p^{+} / 42 n / 33 e^{-}$
4. $^{32}_{15}P : 15 p^{+} / 17 n / 15 e^{-}$
5. $^{90}As^{2+} : 33 p^{+} / 57 n / 31 e^{-}$
6. $^{34}_{16}S^{2-} : 16 p^{+} / 18 n / 18 e^{-}$

Solution de l'exercice 6.15

Le nombre d'électrons de valence est donné par le numéro de groupe.

- Al (groupe III) : 3 électrons de valence, soit 3 points célibataires (3c).
- Br (groupe VII) : 7 électrons de valence, soit 3 paires et 1 célibataire (3p 1c).
- Ar (groupe VIII) : 8 électrons de valence, soit 4 paires (4p).
- Ca (groupe II) : 2 électrons de valence, soit 2 points célibataires (2c).

Solution de l'exercice 6.16

- Na : Na^{+}
- Mg : Mg^{2+}
- Cl : Cl^{-}
- K : K^{+}
- Al : Al^{3+}
- S : S^{2-}
- Ca : Ca^{2+}
- Ga : Ga^{3+}

Solution de l'exercice 6.17

1. 650 nm correspond au **rouge**.
- 2.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8}{6.50 \cdot 10^{-7}} = 4.62 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$E = h \cdot \nu = 6.625 \cdot 10^{-34} \cdot 4.62 \cdot 10^{14} = 3.06 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

3. L'électron a **émis** de l'énergie, puisqu'il est revenu vers un niveau plus bas. L'énergie du photon est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux.
4. Plus **énergétique** : une longueur d'onde plus courte (400 nm) correspond à une fréquence plus élevée, donc à une énergie plus grande, car $E = h \cdot c/\lambda$ augmente quand λ diminue.

Solution de l'exercice 6.18

1. Période 3, groupe VI.
2. Complète : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; simplifiée : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$.
3. 6 électrons de valence (groupe VI).
4. 6 points autour du symbole : 2 paires et 2 célibataires (2p 2c).
5. Le soufre gagne 2 électrons pour compléter sa couche de valence à 8 électrons (octet). Il forme l'ion S^{2-} , isoélectronique avec l'argon.

Solution de l'exercice 6.19

1. S^{2-} , Cl^- , K^+ et Ca^{2+} .
2. Nombre d'électrons de chaque ion :
 - S^{2-} : $16 + 2 = 18$ électrons
 - Cl^- : $17 + 1 = 18$ électrons
 - K^+ : $19 - 1 = 18$ électrons
 - Ca^{2+} : $20 - 2 = 18$ électrons
3. Les quatre ions possèdent tous **18 électrons** : ils sont **isoélectroniques** entre eux et avec l'**argon** ($Z = 18$), dont la couche de valence respecte l'octet.

Solution de l'exercice 6.20

1. La fréquence est inversement proportionnelle à la longueur d'onde ($\nu = c/\lambda$). De la plus basse à la plus élevée :

$$\text{onde radio (1 m)} < \text{bleu (450 nm)} < \text{rayon X (1} \cdot 10^{-10} \text{ m)}$$

2. Le **rayon X** : il a la plus courte longueur d'onde, donc la plus haute fréquence et l'énergie par photon la plus grande ($E = h \cdot c/\lambda$).
- 3.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6.625 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{4.50 \cdot 10^{-7}} = 4.42 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Chapitre 7

Molécules et liaisons chimiques

- Expliquer le concept de liaison chimique.
- Identifier les différents types de liaisons chimiques.
- Expliquer le concept d'électronégativité.
- Reconnaître les ions que contient une molécule dans sa formule brute.
- Dessiner la formule développée d'une molécule avec ses covalences et électrovalences.
- Calculer la masse molaire d'une molécule à partir des masses atomiques des atomes qui la composent.
- Calculer le nombre de moles/molécules que contient une masse donnée d'un composé.

En observant le monde autour de nous, on découvre qu'il est composé principalement de corps purs composés et de mélanges de corps purs composés : la roche, les sols, le pétrole, les arbres et le corps humain sont tous des mélanges complexes de composés chimiques liant différents types d'atomes ensemble. **Seuls les gaz rares se trouvent dans la nature sous forme d'atomes isolés.**

7.1 Les molécules

De nombreuses substances existent sous la forme de deux ou plusieurs atomes reliés entre eux de manière si forte qu'ils se comportent comme une seule particule. Ces combinaisons de plusieurs atomes sont appelées molécules. De manière similaire à un atome, une molécule est la plus petite partie d'une substance qui possède les propriétés physiques et chimiques de cette substance. Cependant, une molécule est composée de plus d'un atome.

Molécule

Une molécule est un groupe d'au moins deux atomes liés par une/des liaison(s) chimique(s).

Les chimistes utilisent des formules chimiques pour exprimer la composition des espèces chimiques à l'aide de symboles.

7.1.1 La formule brute

Les molécules sont composées d'atomes. On les représente par une formule, en indiquant les symboles des atomes qui les composent et leur nombre. Cette formule est appelée **formule brute**. La formule brute donne le nombre d'atomes des différents éléments qui forment un composé, exprimés avec les plus petits nombres entiers possibles.

- $NaCl$: 1 atome de sodium et 1 atome de chlore
- O_2 : 2 atomes d'oxygène
- H_2O : 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène

Lorsqu'un atome n'est présent qu'une seule fois dans la molécule, on n'indique pas l'indice 1. La formule brute de l'eau s'écrit donc H_2O et non H_2O_1 , et on écrira CO_2 et non C_1O_2 .

7.2 La masse molaire moléculaire

Masse molaire moléculaire

La masse molaire d'un composé est la masse en grammes d'une mole de molécules de ce composé.

Une molécule de CH_4 contient 1 atome de carbone et 4 atomes d'hydrogène.

Donc, une mole de molécules de CH_4 contient 1 mole d'atomes de carbone et 4 moles d'atomes d'hydrogène.

La masse d'une mole de méthane peut être trouvée en additionnant les masses molaires atomiques du carbone et de l'hydrogène présents dans la molécule :

$$\begin{array}{r} \text{Masse de 1 mol de carbone} = 12.01 \text{ g} \\ \text{Masse de 4 mol d'hydrogène} = 4.032 \text{ g} \quad (4 \cdot 1.008 \text{ g}) \\ \hline \text{Masse de 1 mol de } CH_4 = 16.04 \text{ g} \end{array}$$

Exercice 7.1

On donne les masses molaires atomiques : $H = 1.008$, $C = 12.011$, $O = 15.999$ g/mol.

1. Calculez la masse molaire du dioxyde de carbone CO_2 .
2. Calculez la masse molaire de l'eau H_2O .
3. Combien de moles de CO_2 y a-t-il dans 22.0 g de dioxyde de carbone ?

7.2.1 La formule développée

La formule brute ne permet pas d'indiquer comment les atomes sont reliés entre eux par des liaisons chimiques ou comment ils sont disposés dans l'espace. Comprendre comment les atomes d'une molécule sont disposés et comment ils sont liés entre eux permet d'expliquer les caractéristiques physiques et chimiques d'un composé.

La formule développée identifie l'emplacement des atomes ainsi que leurs liaisons au sein d'une molécule. On utilise la représentation de Lewis pour dessiner les atomes des différents éléments qui sont reliés par des lignes qui représentent les liaisons chimiques.

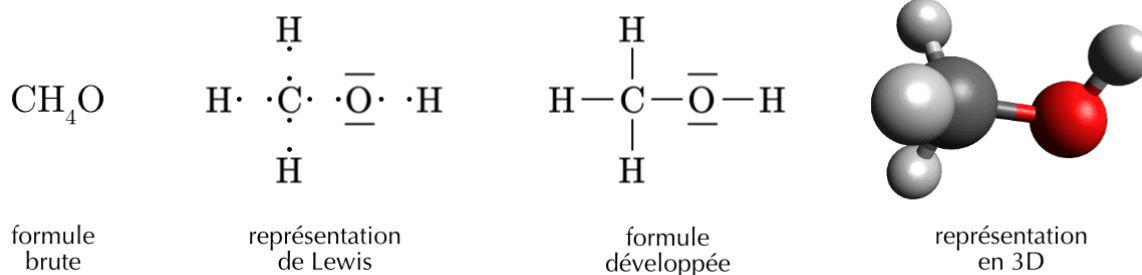


FIGURE 7.1 – La molécule de méthanol.

7.3 Les liaisons chimiques

Pourquoi les atomes se lient entre eux ? Deux atomes liés ensemble forment un système physique dont l'énergie potentielle est plus basse que celle de deux atomes non liés. La nature cherche à minimiser l'énergie d'un système, les atomes ont donc tendance à former des liaisons. **Les atomes se trouvent dans un état plus stables quand ils participent à une liaison que quand ils sont isolés.**

Les forces qui maintiennent les atomes ensemble dans une molécule sont appelées **liaisons chimiques** (ou liaisons intramoléculaires).

On divise les liaisons chimiques en trois familles différentes :

- la **liaison ionique**
- la **liaison covalente**
- la **liaison métallique**

Exercice 7.2

Répondez aux questions suivantes sur les liaisons chimiques.

1. Pourquoi les atomes ont-ils tendance à former des liaisons ? Que devient l'énergie du système ?
2. Comment appelle-t-on les forces qui maintiennent les atomes ensemble dans une molécule ?
3. Citez les trois grandes familles de liaisons chimiques.
4. Quels sont les seuls éléments que l'on trouve dans la nature sous forme d'atomes isolés ? Pourquoi ?

7.3.1 L'électronégativité

Électronégativité

L'électronégativité est la capacité d'un atome à attirer les électrons de liaison.

Plus l'électronégativité d'un élément est élevée, plus il aura tendance à attirer à lui les électrons dans une liaison. **L'électronégativité de chaque élément est indiquée dans votre tableau périodique des éléments.**

Les liaisons sont rarement purement ioniques ou purement covalentes, dans la plupart des substances les liaisons formées se situent quelque part entre la liaison ionique et la liaison covalente.

En se basant sur la différence d'électronégativité (ΔE) entre deux atomes on peut connaître le type de liaison que vont former ces deux atomes.

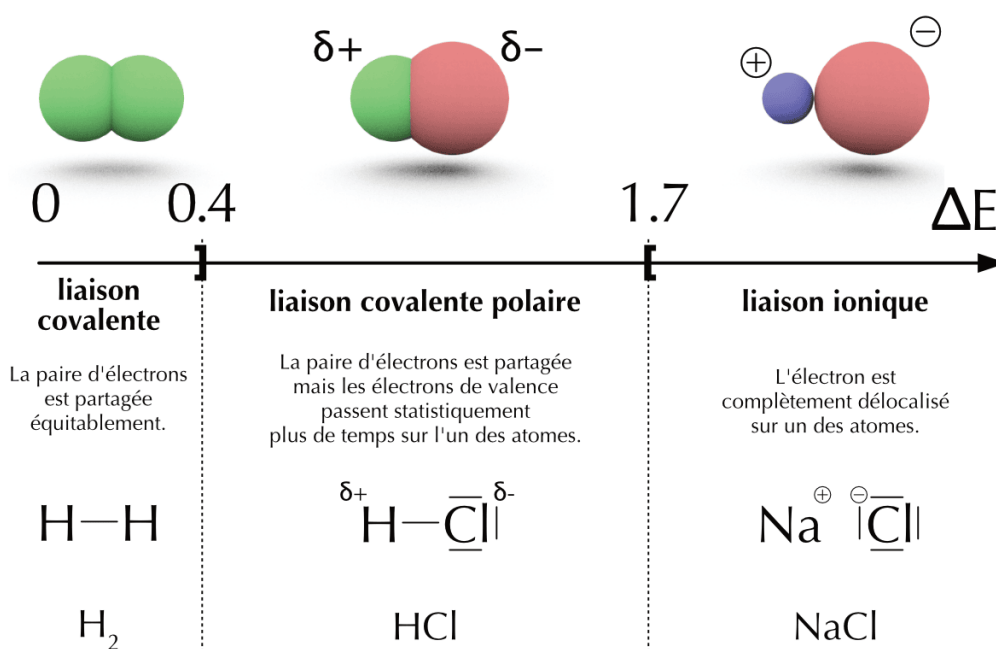


FIGURE 7.2 – Intervalles de ΔE pour déterminer le type de liaison

L'électronégativité de chaque élément est indiquée dans votre tableau périodique des éléments.

Exercice 7.3

On donne les électronégativités (tableau périodique) : Na = 0.9, H = 2.2, Cl = 3.1, O = 3.4.

1. Qu'est-ce que l'électronégativité d'un atome ?
2. Pour la liaison O–H, calculez la différence d'électronégativité ΔE et déduisez le type de liaison. Quel atome attire le plus les électrons ?
3. Pour la liaison Na–Cl, calculez ΔE et déduisez le type de liaison.
4. Pour la liaison Cl–Cl, que vaut ΔE ? Quel est le type de liaison ?

7.3.2 La liaison ionique | métal - non-métal

Liaison ionique

Une liaison ionique résulte du **transfert** d'un ou plusieurs électrons d'un atome à un autre.

La liaison ionique est le résultat du transfert d'un ou plusieurs électrons depuis un métal vers un non-métal afin de satisfaire **la règle de l'octet**. Essayons de former une molécule avec du sodium et du chlore.

- Le sodium a tendance à perdre un électron de valence pour former le cation Na^+
- Le chlore a tendance à gagner un électron de valence pour former l'anion Cl^-

Le sodium et le chlore ont tous les deux un intérêt à former une liaison. L'atome de sodium va perdre un électron qui sera récupéré par l'atome de chlore. Ils compléteront tous les deux leur couche de valence avec huit électrons.

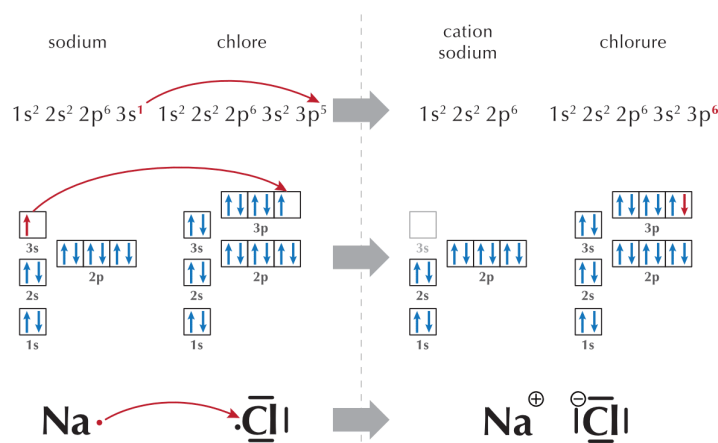


FIGURE 7.3 – Liaison ionique entre chlore et sodium

Deux atomes de sodium réagiront de la même manière avec deux atomes de chlore formant deux molécules de chlorure de sodium. Trois atomes de sodium réagiront avec trois atomes de chlore formant trois molécules de chlorure de sodium, et ainsi de suite... Si l'on fait réagir une mole d'atomes de sodium avec une mole d'atomes de chlore, nous obtiendront une mole de molécules de chlorure de sodium.

Un échantillon de chlorure de sodium ($NaCl$) est constitué d'un très grand nombre de cations Na^+ et d'anions Cl^- . Ces ions forment un réseau tridimensionnel, appelé **réseau ionique**. L'ensemble est **électriquement neutre** car le nombre de cations Na^+ est égal au nombre d'anions Cl^- . Pour un cation Na^+ , on aura un anion Cl^- , on écrira donc la **formule brute** $NaCl$.

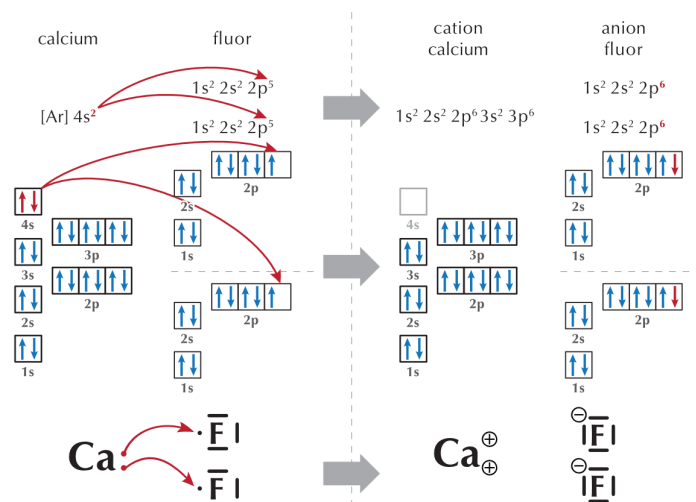


FIGURE 7.4 – Liaison ionique entre calcium et fluor

Le nombre relatif de cations et d'anions n'est pas toujours le même. Prenons par exemple le fluorure de calcium, CaF_2 . Il y a deux fois plus d'anions F^- que de cations Ca^{2+} , on écrira donc la formule brute CaF_2 .

FIGURE 7.5 – Réseaux ioniques formés par NaCl et CaF_2 .

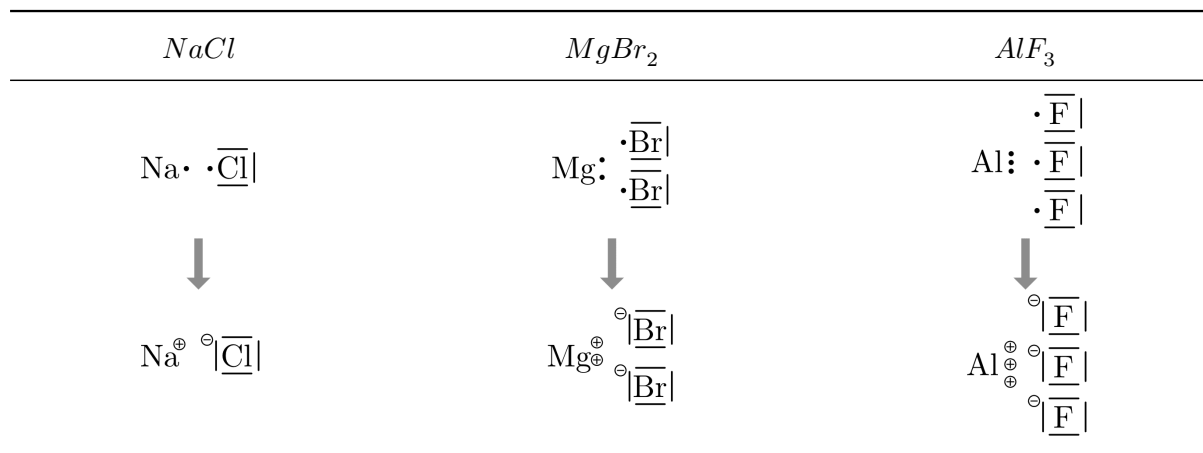
Exercice 7.4

Pour chacun des couples suivants, indiquez le cation, l'anion et donnez la formule brute du composé formé.

	cation	anion	formule brute
a	Lithium	Fluor	
b	Strontium	Iode	
c	Bore	Fluor	
d	Magnésium	Oxygène	
e	Lithium	Azote	
f	Aluminium	Oxygène	

7.3.2.1 Dessiner les liaisons ioniques des composés binaires

- On dessine la structure de Lewis des atomes en plaçant l'élément le plus électronégatif à droite.
- On dessine autant de cations et d'anions nécessaires à appairer tous les électrons célibataires de chaque élément.
- On transfère les électrons des cations aux anions.
- On dessine les paires nouvellement créées et on ajoute les charges négatives ou positives.

**Exercice 7.5**

Remplissez le tableau suivant avec les molécules formées par les ions proposés.

anion/cation	Na^+	Ca^{2+}	Al^{3+}
Cl^-	$NaCl$		
O^{2-}			
P^{3-}			

7.3.3 La liaison covalente | non-métal - non-métal

Liaison covalente

Une liaison covalente résulte du **partage** d'une ou plusieurs paires d'électrons entre deux atomes.

Considérons deux atomes d'hydrogène qui s'approchent l'un de l'autre. Tous les deux ont un seul électron, et chacun a besoin d'un électron supplémentaire pour avoir la même configuration électronique que l'hélium.

Dans cette situation, les électrons de liaison sont **partagés**. C'est une **liaison covalente** qui maintient les atomes ensemble.

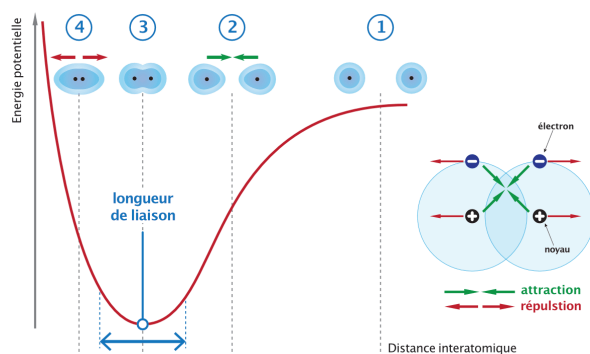


FIGURE 7.6 – Formation de H_2

- Au point 1, les atomes sont éloignés. La distance est trop grande pour que les forces d'attraction et de répulsion puissent agir.
- Au point 2, la distance entre les atomes est suffisante pour que chaque noyau commence à attirer l'électron de l'autre atome. Ces attractions augmentent quand la distance diminue et abaissent l'énergie du système.
- Au point 3 (minimum d'énergie potentielle), l'attraction maximum est atteinte par rapport à la répulsion et le système atteint son minimum d'énergie.
- Au point 4, s'il était atteint, les atomes seraient trop proches et les répulsions pousseraient les noyaux vers le point 3.

Une liaison covalente résulte de l'équilibre entre l'attraction de particules de charges opposées et la répulsion de particules de même charge.



La formation d'une liaison covalente se traduit par une plus grande densité électronique entre les deux noyaux. Les deux atomes d'hydrogène remplissent leur couche de valence avec les électrons qu'ils se prêtent mutuellement.

Dans de nombreuses molécules, pour atteindre un octet complet, les atomes vont partager plus d'une paire d'électrons célibataires. Une liaison covalente peut être **simple**, **double** ou **triple**, selon le nombre de paires d'électrons partagés.

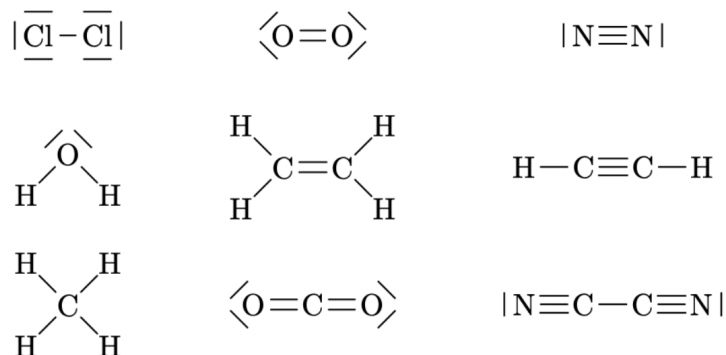
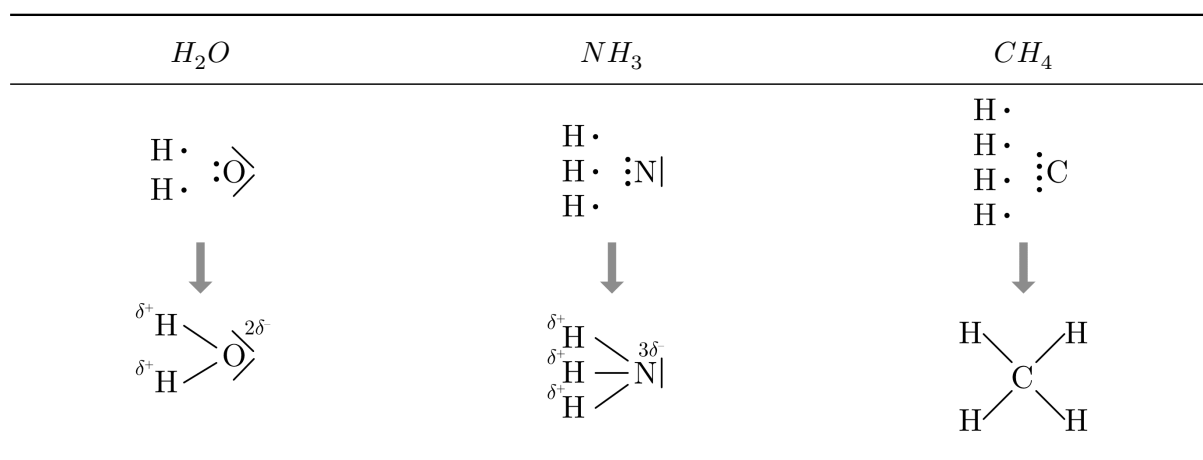


FIGURE 7.7 – Exemples de liaisons covalentes simples, doubles et triples

7.3.3.1 Dessiner les liaisons covalentes des composés binaires

- On dessine la structure de Lewis des atomes en plaçant l'élément le plus électronégatif à droite.
- On dessine autant d'atomes nécessaires à appairer tous les électrons célibataires de chaque élément.
- On dessine les liaisons nouvellement créées et on ajoute les charges partielles s'il y a lieu.
- Plusieurs liaisons covalentes doubles ou triples peuvent être nécessaires.
- On peut utiliser les paires libres pour former des liaisons par covalence de coordination.
- On dessine les liaisons nouvellement créées et on ajoute les charges partielles s'il y a lieu.

**Exercice 7.6**

Pour chaque proposition ci-dessous :

- Complétez le schéma avec la structure de Lewis des atomes et les liaisons formées.
- Donnez la formule brute de chaque composé.

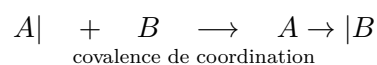
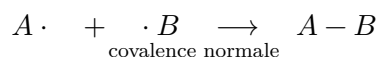


7.3.4 La covalence de coordination

Covalence de coordination

Une covalence de coordination est une liaison covalente où deux électrons partagés proviennent du même atome.

La **covalence de coordination** est un cas particulier de la liaison covalente. Dans le cas de la liaison covalente simple, chaque atome fournit un électron. Dans le cas, de la covalence de coordination, un des deux atomes fournit les deux électrons.



Par exemple, l'acide hypochloreux est constitué de liaisons covalentes normales. Les trois autres acides utilisent les doublets de l'atome de chlore pour former des covalences de coordinations.

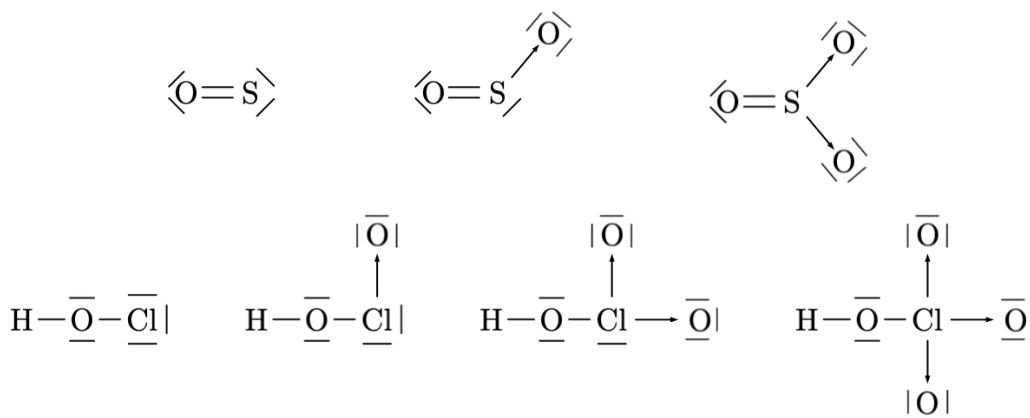


FIGURE 7.8 – Exemples de covalences de coordination.

On dessinera les covalence de coordination en déplaçant le doublet sur l'atome qui le reçoit et en remplaçant le trait de liaison par une flèche.

7.3.5 Les ions polyatomiques

Les ions Na^+ , Mg^{2+} ou Cl^- sont **monoatomique**, ce qui signifie qu'ils sont constitué d'un seul atome ionisé. Il existe des ions **polyatomiques**, tels que NH_4^+ ou SO_4^{2-} . Ils se composent d'atomes liés par des covalences mais ils portent une charge positive ou négative.

ion hydroxyle	ion nitrite	ion carbonate	ion ammonium
OH^-	NO_2^-	CO_3^{2-}	NH_4^+
$H-\underline{\underline{O}} ^\ominus$	$^\ominus \underline{\underline{O}}-\bar{N}=\underline{\underline{O}}\rangle$	$^\ominus \underline{\underline{O}}\rangle \quad \begin{array}{c} \diagup \\ C=O \rangle \\ \diagdown \\ \underline{\underline{O}} ^\ominus \end{array}$	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & N^+ & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$

Quand un ion polyatomique est présent plusieurs fois dans une molécule, on l'indique dans la formule brute par des parenthèses et un indice comme dans les exemples : $Ca(OH)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ca(HCO_3)_2$.

Exercice 7.7

Complétez le tableau en indiquant quel cation et quel anion forment les molécules ci-dessous ainsi que leur nombre :

formule	cation	anion
$NaNO_2$		
H_2SO_4		
CaS_2O_3		
Li_2CO_3		
$Mg_3(PO_4)_2$		

Jeu en ligne — Entraînez-vous à trouver la charge des ions sur isotope.ch/charges.

7.3.6 Dessiner les composés ternaires

- De gauche à droite, dessiner le modèle de Lewis de chacun des éléments présents dans la molécule.
- Dessiner d'abord les éléments de la colonne I, II ou III.
- Dessiner ensuite autant d'oxygène qu'il y a d'électrons libres dans la première colonne.
- Dessiner ensuite les éléments autres que l'oxygène.
- Dessiner ensuite les oxygènes restants.
- Dessiner les covalences ou électrovalences selon les différences d'électronégativité.

Exercice 7.8

Dessinez la formule développée à l'aide du schéma fourni pour les composés KNO_2 et $CaCO_3$

I, II et III	Autant d'oxygène que d'électrons libres I, II et III	élément autres que l'oxygène	oxygènes restants	I, II et III	Autant d'oxygène que d'électrons libres I, II et III	élément autres que l'oxygène	oxygènes restants

7.3.7 La liaison métallique | métal - métal

Liaison métallique

Liaison chimique dans laquelle les électrons mobiles sont partagés entre plusieurs noyaux.

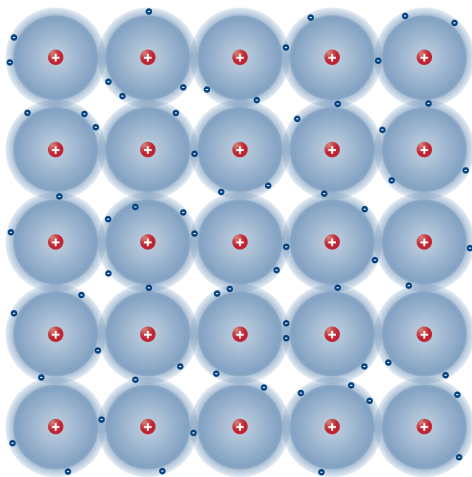


FIGURE 7.9 – Modèle de la liaison métallique

Les métaux ne réagissent pas vraiment avec d'autres métaux pour former des composés. Les métaux se combinent pour former des **alliages**, c'est-à-dire un **mélange homogène** d'un métal dans un autre.

Le modèle de la **liaison métallique** propose que tous les atomes du métal partagent leurs électrons de valence pour former un "océan" d'électrons. Les électrons externes sont libres de se déplacer dans tout l'échantillon. Les noyaux sont positionnés dans cet océan de manière ordonnée à des endroits précis. La forme de l'échantillon est maintenue par l'attraction électrostatique entre les cations métalliques (charge positive) et les électrons de valence mobiles (charge négative).

La capacité qu'ont les électrons de valence de se déplacer dans tout l'échantillon donne au métal ses propriétés physiques.

- Les solides métalliques sont de bons **conducteurs de l'électricité et de la chaleur**.
- Ils sont **malléables** (Ils peuvent être martelé en feuilles très minces).
- Ils sont **ductiles** (Ils peuvent être étirés en fils très fins).

7.3.8 Les alliages

Un alliage est un mélange homogène entre un métal de base et un ou plusieurs autres éléments, qui peuvent être des métaux ou non-métaux. L'alliage de métaux est l'un des principaux moyens de modifier les propriétés des éléments métalliques purs. Par exemple, l'or pur est trop mou pour être utilisé en orfèvrerie, mais les alliages d'or sont plus adaptés.

TABLE 7.1 – Exemples d’alliages communs.

métal	composition	alliages
fer	fer + carbone (moins de 2% en masse de carbone)	fonte
	fer + carbone (2% à 7% en masse de carbone)	acier
	fer + carbone + nickel + chrome	acier inoxydable
cuivre	cuivre + étain	bronze
	cuivre + zinc	laiton
or	or + argent + cuivre	or jaune
	or + nickel + recouvert d’une fine couche de rhodium	or blanc

7.4 Résumé

- Une liaison chimique est la force qui maintient les atomes ensemble dans une molécule ; les atomes se lient car l’énergie du système lié est plus basse que celle des atomes isolés. Seuls les gaz rares restent isolés.
- On distingue trois familles de liaisons : ionique, covalente et métallique.
- L’électronégativité mesure la capacité d’un atome à attirer les électrons de liaison. La différence d’électronégativité ΔE entre deux atomes détermine le type de liaison.
- La formule brute indique le nombre d’atomes de chaque élément ; dans un composé ionique, elle traduit la neutralité électrique. Un ion polyatomique est un groupe d’atomes liés portant une charge globale.
- La formule développée montre comment les atomes sont liés — liaisons simples, doubles, triples ou covalence de coordination — en respectant la règle de l’octet.
- La masse molaire moléculaire (g/mol) est la somme des masses molaires atomiques de tous les atomes de la formule.
- On relie la masse et la quantité de matière par $n = \frac{m}{M}$, et le nombre de molécules (ou de motifs) par $N = n \cdot N_A$.

7.5 Exercices supplémentaires

Exercice 7.9

Pour chacun des composés suivants, indiquez l'électronégativité de chaque atome (E_1 , E_2), la différence d'électronégativité (ΔE) et le type de liaison formée.

	composé	E_1	E_2	ΔE	type de liaison
a	$CaCl_2$				
b	H_2O				
c	$LiBr$				
d	N_2				
e	CH_4				

Exercice 7.10

À l'aide de la représentation de Lewis montrez les pertes et gains d'électrons qui mènent à la formation des composés ci-dessous.



Exercice 7.11

Prédire la formule brute des composés ioniques formés avec les paires d'éléments suivants :

Aluminium et Fluor

Potassium et Soufre

Sodium et Oxygène

Magnésium et azote

Exercice 7.12

Complétez le tableau suivant selon l'exemple donné en première ligne :

		cation		anion	molécule formée
a	1	Mg^{2+}	2	Br^{-}	$MgBr_2$
b					AlF_3
c		Ca^{2+}			Ca_3P_2
d	3	Na^{+}	1		

Exercice 7.13

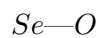
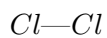
Indiquez le type de liaison qui forment les composés suivants :

	composé	formule	type de liaison
a	le fer	Fe	
b	le chlorure de sodium	$NaCl$	
c	l'eau	H_2O	
d	l'oxygène	O_2	
e	l'argon	Ar	

Exercice 7.14

Pour chaque liaison représentée ci-dessous :

- Indiquez quel est le type de liaisons.
- Indiquez quel est l'atome le plus électronégatif.



Exercice 7.15

Calculez la masse molaire moléculaire des composés suivants.

formule	masse molaire
$SrCl_2$	
KNO_3	
NH_4Cl	
$Ca_3(PO_4)_2$	
$Mg(NO_2)_2$	
CH_3COOH	

Exercice 7.16

Indiquez le nombre d'atomes de chaque élément présent dans les formules ci-dessous :

formule	éléments
$SrCl_2$	
KNO_3	
NH_4Cl	
$Ca_3(PO_4)_2$	
$Mg(NO_2)_2$	
$Al_2(SO_4)_3$	
CH_3COOH	

Exercice 7.17

Complétez le tableau en indiquant quel cation et quel anion forment les molécules ci-dessous ainsi que leur nombre :

formule	cation	anion	formule	cation	anion
$Fe(OH)_2$			K_2SO_3		
$Ca(MnO_4)_2$				Fe^{3+}	$3 NO_3^-$
	$3 Li^+$	PO_4^{3-}	CH_3COONH_4		

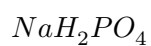
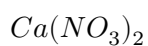
Exercice 7.18

Complétez le tableau ci dessous, calculant la masse molaire du composé en g/mol et le nombre de moles contenues dans 3.5g de ce composé.

	substance	masse molaire en g/mol	moles contenues dans 3.5g
1	$NaOH$		
2	H_2O		
3	$MgCl_2$		
4	H_3PO_4		
5	$Al_2(SO_4)_3$		
6	$(NH_4)_2SO_4$		

Exercice 7.19

Dessinez la formule développée des composés ci-dessous.



Exercice 7.20

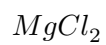
1. Quelle est la masse molaire du saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$?
2. Un morceau de sucre contient 5g de saccharose. Combien de moles de saccharose sont contenues dans un morceau de sucre ?
3. Combien de molécules et d'atomes au total sont contenus dans un morceau de sucre ?

Exercice 7.21

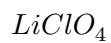
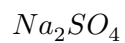
Si un échantillon de propane, C_3H_8 , contient un total de $6.0 \cdot 10^{23}$ atomes de carbone, combien de molécules de propane sont présentes dans l'échantillon ?

Exercice 7.22

Pour chacun des composés suivants, dessinez la formule développée (notation de Lewis) du composé et indiquez le type de liaison impliqué.

**Exercice 7.23**

Dessinez la formule développée des composés ci-dessous.



Exercice 7.24

On fait réagir du magnésium avec du chlore. Électronégativités : $\text{Mg} = 1.3$, $\text{Cl} = 3.1$. Masses molaires : $\text{Mg} = 24.305$, $\text{Cl} = 35.45$ g/mol.

1. Quels ions le magnésium et le chlore forment-ils ? Justifiez par la règle de l'octet.
2. Écrivez la formule brute du composé et donnez son nom.
3. À l'aide de ΔE , indiquez le type de liaison.
4. Calculez la masse molaire du composé.
5. Combien de moles et combien de motifs (unités formulaires) y a-t-il dans 19.0 g de ce composé ?

Exercice 7.25

On considère plusieurs liaisons. Électronégativités : $\text{Na} = 0.9$, $\text{H} = 2.2$, $\text{C} = 2.5$, $\text{Cl} = 3.1$, $\text{O} = 3.4$.

1. Pour chaque liaison, calculez ΔE : Cl-Cl , C-O , H-Cl , Na-Cl .
2. Classez ces liaisons de la moins polaire à la plus ionique.
3. Parmi elles, laquelle est purement covalente ? Laquelle est ionique ?

Exercice 7.26

Le carbonate de calcium a pour formule $CaCO_3$. Masses molaires : $Ca = 40.078$, $C = 12.011$, $O = 15.999$ g/mol.

1. Quel cation et quel anion composent ce composé ?
2. Calculez sa masse molaire.
3. Combien de moles de $CaCO_3$ y a-t-il dans 25.0 g ?
4. Combien d'ions carbonate et combien d'atomes d'oxygène cet échantillon contient-il ?

Exercice 7.27

On considère la molécule de dioxyde de carbone, $O = C = O$. Masses molaires : $C = 12.011$, $O = 15.999$ g/mol.

1. Cette molécule est formée entre des non-métaux : quel type de liaison relie les atomes ?
2. Combien de liaisons covalentes y a-t-il entre le carbone et chaque oxygène ? Comment appelle-t-on ce type de liaison ?
3. Le carbone possède 4 électrons de valence et chaque oxygène en possède 6. Vérifiez que chaque atome respecte la règle de l'octet dans cette molécule.
4. Calculez la masse molaire du CO_2 .

7.6 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 7.1

1.

$$M(\text{CO}_2) = 12.011 + 2 \cdot 15.999 = 44.01 \text{ g/mol}$$

2.

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1.008 + 15.999 = 18.02 \text{ g/mol}$$

3.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{22.0}{44.01} = 0.500 \text{ mol}$$

Solution de l'exercice 7.2

1. Deux atomes liés ont une énergie potentielle plus basse que deux atomes isolés. La nature tend à minimiser l'énergie : les atomes forment donc des liaisons pour être plus stables. L'énergie du système **diminue**.
2. Les **liaisons chimiques** (ou liaisons intramoléculaires).
3. La liaison **ionique**, la liaison **covalente** et la liaison **métallique**.
4. Les **gaz rares** (groupe VIII) : leur couche de valence est déjà complète (octet), ils sont donc stables et n'ont pas besoin de former de liaisons.

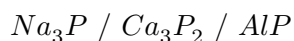
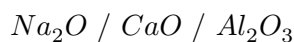
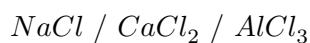
Solution de l'exercice 7.3

1. L'électronégativité est la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison.
2. $\Delta E = 3.4 - 2.2 = 1.2$: **covalence polaire**. C'est l'oxygène (le plus électronégatif) qui attire le plus les électrons.
3. $\Delta E = 3.1 - 0.9 = 2.2$: **liaison ionique** (électrovalence).
4. $\Delta E = 3.1 - 3.1 = 0$: **covalence pure** (les deux atomes attirent les électrons de manière identique).

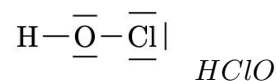
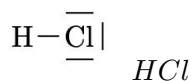
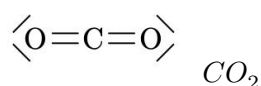
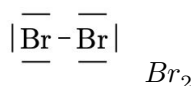
Solution de l'exercice 7.4

- a. $\text{Li}^+ / \text{F}^- / \text{LiF}$
- b. $\text{Sr}^{2+} / \text{I}^- / \text{SrI}_2$
- c. $\text{B}^{3+} / \text{F}^- / \text{BF}_3$
- d. $\text{Mg}^{2+} / \text{O}^{2-} / \text{MgO}$
- e. $\text{Li}^+ / \text{N}^{3-} / \text{Li}_3\text{N}$
- f. $\text{Al}^{3+} / \text{O}^{2-} / \text{Al}_2\text{O}_3$

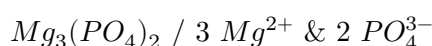
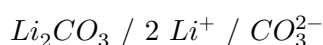
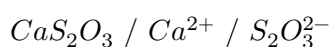
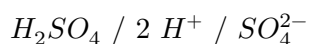
Solution de l'exercice 7.5



Solution de l'exercice 7.6



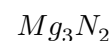
Solution de l'exercice 7.7



Solution de l'exercice 7.9

- $CaCl_2$: 1.0 / 3.1 / 2.1 / électrovalence
- H_2O : 2.2 / 3.4 / 1.2 / covalence polaire
- $LiBr$: 1.0 / 3.0 / 2 / électrovalence
- N_2 : 2.9 / 2.9 / 0 / covalence pure
- CH_4 : 2.5 / 2.2 / 0.3 / covalence polaire

Solution de l'exercice 7.11



Solution de l'exercice 7.12

- $1 Mg^{2+} / 2 Br^- / MgBr_2$
- $1 Al^{3+} / 3 F^- / AlF_3$
- $3 Ca^{2+} / 2 P^{3-} / Ca_3P_2$
- $3 Na^+ / 1 P^{3-} / Na_3P$

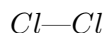
Solution de l'exercice 7.13

- liaison métallique
- électrovalence
- covalence polaire
- covalence pure
- pas de liaison (gaz rare)

Solution de l'exercice 7.14

$\Delta E = 4 - 2 = 2$

électrovalence (F)



$\Delta E = 0$

covalence pure (-)



$\Delta E = 3.4 - 2.6 = 0.8$

covalence polaire (O)



$\Delta E = 2.7 - 2.2 = 0.5$

covalence polaire (I)

Solution de l'exercice 7.15

$SrCl_2 : 158.52 \text{ g/mol}$

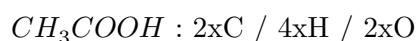
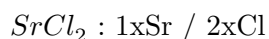
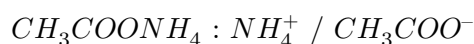
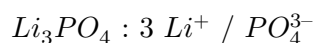
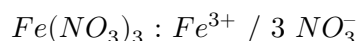
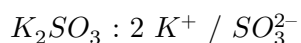
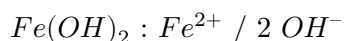
$KNO_3 : 101.10 \text{ g/mol}$

$NH_4Cl : 53.49 \text{ g/mol}$

$Ca_3(PO_4)_2 : 310.17 \text{ g/mol}$

$Mg(NO_2)_2 : 116.32 \text{ g/mol}$

$CH_3COOH : 60.05 \text{ g/mol}$

Solution de l'exercice 7.16**Solution de l'exercice 7.17****Solution de l'exercice 7.18**

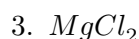
$22.99 + 15.999 + 1.008 = 40.00 \text{ g/mol}$

$3.5 \text{ g} / 40.00 \text{ g/mol} = 0.09 \text{ mol}$



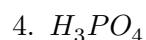
$2 \cdot 1.008 + 15.999 = 18.02 \text{ g/mol}$

$3.5 \text{ g} / 18.02 \text{ g/mol} = 0.19 \text{ mol}$



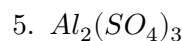
$24.305 + 2 \cdot 35.45 = 95.21 \text{ g/mol}$

$3.5 \text{ g} / 95.21 \text{ g/mol} = 0.04 \text{ mol}$



$3 \cdot 1.008 + 30.974 + 4 \cdot 15.999 = 97.99 \text{ g/mol}$

$3.5 \text{ g} / 97.99 \text{ g/mol} = 0.04 \text{ mol}$



$2 \cdot 26.982 + 3 \cdot 32.06 + 12 \cdot 15.999 = 342.13 \text{ g/mol}$

$3.5 \text{ g} / 342.13 \text{ g/mol} = 0.010 \text{ mol}$



$2 \cdot 14.007 + 8 \cdot 1.008 + 32.06 + 4 \cdot 15.999 = 132.13 \text{ g/mol}$

$3.5 \text{ g} / 132.13 \text{ g/mol} = 0.03 \text{ mol}$

Solution de l'exercice 7.20

1.

$$\begin{aligned}
 MM_{C_{12}H_{22}O_{11}} &= 12 \cdot MM_C + 22 \cdot MM_H + 11 \cdot MM_O \\
 &= 12 \cdot 12.011 + 22 \cdot 1.008 + 11 \cdot 15.999 \\
 &= 342.30 \text{ g/mol}
 \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol de saccharose} &\longrightarrow 342.30 \text{ g} \\
 n \text{ mol de saccharose} &\longrightarrow 5 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$n = \frac{5 \text{ g} \cdot 1 \text{ mol}}{342.30 \text{ g}} = 1.46 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

1 morceau de sucre contient 0.0146 mol de saccharose

3.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol de saccharose} &\longrightarrow 6.022 \cdot 10^{23} \text{ molécules de saccharose} \\
 0.0146 \text{ mol de saccharose} &\longrightarrow N \text{ molécules de saccharose}
 \end{aligned}$$

$$N = \frac{0.0146 \text{ mol} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ molécules}}{1 \text{ mol}} = 8.8 \cdot 10^{21} \text{ molécules}$$

1 morceau de sucre contient $8.8 \cdot 10^{21}$ molécules de saccharose.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ molécule de saccharose} &\longrightarrow 45 \text{ atomes} \\
 8.8 \cdot 10^{21} \text{ molécules de saccharose} &\longrightarrow N_{tot} \text{ atomes}
 \end{aligned}$$

$$N_{tot} = \frac{8.8 \cdot 10^{21} \text{ molécules} \cdot 45 \text{ atomes}}{1 \text{ molécule}} = 3.96 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

1 morceau de sucre contient $3.96 \cdot 10^{23}$ atomes en tout.**Solution de l'exercice 7.21**

$$\begin{aligned}
 1 \text{ molecule de } C_3H_8 &\longrightarrow 3 \text{ atome de } C \\
 n \text{ molecule de } C_3H_8 &\longrightarrow 6.0 \cdot 10^{23} \text{ atome de } C
 \end{aligned}$$

$$n = \frac{6.0 \cdot 10^{23} \text{ atome} \cdot 1 \text{ molecule}}{3 \text{ atome}} = 2.0 \cdot 10^{23} \text{ molecule}$$

Solution de l'exercice 7.24

1. Le magnésium (groupe II) perd 2 électrons pour compléter son octet : Mg^{2+} . Le chlore (groupe VII) gagne 1 électron : Cl^- .
2. Pour être neutre, il faut 2 anions Cl^- par cation Mg^{2+} : la formule brute est $MgCl_2$, le **chlorure de magnésium**.
3. $\Delta E = 3.1 - 1.3 = 1.8$: liaison **ionique** (électrovalence).
- 4.

$$M(MgCl_2) = 24.305 + 2 \cdot 35.45 = 95.21 \text{ g/mol}$$

5.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{19.0}{95.21} = 0.200 \text{ mol}$$

$$N = n \cdot N_A = 0.200 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 1.20 \cdot 10^{23} \text{ motifs}$$

Solution de l'exercice 7.25

1. Différences d'électronégativité :
 - Cl-Cl : $\Delta E = 3.1 - 3.1 = 0$
 - C-O : $\Delta E = 3.4 - 2.5 = 0.9$
 - H-Cl : $\Delta E = 3.1 - 2.2 = 0.9$
 - Na-Cl : $\Delta E = 3.1 - 0.9 = 2.2$
2. De la moins polaire à la plus ionique :

$$Cl-Cl (0) < C-O \approx H-Cl (0.9) < Na-Cl (2.2)$$
3. **Cl-Cl** est purement covalente ($\Delta E = 0$) ; **Na-Cl** est ionique ($\Delta E = 2.2$, la plus grande différence).

Solution de l'exercice 7.26

1. Le cation calcium Ca^{2+} et l'anion carbonate CO_3^{2-} .
- 2.

$$M(CaCO_3) = 40.078 + 12.011 + 3 \cdot 15.999 = 100.09 \text{ g/mol}$$

3.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{25.0}{100.09} = 0.250 \text{ mol}$$

4. Chaque motif contient 1 ion carbonate et 3 atomes d'oxygène.

$$N(CO_3^{2-}) = 0.250 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 1.51 \cdot 10^{23} \text{ ions}$$

$$N(O) = 3 \cdot 1.51 \cdot 10^{23} = 4.52 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

Solution de l'exercice 7.27

1. Une liaison **covalente** (deux non-métaux qui partagent des électrons).
2. Deux liaisons entre le carbone et chaque oxygène : c'est une **liaison double**.
3. Le carbone partage 4 paires d'électrons (une double liaison avec chaque oxygène) : il s'entoure de 8 électrons (octet). Chaque oxygène partage 2 paires avec le carbone (4 électrons) et porte 2 doublets non liants (4 électrons) : il s'entoure lui aussi de 8 électrons (octet).
- 4.

$$M(CO_2) = 12.011 + 2 \cdot 15.999 = 44.01 \text{ g/mol}$$

Chapitre 8

Géométrie moléculaire et polarité

- Utiliser la méthode VSEPR pour déterminer la géométrie d'une molécule.
- Utiliser la méthode VSEPR pour déterminer des angles de liaison.
- Expliquer le concept de polarité et identifier une molécule polaire.
- Expliquer le concept de liaison intermoléculaire.
- Identifier les différents types de liaisons intermoléculaires.

La géométrie d'une molécule représente la disposition dans l'espace des atomes dans une molécule. Déterminer la structure d'un composé peut aider à connaître ses propriétés comme la polarité, la réactivité, la phase de la matière, la couleur, le magnétisme ou l'activité biologique.

8.1 La théorie VSEPR

Cette méthode (Valence Shell Electron Pair Repulsion) s'applique aux molécules avec un atome central et des liaisons covalentes. Elle est basée sur le fait que les liaisons et les paires libres vont s'organiser autour de l'atome central de façon à minimiser leurs répulsions.

On commence par définir le **nombre stérique**, NS.

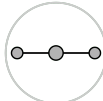
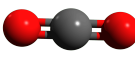
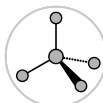
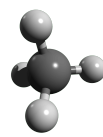
$$NS = m + n$$

avec

m : nombre d'atomes liés à l'atome central
n : nombre de paires libres de l'atome central

Ensuite, à chaque valeur de NS correspond une géométrie de molécule.

TABLE 8.1 – Géométries VSEPR.

NS	nom	angles de liaisons	représentation	exemple
2	linéaire	180°		
3	trigonale plan	120°		
4	tétraèdre	109.5°		
5	bipyramide trigonale	120° et 90°		

Il existe des géométries pour des valeurs de NS supérieures à 5, mais elles ne sont pas représentées dans ce tableau.

Exercice 8.1

A l'aide de la méthode VSEPR, dessinez la formule développée des molécules proposées ci-dessous et indiquez les angles de liaison.



Exercice 8.2

Pour chacune des molécules suivantes, déterminez le nombre stérique (NS) de l'atome central, le nom de la géométrie et l'angle de liaison.

1. CO_2
2. BF_3
3. CH_4

8.2 La polarité

La différence d'électronégativité entre les éléments chimiques qui composent une molécule induit une répartition dans l'espace de charges négatives et positives créant ainsi **un dipôle** (ou un multipôle). C'est-à-dire, un couple de charges de signe opposé distantes d'une longueur non nulle. C'est l'équivalent d'un minuscule aimant. On représente un dipôle par une flèche avec une base en croix et dont la flèche pointe vers l'atome le plus électronégatif.

Un dipôle peut se créer entre deux ions dans une liaison ionique ou entre des atomes dans une liaison covalente. Plus la différence d'électronégativité est grande, plus le moment dipolaire est important. La distance entre les charges et la géométrie de la molécule sont des facteurs qui influencent l'intensité du **moment dipolaire**. Le moment dipolaire est une mesure de la **polarité d'une molécule**.

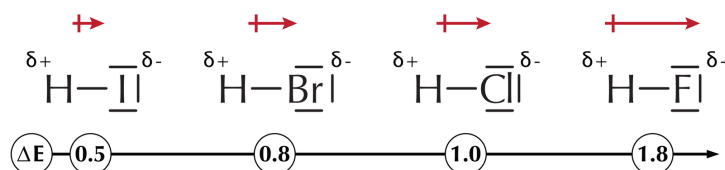


FIGURE 8.1 – Variation de l'intensité du dipôle

La polarité a une influence sur la réactivité chimique des molécules mais également sur certaines propriétés physiques comme la solubilité ou les températures de fusion et d'ébullition.

8.2.1 Molécules polaires

Mathématiquement, les moments dipolaires sont des vecteurs. Ils possèdent une intensité, une direction et un sens. Pour des molécules qui comportent plusieurs covalences polaires, on calcule le moment dipolaire net comme la somme vectorielle des moments dipolaires des différentes liaisons.

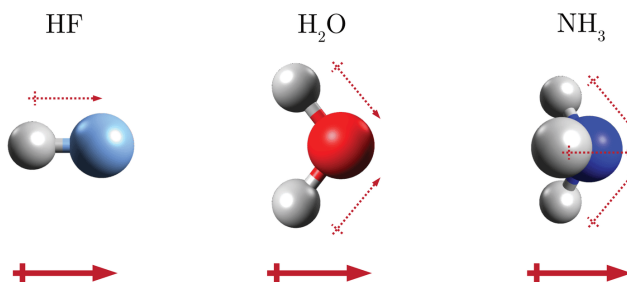


FIGURE 8.2 – Dipôle résultant de l'addition des polarités des liaisons

L'ammoniac (NH_3), l'eau (H_2O) et le fluorure d'hydrogène (HF) sont des molécules polaires. Dans ces molécules une charge partielle négative est portée par les atomes d'azote, d'oxygène ou de fluor car ces atomes sont plus électronégatifs que l'hydrogène alors que ce dernier porte une charge partielle positive.

Les molécules polaires vont se comporter comme de petits aimants. Elles s'alignent les unes par rapport aux autres. L'extrémité négative d'une molécule attirant l'extrémité positive d'une autre molécule. De la même manière, les molécules polaires sont attirées par les ions. L'extrémité négative d'une molécule polaire sera attirée par un cation et l'extrémité positive sera attirée par un anion. Si elles sont placées dans un champ électrique, les molécules polaires vont s'orienter de manière préférentielle.

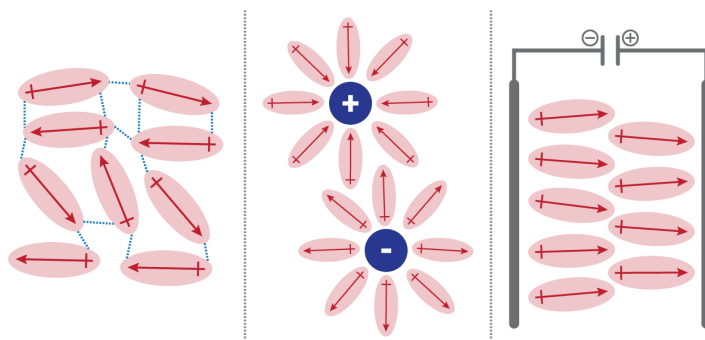


FIGURE 8.3 – Comportement des molécules polaires

8.2.2 Molécules non-polaires

On dit des molécules qui ne contiennent pas de liaisons polaires qu'elles sont **non polaires**, comme par exemple, les molécules diatomiques formées de deux atomes d'un même élément. Les électrons de liaisons sont partagés équitablement entre les deux atomes. Cependant, ce ne sont pas le seul type de molécules non polaires.

Certaines molécules sont symétriques. La symétrie de ces molécules peut les rendre non polaires bien qu'elles contiennent des liaisons polaires. Les polarités de chaque liaison s'annulent à cause de la géométrie de la molécule.

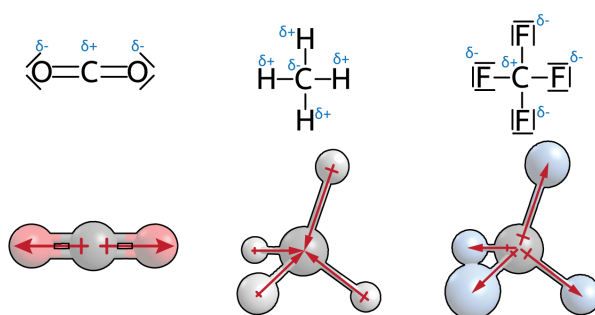


FIGURE 8.4 – Molécules non polaires

Exercice 8.3

Pour chacune des molécules suivantes, indiquez si elle est polaire ou non polaire, et justifiez.

1. HCl
2. O_2
3. H_2O
4. CO_2
5. CH_4

8.3 Forces intermoléculaires

Les **forces intermoléculaires** sont les forces qui agissent entre les molécules ou les atomes et les maintiennent rapprochés les uns des autres.

Dans les gaz, les forces intermoléculaires sont négligeables. Les molécules de gaz se déplacent indépendamment les unes des autres. Dans les liquides et les solides, par contre, les forces intermoléculaires sont suffisamment fortes pour maintenir les molécules proches les unes des autres. Plus les forces intermoléculaires sont fortes au sein d'une substance et plus les points de fusion et d'ébullition de la substance sont élevés. Ces forces sont également appelées forces de Van der Waals et peuvent être de trois types.

8.3.1 Les forces de dispersion (ou forces de London)

Ce sont des forces d'attraction de **courte durée** dues au mouvement constant des électrons au sein des molécules.

Dans le cas d'une molécule non polaire, en moyenne dans le temps, les électrons sont répartis uniformément dans la molécule. Par contre, de manière instantanée, il peut y avoir plus d'électrons à une extrémité de la molécule qu'à l'autre. À cet instant, la molécule présente une polarité de courte durée. Les électrons des molécules voisines sont attirés par l'extrémité positive de la molécule polarisée, ce qui entraîne une polarisation de la molécule voisine et la création d'une force d'attraction. Toutes les molécules subissent des forces de dispersion de London.



FIGURE 8.5 – Apparition des forces de dispersion

8.3.2 Les interactions dipôle-dipôle

Ce sont les forces d'attraction entre les pôles positifs et négatifs des molécules polaires.

Les molécules polaires présentent un moment dipolaire net **permanent**. Les extrémités positives et négatives de différentes molécules sont attirées l'une vers l'autre par ce que l'on appelle une interaction dipôle-dipôle.

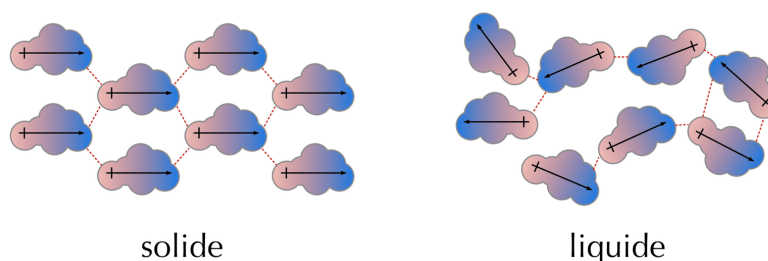


FIGURE 8.6 – Molécules polaires et interaction dipôle-dipôle.

8.3.3 La liaison hydrogène (ou pont hydrogène)

C'est la force d'attraction entre un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif et un autre atome électronégatif voisin.

La liaison hydrogène est un type particulier d'interaction dipôle-dipôle. Les liaisons O-H, N-H et F-H sont très polaires. Il en résulte des attractions remarquablement fortes. L'eau, en particulier, est capable de former un vaste réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène car chaque molécule possède deux hydrogènes et un atome électronégatif voisin.

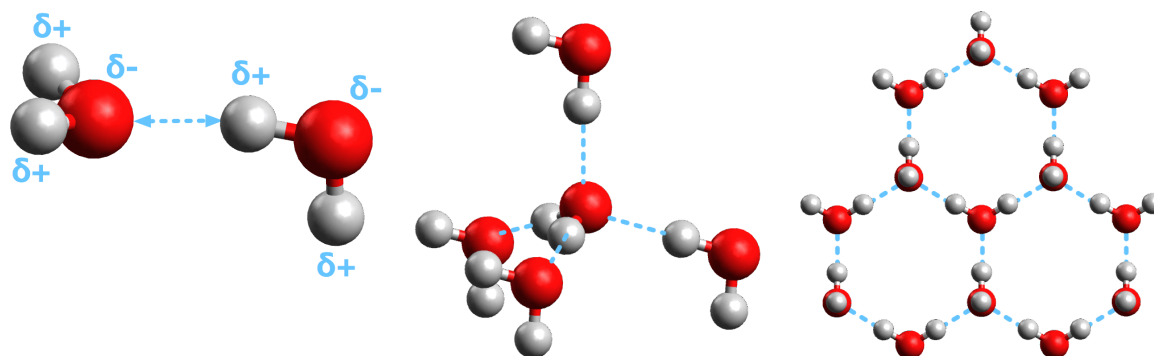


FIGURE 8.7 – La liaison hydrogène entre les molécules d'eau

Les forces intermoléculaires influencent les propriétés d'une substance par leurs interactions entre molécules. Mais ces mêmes forces peuvent également agir entre différentes parties d'une même molécule. Ces interactions peuvent par exemple influencer la forme de macro-molécules biologiques comme les protéines et les acides nucléiques.

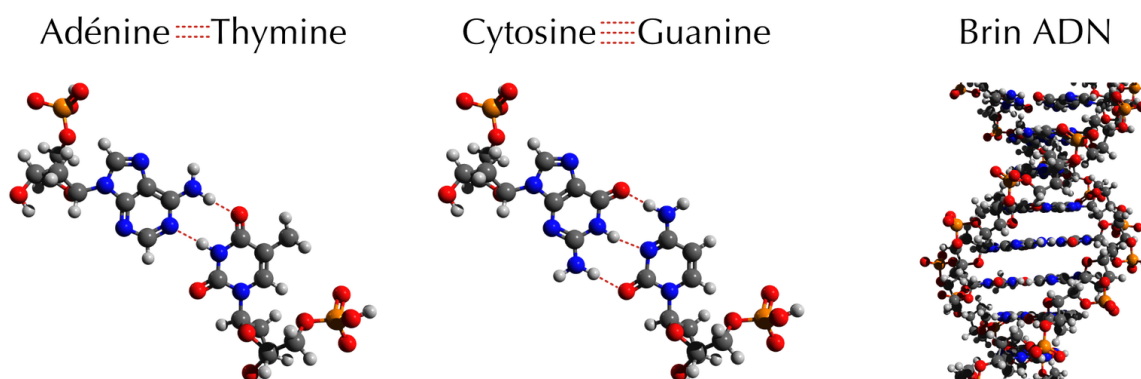


FIGURE 8.8 – Paires de bases, liaisons hydrogène et ADN.

8.3.4 Résumé des forces intermoléculaires

TABLE 8.2 – Comparatif des forces intermoléculaires.

Interaction	Intensité	Caractéristiques
Liaisons hydrogène	moyenne (8–40 kJ/mol)	entre liaisons O-H, N-H et/ou F-H
Interactions dipôle-dipôle	faible (14 kJ/mol)	entre molécules polaires
Forces de dispersion	faible (2–10 kJ/mol)	entre toutes molécules

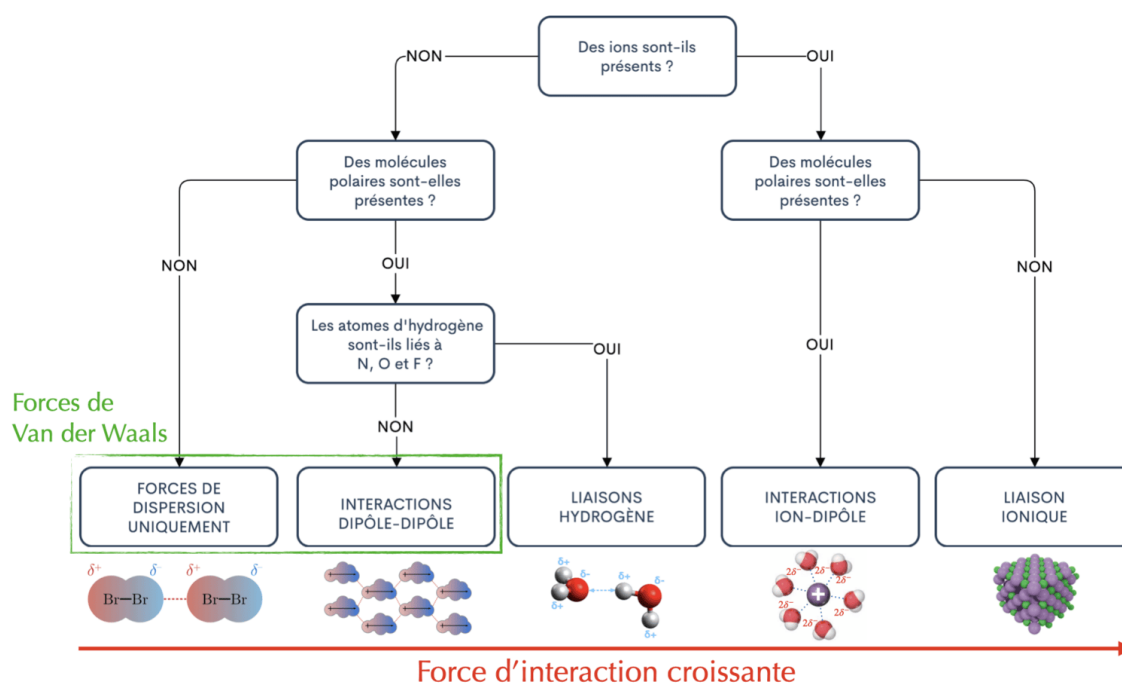


FIGURE 8.9 – Résumé des forces intermoléculaires

Exercice 8.4

Répondez aux questions suivantes sur les forces intermoléculaires.

1. Qu'est-ce qu'une force intermoléculaire ? Quel est l'effet de forces intermoléculaires plus fortes sur les points de fusion et d'ébullition ?
2. Quel type de force intermoléculaire est présent dans toutes les molécules ?
3. Pour chacune des substances suivantes, indiquez la force intermoléculaire la plus forte présente : O_2 , HCl , H_2O .

8.4 Résumé

- La théorie VSEPR prévoit la géométrie d'une molécule à atome central : les liaisons et les paires libres se repoussent et s'organisent autour de l'atome central pour minimiser leurs répulsions.
- On calcule le nombre stérique $NS = m + n$ (m = atomes liés, n = paires libres de l'atome central). À chaque valeur correspond une géométrie.
- Une liaison entre deux atomes d'électronégativités différentes crée un dipôle ; le moment dipolaire mesure la polarité de la molécule.
- Une molécule est polaire si les dipôles de ses liaisons ne se compensent pas. Elle est non polaire si elle ne contient pas de liaison polaire, ou si sa symétrie fait que les dipôles s'annulent.
- Les forces intermoléculaires (forces de Van der Waals) attirent les molécules entre elles ; plus elles sont fortes, plus les points de fusion et d'ébullition sont élevés. On distingue :
 - les forces de dispersion (London) : faibles et temporaires, présentes entre toutes les molécules ;
 - les interactions dipôle-dipôle : entre molécules polaires ;
 - la liaison hydrogène : la plus forte, entre un hydrogène lié à O, N ou F et un atome électro-négatif voisin.

8.5 Exercices supplémentaires

Exercice 8.5

On compare le dioxyde de carbone CO_2 et l'eau H_2O .

1. Pour chaque molécule, donnez le nombre stérique de l'atome central et le nom de la géométrie.
2. Chaque molécule contient des liaisons polaires. Laquelle est une molécule polaire ? Justifiez à l'aide de la géométrie.
3. Quelle est la force intermoléculaire la plus forte dans l'eau ? Et dans le CO_2 ?
4. Laquelle des deux substances possède le point d'ébullition le plus élevé ? Justifiez.

Exercice 8.6

On donne les points d'ébullition (sous 1 atm) de trois substances : CH_4 ($-161\text{ }^\circ\text{C}$), HCl ($-85\text{ }^\circ\text{C}$), H_2O ($100\text{ }^\circ\text{C}$).

1. Classez ces substances selon la force de leurs interactions intermoléculaires.
2. Pour chaque substance, identifiez la force intermoléculaire dominante.
3. Expliquez pourquoi l'eau possède un point d'ébullition beaucoup plus élevé que les deux autres.

Exercice 8.7

Pour chacune des molécules BF_3 , NH_3 et CH_4 :

1. Donnez le nombre stérique de l'atome central et le nom de la géométrie.
2. Indiquez l'angle de liaison approximatif.
3. La molécule est-elle polaire ou non polaire ? Justifiez.

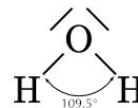
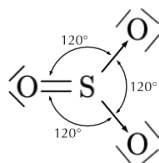
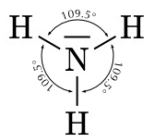
Exercice 8.8

L'eau H_2O bout à 100 °C alors que le sulfure d'hydrogène H_2S , de structure semblable, bout à -60 °C. On rappelle que l'oxygène et le soufre appartiennent au même groupe (VI).

1. Ces deux molécules sont-elles polaires ? Justifiez brièvement.
2. Quelle force intermoléculaire particulière existe dans l'eau mais pas dans le H_2S ? Pourquoi ?
3. Expliquez la grande différence entre leurs points d'ébullition.

8.6 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 8.1



Solution de l'exercice 8.2

1. CO_2 : $NS = 2$ (2 atomes liés, 0 paire libre) → géométrie **linéaire**, angle 180° .
2. BF_3 : $NS = 3$ (3 atomes liés, 0 paire libre) → géométrie **trigonale plane**, angle 120° .
3. CH_4 : $NS = 4$ (4 atomes liés, 0 paire libre) → géométrie **tétraèdre**, angle 109.5° .

Solution de l'exercice 8.3

1. HCl : **polaire**. La liaison H-Cl est polaire (le chlore est plus électronégatif) et rien ne compense ce dipôle dans une molécule diatomique.
2. O_2 : **non polaire**. Les deux atomes identiques partagent les électrons de manière égale : la liaison n'est pas polaire.
3. H_2O : **polaire**. Les liaisons O-H sont polaires et la molécule n'est pas symétrique : les dipôles ne s'annulent pas.
4. CO_2 : **non polaire**. La molécule est linéaire et symétrique : les deux dipôles opposés des liaisons C=O s'annulent.
5. CH_4 : **non polaire**. La molécule est symétrique (tétraèdre) : les dipôles des liaisons C-H s'annulent.

Solution de l'exercice 8.4

1. Une force intermoléculaire est une force d'attraction qui agit entre les molécules et les maintient rapprochées. Plus ces forces sont fortes, plus les points de fusion et d'ébullition de la substance sont élevés.
2. Les **forces de dispersion** (forces de London) : elles existent entre toutes les molécules.
3. Force la plus forte présente :
 - O_2 (non polaire) : forces de dispersion (London) uniquement.
 - HCl (polaire) : interactions dipôle-dipôle.
 - H_2O (liaisons O-H) : liaison hydrogène.

Solution de l'exercice 8.5

1. CO_2 : $NS = 2 \rightarrow$ géométrie **linéaire**. H_2O : $NS = 2 + 2 = 4 \rightarrow$ géométrie dérivée du **tétraèdre** (molécule non symétrique).
2. CO_2 est linéaire et symétrique : les deux dipôles opposés s'annulent $\rightarrow$ **non polaire**. H_2O n'est pas symétrique : les dipôles ne s'annulent pas $\rightarrow$ **polaire**.
3. Dans l'eau : la **liaison hydrogène**. Dans le CO_2 (non polaire) : uniquement les **forces de dispersion** (London).

4. L'**eau** : ses liaisons hydrogène sont fortes et demandent beaucoup d'énergie pour être rompues, alors que le CO_2 n'a que de faibles forces de dispersion. Le point d'ébullition de l'eau est donc plus élevé.

Solution de l'exercice 8.6

1. Plus le point d'ébullition est élevé, plus les forces intermoléculaires sont fortes :



2. Force dominante :
 — CH_4 (non polaire) : forces de dispersion (London).
 — HCl (polaire) : interactions dipôle-dipôle.
 — H_2O : liaison hydrogène.
3. L'eau forme des **liaisons hydrogène**, les plus fortes des forces intermoléculaires. Il faut beaucoup d'énergie thermique pour les rompre, d'où un point d'ébullition très élevé par rapport au HCl (dipôle-dipôle) et au CH_4 (dispersion seule).

Solution de l'exercice 8.7

1. Géométries :
 — BF_3 : NS = 3 $\rightarrow$ trigonale plane.
 — NH_3 : NS = 3 + 1 = 4 $\rightarrow$ dérivée du tétraèdre.
 — CH_4 : NS = 4 $\rightarrow$ tétraèdre.
2. Angles de liaison :
 — BF_3 : 120° .
 — NH_3 : 109.5° (géométrie dérivée du tétraèdre).
 — CH_4 : 109.5° .
3. Polarité :
 — BF_3 : **non polaire** (molécule symétrique, les dipôles s'annulent).
 — NH_3 : **polaire** (la paire libre rend la molécule non symétrique, les dipôles ne s'annulent pas).
 — CH_4 : **non polaire** (molécule symétrique, les dipôles s'annulent).

Solution de l'exercice 8.8

1. Oui, les deux sont **polaires** : elles possèdent des liaisons polaires (O–H et S–H) et une géométrie non symétrique, si bien que les dipôles ne s'annulent pas.
2. La **liaison hydrogène**. Elle se forme lorsqu'un hydrogène est lié à un atome très électronégatif (O, N ou F). L'oxygène est assez électronégatif pour cela, mais pas le soufre : le H_2S ne forme donc pas de liaison hydrogène.
3. L'eau forme des liaisons hydrogène, très fortes, qui demandent beaucoup d'énergie pour être rompues $\rightarrow$ point d'ébullition élevé ($100^\circ C$). Le H_2S n'a que des interactions dipôle-dipôle et de dispersion, plus faibles $\rightarrow$ point d'ébullition bien plus bas ($-60^\circ C$).

Chapitre 9

Nomenclature

- Classer un composé donné dans une des grandes familles de composés.
- Donner la formule brute d'un composé à partir de son nom.
- Donner le nom d'un composé à partir de sa formule brute.

Les noms et formules chimiques des composés sont des outils essentiels en chimie. Le système permettant de nommer les substances chimiques est appelé **nomenclature**.

Il y a plus de 50 millions de substances connues et essayer de les nommer avec des noms indépendants serait une tâche désespérément complexe. Certaines substances connues depuis longtemps comme l'eau (H_2O) ou l'ammoniac (NH_3) ont des **noms communs**, mais la plupart des molécules ont un **nom systématique** unique provenant d'une série de règles. Le nom systématique contient les informations sur la composition du composé.

Ces règles sont dictées par la nomenclature de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) et sont un langage international et compréhensible par tous les chimistes.

9.1 Ions

9.1.1 Anions monoatomiques

Les noms des anions sont obtenus à partir des noms des éléments, en ajoutant le suffixe “**ure**”.

Cl^-	chlor ure	Br^-	brom ure	S^{2-}	sulf ure	N^{3-}	nitr ure
---------------	------------------	---------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

A noter :

- L'anion O^{2-} fait exception à cette règle, on l'appelle **oxyde**.
- L'anion P^{3-} est l'ion **phosphure** et non phosphore.
- L'anion S^{2-} est l'ion **sulfure** et non soufre.
- L'anion N^{3-} est l'ion **nitrure** et non azote.

9.1.2 Cations monoatomiques

Les cations métalliques sont nommés par les noms des éléments.

Na^+ : cation sodium Al^{3+} : cation aluminium

Mg^{2+} : cation magnésium Ca^{2+} : cation calcium

Lorsque l'atome d'un élément métallique peut donner lieu à différents cations, il faut mentionner le **nombre d'oxydation** après le nom du métal, en chiffre romain entre parenthèses.

Cu^+ : cation cuivre (**I**) Fe^{2+} : cation fer (**II**)

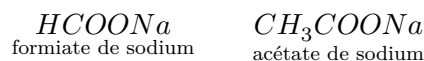
Cu^{2+} : cation cuivre (**II**) Fe^{3+} : cation fer (**III**)

9.1.3 Ions polyatomiques

BO_3^{3-}	borate	CrO_4^{2-}	chromate	ClO^-	hypochlorite	IO^-	hypoiodite
NO_2^-	nitrite	$Cr_2O_7^{2-}$	dichromate	ClO_2^-	chlorite	IO_2^-	iodite
NO_3^-	nitrate	CO_3^{2-}	carbonate	ClO_3^-	chlorate	IO_3^-	iodate
PO_3^{3-}	phosphite	CN^-	cyanure	ClO_4^-	perchlorate	IO_4^-	periodate
PO_4^{3-}	phosphate	OCN^-	cyanate	BrO^-	hypobromite	OH^-	hydroxyde
SO_3^{2-}	sulfite	SCN^-	thiocyanate	BrO_2^-	bromite		
SO_4^{2-}	sulfate	$HCOO^-$	formiate	BrO_3^-	bromate	H_3O^+	hydronium
$S_2O_3^{2-}$	thiosulfate	CH_3COO^-	acétate	BrO_4^-	perbromate	NH_4^+	ammonium

A noter :

- Deux **ions organiques** sont indiqués dans la liste des ions polyatomiques, le formiate ($HCOO^-$) et l'acétate (CH_3COO^-). Il s'agit de deux ions qui appartiennent au domaine de la chimie organique et leur ordre de lecture est inversé.



Dans la liste des ions polyatomiques la plupart des ions sont des anions. Deux cations à connaître : l'ion hydronium (H_3O^+) et l'ion ammonium (NH_4^+).

Jeu en ligne

- Jouez au memory des ions sur isotope.ch/memorian.
- Testez vos connaissances sur les ions en mode quiz sur isotope.ch/trivion.

9.2 Corps simples

Les corps purs simples sont généralement nommés par le nom de l'élément qui les compose (ex. : fer, cuivre, zinc, ...).

Certains éléments atteignent une configuration électronique stable en formant des molécules diatomiques. Ces **molécules diatomiques** (deux atomes) sont dites homonucléaires (un seul type d'atome) et sont les suivantes :

H_2	di hydrogène	O_2	di oxygène	F_2	di fluor	Br_2	di brome
		N_2	di azote	Cl_2	di chlore	I_2	di iode

Les formes allotropiques d'un élément sont généralement nommées par leur nom courant et non systématique, comme par exemple le carbone peut être appelé diamant, graphite, graphène ou fullerène selon la forme sous laquelle il se trouve.

O_2	dioxygène	S_2	disoufre	S_6	hexasoufre
O_3	ozone	S_3	trisoufre	S_8	cyclooctasoufre

9.3 Composés binaires

Les composés binaires renferment des atomes de deux éléments différents dans des proportions bien définies. On peut les classer en deux groupes :

- les composés ioniques, contenant au moins une liaison ionique,
- les composés covalents (ou molécules), ne contenant pas de liaison ionique,

9.3.1 Composés binaires covalents | non-métal - non-métal

TABLE 9.1 – Table des préfixes numériques grecs.

mono	1	tri	3	penta	5	hepta	7	nona	9
di	2	tetra	4	hexa	6	octa	8	deca	10

L'élément le plus électronégatif est nommé en premier. Les proportions des constituants s'expriment par les préfixes "**di**", "**tri**", "**tetra**", "**penta**". Le préfixe "**mono**" n'est utilisé que pour éviter toute ambiguïté, comme pour le monoxyde de carbone, par exemple. On ajoute les préfixes aux constituants sans espaces ni tirets.

CO	mono xyde de carbone	CO_2	di oxyde de carbone
NO_2	di oxyde d'azote	N_2O	oxyde de di azote
N_2O_4	tetra oxyde de di azote	P_2O_5	pento xyde de di phosphore

Exercice 9.1

Donnez le nom des composés binaires covalents suivants, ou leur formule brute.

1. SO_2
2. PCl_5
3. tétrachlorure de carbone
4. trifluorure d'azote

9.3.2 Composés binaires ioniques | métal - non-métal

Les composés ioniques se lisent de droite à gauche et le cation est indiqué en premier dans la formule brute.

L'élément le plus électronégatif est placé d'abord en ajoutant le suffixe “**ure**”, puis le nom du métal.

KBr	brom ure de potassium	CaS	sulf ure de calcium
$MgCl_2$	chlor ure de magnésium	CaI_2	iod ure de calcium

Pour les métaux présentant plusieurs degrés d'oxydation, le nom du métal est suivi du chiffre romain indiquant le degré d'oxydation.

$CuCl$	chlor ure de cuivre (I)	$CuCl_2$	chlor ure de cuivre (II)
$FeCl_2$	chlor ure de fer (II)	$FeCl_3$	chlor ure de fer (III)

Exception pour les composés binaires contenant de l'oxygène : ces composés porteront le nom de **oxydes**.

BaO	oxy de de baryum	PbO_2	oxy de de plomb (IV)
-------	-------------------------	---------	--------------------------------------

Exercice 9.2

Donnez le nom des composés binaires ioniques suivants, ou leur formule brute.

1. KI
2. Na_2S
3. chlorure de calcium
4. oxyde de fer (III)

9.3.3 Acides binaires | H - non-métal

Certaines molécules binaires contenant de l'hydrogène sont gazeuses. Généralement, la formule brute de ces molécules **commence par H**. Une fois ces molécules dissoutes dans l'eau elles deviennent des **hydracides**. Pour les nommer, on utilisera la racine du nom de l'élément suivie du suffixe “**hydrique**”.

	gazeux	en solution aqueuse
HF	fluorure d'hydrogène	acide fluorhydrique
HCl	chlorure d'hydrogène	acide chlorhydrique
HBr	bromure d'hydrogène	acide bromhydrique
HI	iodure d'hydrogène	acide iodhydrique
H_2S	sulfure d'hydrogène	acide sulfhydrique
HCN	cyanure d'hydrogène	acide cyanhydrique

A noter :

NH_3 est un gaz dont le nom commun est **ammoniac**. Lorsqu'il est en solution aqueuse il est appelé **ammoniaque**.

9.4 Composés ternaires

Les composés ternaires renferment des atomes de trois éléments différents dans des proportions bien définies. On peut les classer en trois groupes :

- les hydroxydes, contenant l'anion OH^- ,
- les oxacides, contenant le cation H^+ et un anion polyatomique,
- les sels, composés ionique formé d'ions monoatomiques et polyatomiques.

9.4.1 Les hydroxydes

Les hydroxydes sont des composés chimiques contenant l'anion OH^- . Généralement, la formule brute de ces composés se **termine par OH**. La règle de nommage suit la règle des composés binaires ioniques. On nommera ces composés : hydroxyde de “nom du cation”.

$NaOH$	hydroxyde de sodium	$Ca(OH)_2$	hydroxyde de calcium
$Fe(OH)_3$	hydroxyde de fer (III)	$Cu(OH)_2$	hydroxyde de cuivre (II)

9.4.2 Les oxacides

Les oxacides sont des molécules formées de trois éléments, capables de libérer des ions H^+ et contenant un anion polyatomique. Généralement, la formule brute de ces molécules **commence par H**. Le nom de ces acides est basé sur le nom de l'élément central suivi de la terminaison “**ique**” ou “**eux**”.

Si il existe plus de deux acides, on utilise les préfixes “**hypo**” et “**per**” pour les distinguer.

- anion **-ite** $\rightarrow$ acide **-eux**
- anion **-ate** $\rightarrow$ acide **-ique**

TABLE 9.2 – Les oxacides.

acide	anion		nom
HNO_2	NO_2^-	nitrite	acide nitreux
HNO_3	NO_3^-	nitrate	acide nitrique
H_3PO_3	PO_3^{3-}	phosphite	acide phosphoreux
H_3PO_4	PO_4^{3-}	phosphate	acide phosphorique
H_2SO_3	SO_3^{2-}	sulfite	acide sulfureux
H_2SO_4	SO_4^{2-}	sulfate	acide sulfurique
H_2CO_3	CO_3^{2-}	carbonate	acide carbonique
$HClO$	ClO^-	hypochlorite	acide hypochloreux
$HClO_2$	ClO_2^-	chlorite	acide chloreux
$HClO_3$	ClO_3^-	chlorate	acide chlorique
$HClO_4$	ClO_4^-	perchlorate	acide perchlorique

9.4.3 Les sels ternaires et quaternaires

Les sels ternaires et quaternaires sont des composés ioniques formés d'ions monoatomiques et/ou polyatomiques.

La règle de nommage des sels suit la règle de nommage des composés binaires ioniques. On lit la formule brute de droite à gauche en indiquant d'abord le nom de l'anion puis le nom du cation avec un “de” entre les deux.

NH_4NO_3	nitrate d'ammonium	$CuSO_4$	sulfate de cuivre (II)
$FePO_4$	phosphate de fer (III)	CH_3COONa	acétate de sodium

9.4.3.1 Les sels acides

Les sels acides sont des sels qui contiennent le cation H^+ en plus d'un cation mono ou polyatomique. Leur nom est le nom du sel précédé du préfixe **hydrogéo** ou **dihydrogéo** selon le nombre de cations hydrogène présents dans la molécule.

anion	acide	nom
HPO_4^{2-}	Na_2HPO_4	hydrogénophosphate de sodium
$H_2PO_4^-$	NaH_2PO_4	dihydrogénophosphate de sodium
HCO_3^-	$NaHCO_3$	hydrogénocarbonate de sodium
HSO_4^-	$NaHSO_4$	hydrogénosulfate de sodium

Exercice 9.3

Classez chacun des composés suivants dans sa famille : corps simple, composé binaire covalent, composé binaire ionique, acide binaire (hydracide), hydroxyde, oxacide ou sel.

1. O_2
2. HCl (en solution aqueuse)
3. $CaCO_3$
4. H_2SO_4
5. $NaOH$
6. CO_2
7. Fe_2O_3

Jeu en ligne

- Entraînez-vous à associer la formule d'un ion à son nom (et inversement) sur isotope.ch/associations.
- Entraînez-vous à retrouver la famille chimique d'un composé sur isotope.ch/family.

9.5 Résumé

- La nomenclature permet de nommer une substance à partir de sa formule, et inversement. On classe d'abord le composé dans une famille.
- Anions monoatomiques : nom de l'élément + suffixe -ure, sauf l'oxyde (O^{2-}).
- Cations monoatomiques : nom du métal ; on précise le nombre d'oxydation en chiffres romains lorsque le métal peut former plusieurs cations.
- Ions polyatomiques : à connaître d'après la table.
- Corps simples : nom de l'élément ; les molécules diatomiques homonucléaires prennent le préfixe "di".
- Composés binaires covalents : préfixes grecs, l'élément le plus électronégatif nommé en second avec le suffixe -ure (ou oxyde).
- Composés binaires ioniques : anion en -ure (ou oxyde) + « de » + métal ; chiffre romain si nécessaire.
- Acides binaires (hydracides) : H + non-métal ; en solution aqueuse, racine de l'élément + suffixe -hydrique.
- Composés ternaires : les hydroxydes, les oxacides (H^+ + anion polyatomique ; anion -ite → acide -eux, anion -ate → acide -ique, préfixes hypo-/per-), et les sels (ions monoatomiques et/ou polyatomiques, lus de droite à gauche).
- Les sels acides conservent un H^+ (préfixe hydrogéo-/dihydrogéo-).

Jeu en ligne — Entraînez-vous à former des molécules électriquement neutres à partir d'ions sur isotope.ch/hexaions.

9.6 Exercices supplémentaires

Exercice 9.4

Complétez le tableau suivant, avec le nom ou la formule brute de **l'ion** proposé :

formule	nom	formule	nom	formule	nom
	nitruure		cation cobalt (II)		cation potassium
	sulfure		borate		phosphite
	cation magnésium	ClO_3^-		I^-	
	ammonium		bromure	Al^{3+}	
	oxyde	F^-			sulfite
Sr^{2+}			thiosulfate		cation cuivre (I)
Cl^-			cation fer (III)		phosphure
Mn^{4+}		CH_3COO^-			nitrate

Exercice 9.5

Complétez le tableau suivant, avec le nom ou la formule brute de **l'oxyde** proposé :

formule	nom	formule	nom
K_2O			trioxyde de soufre
P_2O_5		CaO	
	oxyde de chrome (III)		oxyde de magnésium
SiO_2		CO	
CO_2			oxyde de diazote

Exercice 9.6

Complétez le tableau suivant, avec le nom ou la formule brute de **l'hydroxyde** proposé :

formule	nom	formule	nom
	hydroxyde de cuivre (I)		hydroxyde de plomb (II)
$Al(OH)_3$			hydroxyde de potassium
	hydroxyde de calcium		hydroxyde de magnésium
$Fe(OH)_3$			hydroxyde de sodium

Exercice 9.7

Complétez le tableau suivant, avec le nom ou la formule brute de l'**acide** proposé :

formule	nom	formule	nom
	acide phosphoreux		acide fluorhydrique
H_3PO_4			acide nitrique
H_2CO_3		H_2S	
H_2SO_3			acide chlorique

Exercice 9.8

Complétez le tableau suivant, avec le nom ou la formule brute du **sel** proposé :

formule	nom	formule	nom	formule	nom
$CaCO_3$		Ag_3N			fluorure de sodium
KNO_3		$NaBr$		Na_3PO_4	
	sulfate de fer (II)		bromure d'étain (II)	$NaCl$	
	sulfate de magnésium	$FeCl_3$			chlorure de calcium
	fluorure d'antimoine		iodure d'argent		cyanure de sodium

Exercice 9.9

Donnez la formule brute et le nom de tous les oxydes, hydroxydes, hydracides, oxacides et sels formés en choisissant une combinaison de deux ions proposés ci-dessous :

OH^- , Fe^{3+} , O^{2-} , Ca^{2+} , PO_4^{3-} , Cl^- , H^+

Exercice 9.10

Pour chacun des composés suivants, indiquez la famille et donnez son nom.

1. N_2O_5
2. KOH
3. HNO_3
4. Al_2O_3
5. $CaBr_2$
6. HBr (en solution aqueuse)

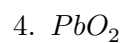
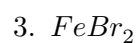
Exercice 9.11

Donnez la formule brute de chacun des composés suivants.

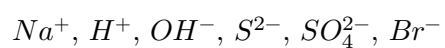
1. sulfate de sodium
2. acide sulfurique
3. hydroxyde de fer (III)
4. trioxyde de soufre
5. sulfure d'hydrogène
6. carbonate de calcium

Exercice 9.12

Certains métaux forment plusieurs cations. Pour chacun des composés suivants, déterminez le nombre d'oxydation du métal, puis donnez le nom complet du composé.

**Exercice 9.13**

En choisissant une combinaison de deux des ions proposés ci-dessous, donnez la formule brute et le nom de tous les hydroxydes, hydracides, oxacides et sels que l'on peut former.



9.7 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 9.1

1. SO_2 : dioxyde de soufre
2. PCl_5 : pentachlorure de phosphore
3. tétrachlorure de carbone : CCl_4
4. trifluorure d'azote : NF_3

Solution de l'exercice 9.2

1. KI : iodure de potassium
2. Na_2S : sulfure de sodium
3. chlorure de calcium : $CaCl_2$
4. oxyde de fer (III) : Fe_2O_3

Solution de l'exercice 9.3

1. O_2 : corps simple (molécule diatomique)
2. HCl : acide binaire (hydracide)
3. $CaCO_3$: sel
4. H_2SO_4 : oxacide
5. $NaOH$: hydroxyde
6. CO_2 : composé binaire covalent
7. Fe_2O_3 : composé binaire ionique (oxyde)

Solution de l'exercice 9.4

N^{3-} nitrure	Co^{2+} cation cobalt (II)	K^+ cation potassium
S^{2-} sulfure	BO_3^{3-} borate	PO_3^{3-} phosphite
Mg^{2+} cation magnésium	ClO_3^- chlorate	I^- iodure
NH_4^+ ammonium	Br^- bromure	Al^{3+} cation aluminium
O^{2-} oxyde	F^- fluorure	SO_3^{2-} sulfite
Sr^{2+} cation strontium	$S_2O_3^{2-}$ thiosulfate	Cu^+ cation cuivre (I)
Cl^- chlorure	Fe^{3+} cation fer (III)	P^{3-} phosphure
Mn^{4+} cation manganèse (IV)	CH_3COO^- acétate	NO_3^- nitrate

Solution de l'exercice 9.5

K_2O oxyde de potassium	SO_3 trioxyde de soufre
P_2O_5 pentoxyde de diphosphore	CaO oxyde de calcium
Cr_2O_3 oxyde de chrome (III)	MgO oxyde de magnésium
SiO_2 dioxyde de silicium	CO monoxyde de carbone
CO_2 dioxyde de carbone	N_2O oxyde de diazote

Solution de l'exercice 9.6

$CuOH$ hydroxyde de cuivre (I)	$Pb(OH)_2$ hydroxyde de plomb (II)
$Al(OH)_3$ hydroxyde d'aluminium	KOH hydroxyde de potassium
$Ca(OH)_2$ hydroxyde de calcium	$Mg(OH)_2$ hydroxyde de magnésium
$Fe(OH)_3$ hydroxyde de fer (III)	$NaOH$ hydroxyde de sodium

Solution de l'exercice 9.7

H_3PO_3 acide phosphoreux	HF acide fluorhydrique
H_3PO_4 acide phosphorique	HNO_3 acide nitrique
H_2CO_3 acide carbonique	H_2S acide sulfhydrique
H_2SO_3 acide sulfureux	$HClO_3$ acide chlorique

Solution de l'exercice 9.8

$CaCO_3$ carbonate de calcium	Ag_3N nitrure d'argent	NaF fluorure de sodium
KNO_3 nitrate de potassium	$NaBr$ bromure de sodium	Na_3PO_4 phosphate de sodium
$FeSO_4$ sulfate de fer (II)	$SnBr_2$ bromure d'étain (II)	$NaCl$ chlorure de sodium
$MgSO_4$ sulfate de magnésium	$FeCl_3$ chlorure de fer (III)	$CaCl_2$ chlorure de calcium
SbF_3 fluorure d'antimoine	AgI iodure d'argent	$NaCN$ cyanure de sodium

Solution de l'exercice 9.9

- oxydes
 - Fe_2O_3 oxyde de fer (III)
 - CaO oxyde de calcium
- hydroxydes
 - $Fe(OH)_3$ hydroxyde de fer (III)
 - $Ca(OH)_2$ hydroxyde de calcium
- hydracides
 - HCl acide chlorhydrique
- oxacides

- H_3PO_4 acide phosphorique
- sels
 - $FeCl_3$ chlorure de fer (III)
 - $CaCl_2$ chlorure de calcium
 - $FePO_4$ phosphate de fer (III)
 - $Ca_3(PO_4)_2$ phosphate de calcium

Solution de l'exercice 9.10

1. N_2O_5 : composé binaire covalent — pentoxyde de diazote
2. KOH : hydroxyde — hydroxyde de potassium
3. HNO_3 : oxacide — acide nitrique
4. Al_2O_3 : composé binaire ionique (oxyde) — oxyde d'aluminium
5. $CaBr_2$: sel (composé binaire ionique) — bromure de calcium
6. HBr : acide binaire (hydracide) — acide bromhydrique

Solution de l'exercice 9.11

1. sulfate de sodium : Na_2SO_4
2. acide sulfurique : H_2SO_4
3. hydroxyde de fer (III) : $Fe(OH)_3$
4. trioxyde de soufre : SO_3
5. sulfure d'hydrogène : H_2S
6. carbonate de calcium : $CaCO_3$

Solution de l'exercice 9.12

Le composé est neutre : la charge totale des anions compense celle des cations.

1. CuO : l'anion O^{2-} impose $Cu^{2+} \rightarrow$ oxyde de cuivre (II).
2. Cu_2O : un O^{2-} pour deux Cu $\rightarrow$ chaque cuivre est $Cu^+ \rightarrow$ oxyde de cuivre (I).
3. $FeBr_2$: deux Br^- imposent $Fe^{2+} \rightarrow$ bromure de fer (II).
4. PbO_2 : deux O^{2-} (charge totale -4) imposent $Pb^{4+} \rightarrow$ oxyde de plomb (IV).
5. $SnCl_4$: quatre Cl^- imposent $Sn^{4+} \rightarrow$ chlorure d'étain (IV).

Solution de l'exercice 9.13

- hydroxydes
 - $NaOH$ hydroxyde de sodium
- hydracides
 - H_2S acide sulfhydrique
 - HBr acide bromhydrique
- oxacides
 - H_2SO_4 acide sulfurique
- sels
 - Na_2S sulfure de sodium
 - Na_2SO_4 sulfate de sodium
 - $NaBr$ bromure de sodium

(La combinaison $H^+ + OH^-$ donne l'eau H_2O , qui n'appartient à aucune de ces familles.)

Chapitre 10

Solutions et électrolytes

- Définir les termes solution, soluté et solvant.
- Identifier si un mélange donné est une solution.
- Définir les conditions d'une solution saturée, insaturée et sursaturée.
- Identifier et décrire les facteurs qui influencent la solubilité d'une substance.
- Définir les notions de solubilité et de saturation, et de quoi elles dépendent.
- Prédire si une molécule est soluble et si elle forme une solution électrolyte.
- Donner l'équation de dissociation d'un sel.
- Définir la concentration, la molarité et le titre.
- Convertir une molarité en titre et vice-versa.
- Expliquer comment préparer une solution par dissolution ou par dilution.

10.1 Définitions

10.1.1 Les solutions

Solution

Une solution est un mélange homogène composé d'un solvant et d'un ou plusieurs solutés.

- **Le soluté** : composé le moins abondant d'une solution.
- **Le solvant** : composé le plus abondant d'une solution.

On dit que le soluté est **dissous** dans le solvant. La solution est translucide et laisse donc passer la lumière.

Par exemple, lorsque l'on mélange une cuillère de sucre dans un verre d'eau, les cristaux de sucre disparaissent parce qu'ils se **dissolvent** dans l'eau. Le sucre est le soluté et l'eau est le solvant. Une solution liquide dans laquelle le solvant est l'eau est appelée **solution aqueuse**.

Le soluté n'est pas forcément solide et le solvant n'est pas forcément liquide.

TABLE 10.1 – Types de solution selon les différents états de la matière.

soluté	solvant	exemple	état de la solution
gaz	gaz	air (oxygène et azote)	gaz
liquide	gaz	vapeur d'eau dans l'air	gaz
solide	gaz	neige carbonique dans l'air	gaz
gaz	liquide	boisson gazeuse (gaz carbonique et eau)	liquide
liquide	liquide	antigel (glycérol et eau)	liquide
solide	liquide	eau de mer (sels et eau)	liquide
gaz	solide	hydrogène dans le palladium	solide
liquide	solide	mercure dans l'or	solide
solide	solide	laiton (zinc et cuivre)	solide

Exercice 10.1

Répondez aux questions suivantes sur les solutions.

1. Définissez les termes soluté et solvant.
2. Dans une solution de sel dans l'eau, lequel est le soluté ? Lequel est le solvant ?
3. Parmi les mélanges suivants, lesquels sont des solutions ? l'eau salée, l'eau boueuse, l'air, l'eau gazeuse, l'huile dans l'eau.

10.1.2 La dissolution

Dissolution

La dissolution est le processus par lequel un soluté forme une solution dans un solvant.

Lorsqu'un soluté est capable de se dissoudre dans un solvant, on dit qu'il est **soluble**. Lors de la dissolution, les ions ou les molécules de soluté se répartissent uniformément dans toute la solution et ne décantent pas avec le temps.

Au contraire, lorsqu'un composé ne se dissout pas dans un solvant, on dit qu'il est **insoluble**. Les constituants d'un composé insoluble restent associés les uns aux autres et gardent leur état solide.

10.1.2.1 Dissolution moléculaire

Un grain de sucre (saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$) est un petit cristal formé de molécules dont toutes les liaisons internes sont des **liaisons covalentes**.

Lorsque ce cristal est placé dans l'eau, des **ponts hydrogène** se forment entre l'eau et les molécules de $C_{12}H_{22}O_{11}$ ce qui affaiblit les liaisons intermoléculaires et les molécules se détachent du cristal pour former la solution. Les liaisons moléculaires ne sont pas rompues et chaque molécule reste entière.

10.1.2.2 Dissolution ionique

Un grain de sel de cuisine (chlorure de sodium, NaCl) est un petit cristal formé de ions Na^+ et Cl^- liés par des **liaisons ioniques**. Lorsque ce cristal est placé dans l'eau, les liaisons ioniques sont rompues et les ions se retrouvent isolés dans la solution. Chaque ion est entouré de molécules d'eau. On dit qu'il est **hydraté**.

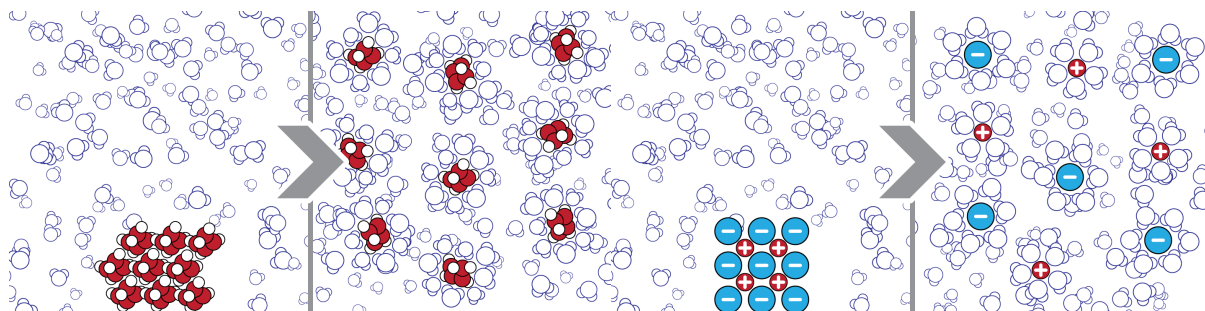


FIGURE 10.1 – Dissolution de composés moléculaire et ionique

10.1.2.3 Les facteurs influençant la dissolution

- la quantité de soluté par rapport à la quantité de solvant,
- la nature du soluté (qui se ressemble se dissout),
- la nature du solvant (qui se ressemble se dissout),
- la température.

Exercice 10.2

On rappelle la règle « qui se ressemble se dissout » : un soluté polaire (ou ionique) se dissout dans un solvant polaire, un soluté non polaire dans un solvant non polaire.

1. Citez les facteurs qui influencent la dissolution d'un soluté.

2. Le sel (NaCl , ionique) et l'huile (non polaire) : lequel se dissout dans l'eau (solvant polaire) ? Justifiez.

3. En général, comment la solubilité d'un solide dans l'eau varie-t-elle avec la température ?

10.1.3 La solubilité et la saturation

A une température donnée, il existe une limite à la quantité de soluté qui peut se dissoudre dans une quantité de solvant. Cette limite est appelée **solubilité**. Une fois cette limite atteinte, la solution est appelée **solution saturée**, en dessous de cette limite, c'est une **solution non saturée**.

La solubilité

La solubilité d'un composé est la quantité maximale de soluté qui peut être dissous dans un solvant à une température donnée.

- **Question** : Quelle est la solubilité de NaCl ?
- **Réponse** : La solubilité de NaCl est de 36 g pour 100 mL à 25°C.

Cela veut dire que l'on peut dissoudre **au maximum** 36 grammes de NaCl dans 100 mL d'eau à 25°C. Une fois cette limite atteinte, si l'on ajoute du NaCl à la solution, il ne se dissoudra pas. La solution est **saturée**.

Sous certaines conditions, la limite de solubilité peut être dépassée et plus de soluté peut être dissous. Une telle solution sera appelée **solution sursaturée**. Les solutions sursaturées ne sont pas stables. L'ajout d'un **germe cristallin**, un petit cristal de soluté, entraînera la cristallisation de l'excès de soluté.

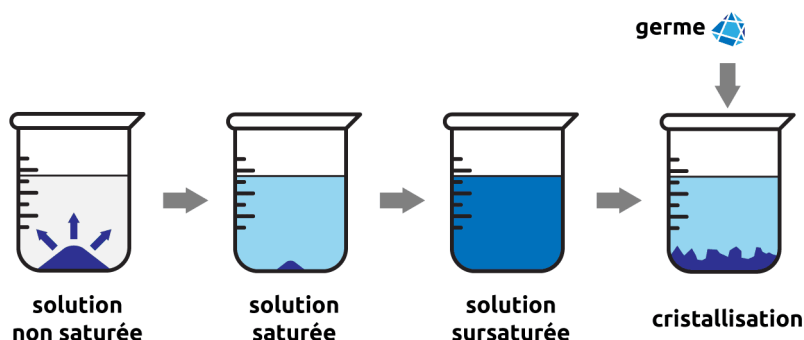


FIGURE 10.2 – Solubilité et saturation

Exercice 10.3

La solubilité du chlorure de sodium est de 36 g pour 100 mL d'eau à 25°C.

1. Que signifie « solution saturée » ? « non saturée » ? « sursaturée » ?
2. On dissout 20 g de NaCl dans 100 mL d'eau à 25°C. La solution est-elle saturée, non saturée ou sursaturée ?
3. On dissout 36 g de NaCl dans 100 mL d'eau à 25°C, puis on ajoute encore 5 g de NaCl. Que se passe-t-il ?
4. De quoi dépend la solubilité d'un composé ?

10.1.4 La cristallisation

Cristallisation

La cristallisation est le processus par lequel un soluté forme un solide cristallin à partir d'une solution.

La cristallisation est le phénomène inverse de la dissolution. Le soluté se sépare de la solution et redevient solide. Les particules de soluté occupent des emplacements définis et de manière périodique sur une grande portion de l'espace. Ils forment des **cristaux**.

Si la cristallisation a lieu lentement :

La croissance des cristaux est régulière. Les cristaux sont de grande taille et de pureté élevée.

Si la cristallisation a lieu rapidement :

La croissance des cristaux est irrégulière. Les cristaux sont de petite taille. Ils forment une poudre finement divisée que l'on appelle **précipité**. **La précipitation** est souvent le résultat d'une réaction chimique et se produit instantanément.

La **recristallisation** est une méthode de séparation utilisée en chimie. En dissolvant un mélange dans un solvant approprié, on peut récupérer le soluté désiré en le faisant cristalliser lentement. Le composé formera des cristaux purs, laissant les impuretés indésirables en solution.

10.2 Dissociation ionique

Lorsqu'un composé ionique est plongé dans l'eau, les molécules d'eau, polaires, orientent leurs pôles négatifs vers les cations, et leurs pôles positifs vers les anions. La dissociation ionique est également appelée dissociation électrolytique.

L'eau diminue drastiquement l'attraction entre anions et cations. Les molécules d'eau qui entourent les ions écartent ces derniers les uns des autres. Le cristal s'effondre et les ions, indépendants les uns des autres, sont dispersés dans la solution.

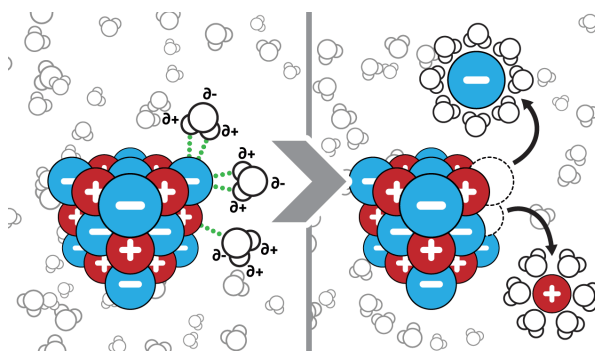
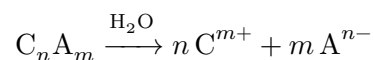


FIGURE 10.3 – Dissociation d'un composé ionique

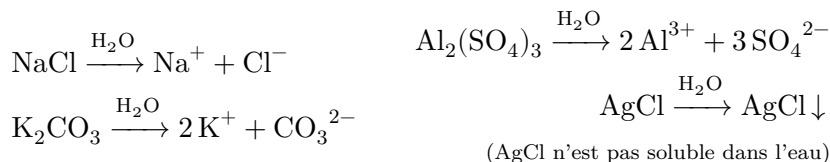
Une solution est électriquement neutre : le nombre de charges positives est égal au nombre de charges négatives.

10.2.1 Équations de dissociation

Par convention, la dissociation dans l'eau d'un composé ionique $C_n A_m$ s'écrit :



Par exemple :



- On écrit la formule brute du soluté.
- On dessine une flèche avec, au dessus, la formule brute du solvant. La flèche va dans le sens de la dissociation.
- On écrit la formule brute des ions libérés **avec leur quantité**.

Pour déterminer si un composé est soluble ou non, on se réfère à une table de solubilité. Cette table nous indique la solubilité de certains composés pour une température. Pour un composé non soluble, on ajoutera une flèche vers le bas à côté du composé dans l'équation de dissociation.

Exercice 10.4

Si ils sont solubles, écrire les équations de dissociation des composés suivants :

1. KNO_3
2. Na_2SO_4
3. $BaCO_3$
4. H_3PO_4

A noter :

- Les **acides** sont solubles dans l'eau et se dissocient (au moins partiellement).
- La solubilité des **sels** et des **hydroxydes** est indiquée par la table de solubilité.
- Les **oxydes** ne sont pas solubles dans l'eau mais réagissent avec elle.

10.2.2 Électrolyte

Expérimentalement, on remarque qu'une solution d'eau pure ne conduit que très peu le courant électrique. Si l'on dissout du chlorure de sodium (NaCl) dans l'eau, la solution devient conductrice alors que si l'on dissout du sucre (saccharose), la conductivité de l'eau ne change pas.

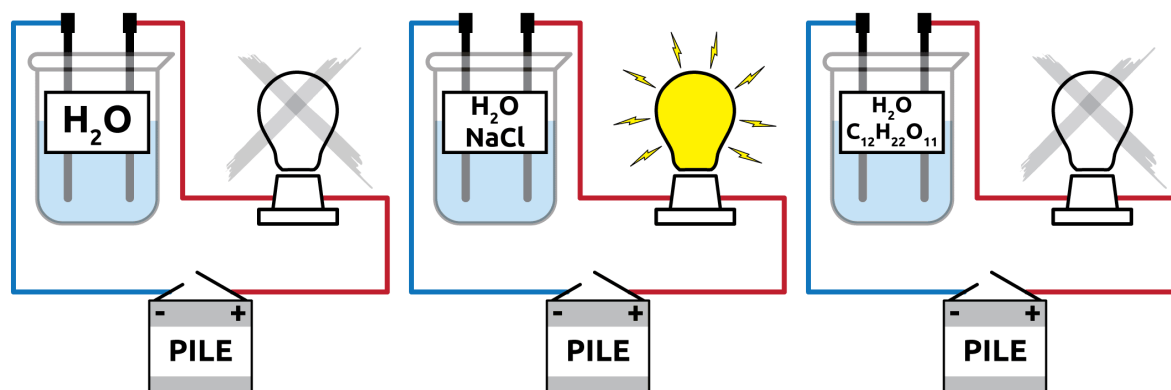


FIGURE 10.4 – Conduction électrique des solutions (eau pure, solution de NaCl, solution de saccharose)

- L'eau n'est pas conductrice. La conductivité de l'eau provient des substances dissoutes dans l'eau, pas de l'eau elle-même.
- Les substances qui se dissolvent dans l'eau ne rendent pas toutes la solution conductrice.

Électrolyte

Un électrolyte est une substance qui se dissocie en ions en solution et forme une solution conductrice d'électricité.

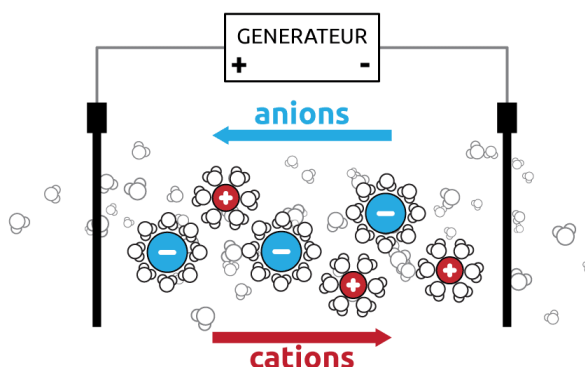


FIGURE 10.5 – Conductivité des solutions ioniques

Lorsque l'on impose une tension aux bornes d'une solution ionique, les ions se mettent en mouvement. Parce que les ions portent une charge électrique d'une électrode à l'autre, on obtient un courant électrique appelé **courant ionique**. La solution ionique devient alors conductrice. Un tel composé est appelé **électrolyte**.

A l'inverse, une solution sucrée ne conduit pas l'électricité car le saccharose reste sous la forme de molécule neutre et ne se dissocie pas. Le saccharose n'est donc pas un électrolyte.

Le courant électrique dans la solution est dû au déplacement des cations dans un sens et au déplacement des anions dans le sens contraire. C'est un déplacement de charges et non un déplacement d'électrons seuls.

Exercice 10.5

Indiquez si les composés suivants sont des électrolytes ou non électrolytes :

	composé	justification	
1	$Ca(NO_3)_2$	oui	non
2	H_2SO_4	oui	non
3	$CaCO_3$	oui	non
4	HF	oui	non
5	$NaOH$	oui	non
6	$C_6H_{12}O_6$ (glucose)	oui	non

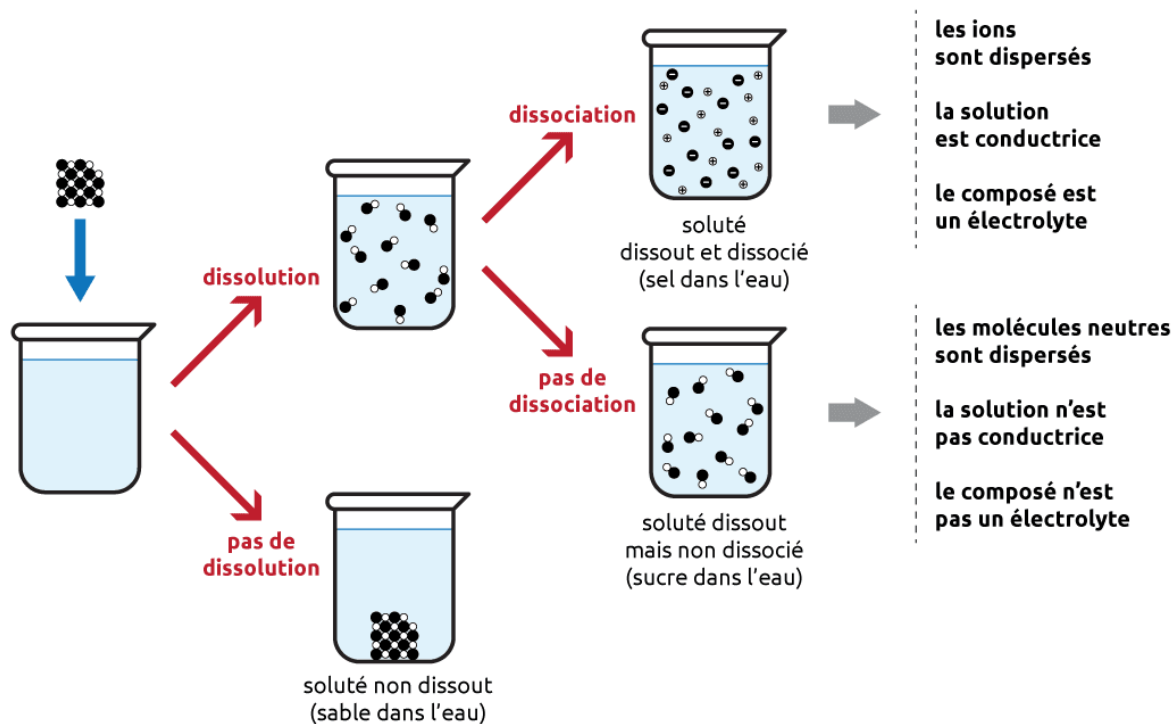


FIGURE 10.6 – Résumé dissolution-dissociation

10.3 La concentration

En chimie, la plupart des réactions ont lieu en solution. Il est donc important de connaître les quantités de réactifs (solutés) que l'on fait réagir. Pour connaître ces quantités, le chimiste utilise la **concentration**.

Concentration

La concentration d'une solution est le rapport entre la quantité de soluté et la quantité totale d'une solution.

La composition d'une solution est toujours donnée par une **grandeur intensive**, c'est-à-dire qu'elle ne dépend ni du volume, ni de la masse, ni de la quantité de matière de l'échantillon.

La concentration d'une solution peut être définie de différentes manières (concentration molaire, concentration massique, fraction molaire, pourcentage massique, pourcentages volumiques, ...). Nous en décrirons deux, la **molarité** et le **titre**.

10.3.1 La molarité (concentration molaire)

La concentration molaire (ou molarité) d'un soluté est le nombre de moles de soluté par unité de volume de solution.

$$C = \frac{n}{V}$$

n : Nombre de moles de soluté en mol
 V : Volume de solution en l
 C : Concentration du soluté en mol/l ou M

En chimie, la concentration molaire d'une espèce A est notée entre deux barres verticales, $|A|$. Par exemple, une concentration en acide sulfurique (H_2SO_4) de 0.5 mol/l sera notée :

$$|H_2SO_4| = 0.5 \text{ M ou mol/l}$$

Exercice 10.6

Calculez la molarité des solutions suivantes :

1. 1.2 g d'hydroxyde de sodium dans 25 mL de solution
2. 3.43 g d'hydroxyde de barium dans 2.5 l de solution
3. 1.47 g d'acide phosphorique dans 40 mL de solution

10.3.2 Le titre (concentration massique)

La concentration massique (ou titre) d'un soluté est la masse de soluté par unité de volume de solution.

$$T = \frac{m}{V}$$

m : Masse de soluté en g
 V : Volume de solution en l
 T : Titre du soluté en g/l

Puisque $n = \frac{m}{M}$, alors

$$T = C \cdot M$$

T : Titre du soluté en g/l
 C : Concentration de la solution en mol/l
 M : Masse molaire du soluté g/mol

10.3.3 Préparation des solutions

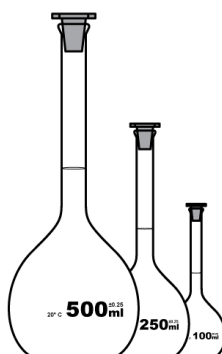


FIGURE 10.7 – Fioles jaugées

Beaucoup des réactifs utilisés en chimie sont sous forme de solution. Ces solutions doivent être achetées ou préparées. Pour de nombreuses applications, la concentration de la solution et sa méthode de préparation doivent être aussi précises que possible.

Les béchers ou erlenmeyers gradués ne sont pas utilisés pour la préparation de solutions précises. Les indications de volume sur ces instruments sont plus décoratives que quantitatives. On utilisera une **fiole jaugée** (ou ballon jaugé) pour préparer une solution.

Une fiole jaugée est un ballon en verre à fond plat avec un col étroit. Le col présente une ligne de calibration unique indiquant un volume précis pour une température donnée.

Les ballons jaugés sont fabriqués dans des tailles différentes pouvant contenir différents volumes (25 ml, 50 ml, 100 ml, ...).

Pour préparer une solution en laboratoire, généralement, le volume et la concentration de la solution sont donnés.

10.3.3.1 Préparation par dissolution

On peut préparer une solution par **dissolution**, c'est-à-dire en dissolvant le soluté dans le solvant. Les étapes sont les suivantes :

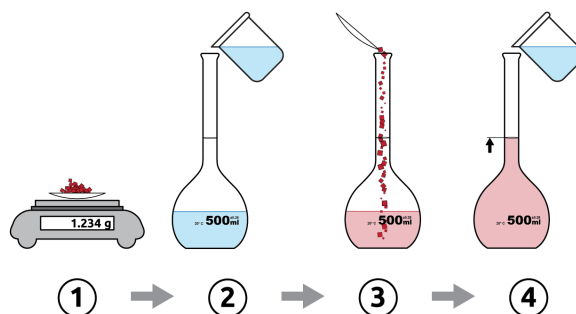


FIGURE 10.8 – Préparation d'une solution par dissolution

- Peser le soluté.
- Remplir la fiole jaugée à moitié avec de l'eau distillée.
- Transférer le soluté dans la fiole et dissoudre.
- Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

10.3.3.2 Préparation par dilution

Les solutions utilisées en laboratoire sont souvent achetées ou préparées sous forme de solutions concentrées (appelées **solutions stock**). A partir de ces solutions, on peut obtenir des solutions de concentrations plus faibles en ajoutant du solvant. Ce procédé est appelé **dilution**.

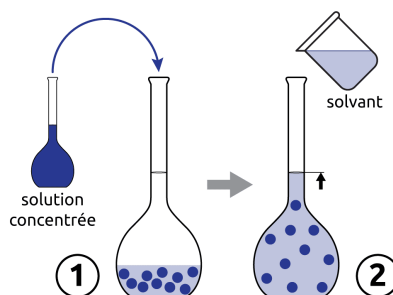


FIGURE 10.9 – Préparation d'une solution par dilution

Lors d'une dilution, **le volume de solution augmente mais la quantité de soluté reste la même**. On peut généraliser le calcul lors de la dissolution d'une solution par la relation suivante :

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

avec

C_i : concentration initiale

V_i : volume initial

C_f : concentration finale

V_f : volume final

Exercice 10.7

A quel volume doit-on diluer 50 mL de H_2SO_4 3.5 M pour obtenir une solution de H_2SO_4 2 M ?

10.4 Résumé

- Une solution est un mélange homogène d'un solvant et d'un ou plusieurs solutés. Une solution aqueuse a l'eau pour solvant.
- La dissolution peut être moléculaire ou ionique.
- La solubilité est la quantité maximale de soluté qui se dissout dans un solvant à une température donnée. Elle dépend de la nature du soluté et du solvant et de la température.
- Une solution est non saturée, saturée ou sursaturée. La cristallisation est l'inverse de la dissolution.
- Un électrolyte est une substance qui se dissocie en ions en solution et rend la solution conductrice. Les composés ioniques solubles et les acides sont des électrolytes ; les molécules qui ne se dissocient pas ne le sont pas.
- L'équation de dissociation d'un composé ionique soluble s'écrit $\text{C}_n\text{A}_m \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} n\text{C}^{m+} + m\text{A}^{n-}$; un composé insoluble est noté avec une flèche vers le bas.
- La molarité : $C = \frac{n}{V}$ en mol/l (ou M), notée $|A|$. Le titre : $T = \frac{m}{V}$ en g/l. On passe de l'un à l'autre par $T = C \cdot M$.
- On prépare une solution par dissolution ou par dilution d'une solution stock.

10.5 Exercices supplémentaires**Exercice 10.8**

Si ils sont solubles, écrire les équations de dissociation des composés suivants :

KBr

 AlPO_4 AgNO_3 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ MgCO_3 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ AgOH $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ K_2SO_4

HCl

 H_3PO_4

Exercice 10.9

On prépare deux solutions de 100 mL chacune, par dissolution de :

1. 0.111 g de chlorure de calcium,
2. 58.5 mg de sulfate de fer (III).

Calculer pour chacune d'elles, la concentration molaire du sel et celle des ions qui constituent le sel.

Exercice 10.10

1. En supposant une dissociation complète, calculez le nombre de moles de cations et d'anions contenus dans chacune des solutions suivantes :

— 20 mL de NaCl 0.1 M

— 30 mL de CaCl_2 0.3 M

— 50 mL de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.2 M

2. On mélange les 3 échantillons. Calculez la molarité de chaque ion dans la solution finale.

Exercice 10.11

Calculer le titre et la molarité des solutions suivantes :

- a. 1.2 g d'hydroxyde de sodium dans 25 mL de solution

- b. 3.43 g d'hydroxyde de barium dans 2.5 l de solution

- c. 1.47 g d'acide phosphorique dans 40 mL de solution

Exercice 10.12

- 1. Quelle est la molarité d'une solution préparée par dissolution de 12.5 g de NaHCO_3 dans 350.0 mL d'eau ?

- 2. Combien de grammes de soluté y a-t-il dans 1.50 L de NaOH 0.25 M ?

- 3. Quelle est le titre d'une solution préparée par dissolution de 2.5 mol de HCl dans 500.0 mL d'eau ?

Exercice 10.13

On veut préparer 250 mL d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) de concentration 0.20 M. Masse molaire : NaCl = 58.44 g/mol.

1. Calculez la quantité de matière (moles) de NaCl nécessaire.
2. Calculez la masse de NaCl à peser.
3. Décrivez les étapes de la préparation par dissolution.

Exercice 10.14

On dispose d'une solution stock d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 2.0 M. On veut préparer 100 mL d'une solution de HCl 0.50 M.

1. Quel volume de solution stock faut-il prélever ?
2. Décrivez les étapes de la préparation par dilution.

Exercice 10.15

La solubilité du nitrate de potassium (KNO_3) est de 32 g pour 100 mL d'eau à 20°C, et de 64 g pour 100 mL à 40°C.

1. On ajoute 40 g de KNO_3 dans 100 mL d'eau à 20°C. Quelle masse se dissout ? La solution est-elle saturée ?
2. Quelle masse de KNO_3 reste non dissoute ?
3. On chauffe le mélange à 40°C. Tout le KNO_3 peut-il se dissoudre ? Justifiez.

Exercice 10.16

On dissout 3.42 g de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ dans de l'eau pour obtenir 100 mL de solution. Masse molaire : $Al_2(SO_4)_3 = 342.13$ g/mol.

1. Ce composé est-il soluble ? Forme-t-il une solution électrolyte ?
2. Écrivez l'équation de dissociation.
3. Calculez la concentration molaire du sel.
4. Calculez la concentration molaire de chaque ion.

10.6 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 10.1

1. Le **soluté** est le composé le moins abondant, dissous dans le solvant ; le **solvant** est le composé le plus abondant.
2. Le sel est le soluté, l'eau est le solvant.
3. Sont des solutions (mélanges homogènes) : l'eau salée, l'air et l'eau gazeuse. Ne sont pas des solutions : l'eau boueuse et l'huile dans l'eau (mélanges hétérogènes).

Solution de l'exercice 10.2

1. La quantité de soluté par rapport au solvant, la nature du soluté, la nature du solvant et la température.
2. Le **sel** se dissout dans l'eau : NaCl est ionique et l'eau est polaire, « qui se ressemble se dissout ». L'huile, non polaire, ne se dissout pas dans l'eau polaire.
3. En général, la solubilité d'un solide **augmente** avec la température.

Solution de l'exercice 10.3

1. Une solution **saturée** contient la quantité maximale de soluté dissous ; une solution **non saturée** en contient moins que ce maximum ; une solution **sursaturée** en contient plus que le maximum (état instable).
2. **Non saturée** : 20 g est inférieur à la limite de solubilité (36 g).
3. Les 36 g se dissolvent (la solution est saturée) ; les 5 g supplémentaires ne se dissolvent pas et restent solides au fond du récipient.
4. La solubilité dépend de la nature du soluté et du solvant (« qui se ressemble se dissout ») et de la **température**.

Solution de l'exercice 10.4

1. $\text{KNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$
2. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
3. $\text{BaCO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{BaCO}_3 \downarrow$
4. $\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

Solution de l'exercice 10.5

1. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: oui $\rightarrow$ composé ionique dissocié
2. H_2SO_4 : oui $\rightarrow$ acide soluble
3. CaCO_3 : non $\rightarrow$ insoluble
4. HF : oui $\rightarrow$ acide soluble
5. NaOH : oui $\rightarrow$ composé ionique dissocié
6. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucose) : non $\rightarrow$ molécules non dissociées

Solution de l'exercice 10.6

1.

$$\begin{aligned}
 n_{NaOH} &= \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} & C_{NaOH} &= \frac{n_{NaOH}}{V_{sol}} \\
 &= \frac{1.2 \text{ g}}{40.008 \text{ g/mol}} & &= \frac{3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{25 \cdot 10^{-3} \text{ l}} \\
 &= 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} & &= 1.2 \text{ mol/l ou } M
 \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned}
 n_{Ba(OH)_2} &= \frac{m_{Ba(OH)_2}}{M_{Ba(OH)_2}} & C_{Ba(OH)_2} &= \frac{n_{Ba(OH)_2}}{V_{sol}} \\
 &= \frac{3.43 \text{ g}}{171.316 \text{ g/mol}} & &= \frac{2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{2.5 \text{ l}} \\
 &= 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} & &= 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l ou } M
 \end{aligned}$$

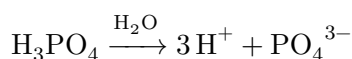
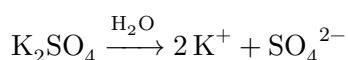
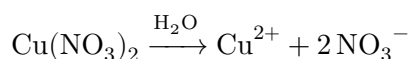
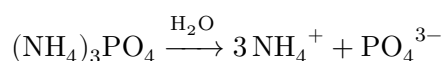
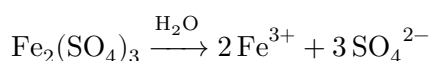
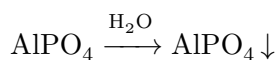
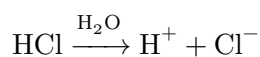
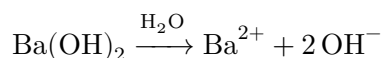
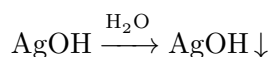
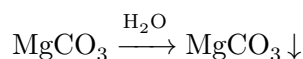
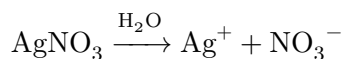
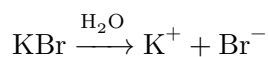
3.

$$\begin{aligned}
 n_{H_3PO_4} &= \frac{m_{H_3PO_4}}{M_{H_3PO_4}} & C_{H_3PO_4} &= \frac{n_{H_3PO_4}}{V_{sol}} \\
 &= \frac{1.47 \text{ g}}{97.994 \text{ g/mol}} & &= \frac{1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{40 \cdot 10^{-3} \text{ l}} \\
 &= 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} & &= 0.375 \text{ mol/l ou } M
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 10.7

$$\begin{aligned}
 V_f &= \frac{C_i \cdot V_i}{C_f} \\
 C_i \cdot V_i &= C_f \cdot V_f & &= \frac{3.5 \text{ M} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{2 \text{ M}} \\
 & & &= 0.0875 \text{ l} = 87.5 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

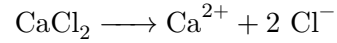
Solution de l'exercice 10.8



Solution de l'exercice 10.9

1.

$$M_{\text{CaCl}_2} = 110.98 \text{ g/mol}$$



$$\Rightarrow n_{\text{CaCl}_2} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2}} = \frac{0.111 \text{ g}}{110.98 \text{ g/mol}} = 10^{-3} \text{ mol}$$

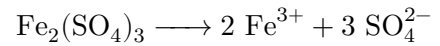
$$|\text{Ca}^{2+}| = |\text{CaCl}_2| = 10^{-2} \text{ M}$$

$$|\text{CaCl}_2| = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{sol}}} = \frac{10^{-3} \text{ mol}}{10^{-1} \text{ L}} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$|\text{Cl}^-| = 2 \cdot |\text{CaCl}_2| = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

2.

$$M_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 399.88 \text{ g/mol}$$



$$\begin{aligned} \Rightarrow n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} &= \frac{m_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}}{M_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}} \\ &= \frac{58.5 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{399.88 \text{ g/mol}} = 1.463 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

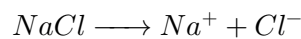
$$\begin{aligned} |\text{Fe}^{3+}| &= 2 \cdot |\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3| \\ &= 2.926 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3| &= \frac{n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}}{V_{\text{sol}}} \\ &= \frac{1.463 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{10^{-1} \text{ L}} = 1.463 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |\text{SO}_4^{2-}| &= 3 \cdot |\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3| \\ &= 4.389 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 10.10

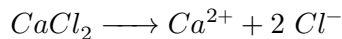
1. a.



$$\begin{aligned} n_{\text{Na}^+} &= C_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}} = 0.1 \text{ M} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ &= 0.002 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Na}^+} = 0.002 \text{ mol}$$

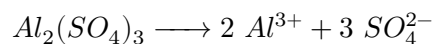
b.



$$\begin{aligned} n_{\text{Ca}^{2+}} &= C_{\text{CaCl}_2} \cdot V_{\text{CaCl}_2} = 0.3 \text{ M} \cdot 30 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ &= 0.009 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$n_{\text{Cl}^-} = 2 \cdot n_{\text{Ca}^{2+}} = 0.018 \text{ mol}$$

c.



$$\begin{aligned} n_{\text{Al}^{3+}} &= 2 \cdot C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \cdot V_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 2 \cdot 0.2 \text{ M} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ &= 0.02 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{SO}_4^{2-}} &= 3 \cdot C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \cdot V_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 3 \cdot 0.2 \text{ M} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ &= 0.03 \text{ mol} \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned}
 V_{final} &= 20 \text{ mL} + 30 \text{ mL} + 50 \text{ mL} = 100 \text{ mL} = 0.1 \text{ l} \\
 |Na^+| &= \frac{0.002 \text{ mol}}{0.1 \text{ l}} = 0.02 \text{ M} \\
 |Cl^-| &= \frac{0.002 \text{ mol} + 0.018 \text{ mol}}{0.1 \text{ l}} = 0.2 \text{ M} \\
 |Ca^{2+}| &= \frac{0.009 \text{ mol}}{0.1 \text{ l}} = 0.09 \text{ M} \\
 |Al^{3+}| &= \frac{0.02 \text{ mol}}{0.1 \text{ l}} = 0.2 \text{ M} \\
 |SO_4^{2-}| &= \frac{0.03 \text{ mol}}{0.1 \text{ l}} = 0.3 \text{ M}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 10.11

a.

$$\begin{aligned}
 T_{NaOH} &= \frac{m_{NaOH}}{V_{sol}} = \frac{1.2 \text{ g}}{25 \cdot 10^{-3} \text{ l}} \\
 &= 48 \text{ g/l} \\
 n_{NaOH} &= \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} = \frac{1.2 \text{ g}}{40.008 \text{ g/mol}} \\
 &= 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\
 C_{NaOH} &= \frac{n_{NaOH}}{V_{sol}} = \frac{3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{25 \cdot 10^{-3} \text{ l}} \\
 &= 1.2 \text{ M}
 \end{aligned}$$

b.

$$\begin{aligned}
 T_{Ba(OH)_2} &= \frac{m_{Ba(OH)_2}}{V_{sol}} = \frac{3.43 \text{ g}}{2.5 \text{ l}} \\
 &= 1.372 \text{ g/l} \\
 n_{Ba(OH)_2} &= \frac{m_{Ba(OH)_2}}{M_{Ba(OH)_2}} = \frac{3.43 \text{ g}}{171.316 \text{ g/mol}} \\
 &= 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\
 C_{Ba(OH)_2} &= \frac{n_{Ba(OH)_2}}{V_{sol}} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{2.5 \text{ l}} \\
 &= 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}
 \end{aligned}$$

c.

$$\begin{aligned}
 T_{H_3PO_4} &= \frac{m_{H_3PO_4}}{V_{sol}} = \frac{1.47 \text{ g}}{40 \cdot 10^{-3} \text{ l}} \\
 &= 36.75 \text{ g/l} \\
 n_{H_3PO_4} &= \frac{m_{H_3PO_4}}{M_{H_3PO_4}} = \frac{1.47 \text{ g}}{97.994 \text{ g/mol}} \\
 &= 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\
 C_{H_3PO_4} &= \frac{n_{H_3PO_4}}{V_{sol}} = \frac{1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{40 \cdot 10^{-3} \text{ l}} \\
 &= 0.375 \text{ M}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 10.12

1.

$$M_{\text{NaHCO}_3} = 84.018 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{NaHCO}_3} = \frac{12.5 \text{ g}}{84.018 \text{ g/mol}} = 0.149 \text{ mol} \quad C = \frac{n}{V} = \frac{0.149 \text{ mol}}{0.350 \text{ L}} = 0.426 \text{ M}$$

2.

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow n = C \cdot V \quad M_{\text{NaOH}} = 40.008 \text{ g/mol}$$

$$n = 0.25 \text{ M} \cdot 1.50 \text{ L} = 0.375 \text{ mol} \quad m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}$$

$$= 0.375 \text{ mol} \cdot 40.008 \text{ g/mol} = 15.01 \text{ g}$$

3.

$$C = \frac{n}{V} = \frac{2.5 \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 5 \text{ M} \quad M_{\text{HCl}} = 36.458 \text{ g/mol}$$

$$T = C \cdot M$$

$$= 5 \text{ mol/L} \cdot 36.458 \text{ g/mol} = 182.29 \text{ g/L}$$

Solution de l'exercice 10.13

1.

$$n = C \cdot V = 0.20 \cdot 0.250 = 0.050 \text{ mol}$$

2.

$$m = n \cdot M = 0.050 \cdot 58.44 = 2.92 \text{ g}$$

3. Peser 2.92 g de NaCl ; remplir à moitié une fiole jaugée de 250 mL avec de l'eau distillée ; y transférer le sel et le dissoudre ; compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Solution de l'exercice 10.14

1. La quantité de soluté est conservée : $C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$.

$$V_i = \frac{C_f \cdot V_f}{C_i} = \frac{0.50 \cdot 0.100}{2.0} = 0.025 \text{ l} = 25 \text{ mL}$$

2. Prélever 25 mL de solution stock ; les verser dans une fiole jaugée de 100 mL contenant déjà un peu d'eau distillée ; compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

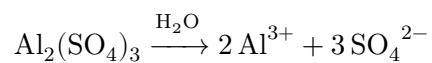
Solution de l'exercice 10.15

- À 20°C, 100 mL d'eau dissolvent au maximum 32 g. Sur les 40 g ajoutés, seuls **32 g se dissolvent** : la solution est **saturée**.
- $40 - 32 = 8$ g restent non dissous (solide au fond du récipient).
- Oui : à 40°C, la solubilité est de 64 g pour 100 mL, ce qui est supérieur aux 40 g présents. Tout le KNO_3 peut donc se dissoudre.

Solution de l'exercice 10.16

1. Oui : le sulfate d'aluminium est un composé ionique soluble ; il se dissocie en ions et forme donc une **solution électrolyte** (conductrice).

2.



3.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3.42}{342.13} = 0.0100 \text{ mol} \quad |\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3| = \frac{n}{V} = \frac{0.0100}{0.100} = 0.100 \text{ M}$$

4.

$$|\text{Al}^{3+}| = 2 \cdot 0.100 = 0.200 \text{ M} \quad |\text{SO}_4^{2-}| = 3 \cdot 0.100 = 0.300 \text{ M}$$

Chapitre 11

Réactions chimiques

- Expliquer la symbolique des réactions chimiques.
- Expliquer la loi de conservation de la masse.
- Équilibrer une réaction chimique.
- Définir les termes utilisés par la chimie thermodynamique.

11.1 Réactions et transformations chimiques

Réaction chimique

Une réaction chimique est le réarrangement des atomes d'une ou plusieurs substances pour former des substances différentes.

Dans toute réaction chimique, les substances d'origine sont appelées **les réactifs** et les substances résultantes sont appelés **les produits**. Au cours d'une réaction, des liaisons sont rompues dans les réactifs et de nouvelles liaisons sont formées dans les produits.

Réactifs $\longrightarrow$ Produits

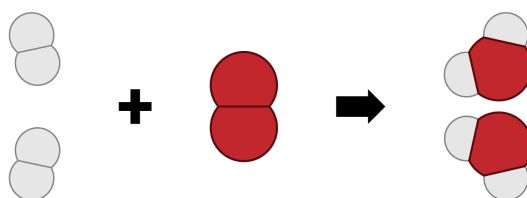
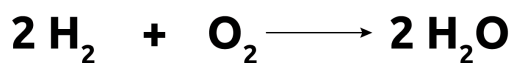


FIGURE 11.1 – Exemple de réaction

Pour savoir si une réaction chimique a eu lieu il faut qu'une ou plusieurs substances aient subi un changement de composition. La preuve d'un changement ne peut être fournie que par une analyse chimique des produits. Cependant, certains changements physiques observables permettent généralement d'indiquer si une réaction chimique a eu lieu.

Exemples de changements physiques :

- dégagement de chaleur
- formation d'un précipité
- absorption de chaleur
- changement de couleur
- dégagement gazeux
- émission de lumière

Mais la mise en évidence d'une réaction chimique n'est pas toujours facile et certaines réactions sont parfois difficiles à mettre en évidence.

11.2 La théorie des collisions

Pour qu'une réaction chimique ait lieu :

- Les réactifs doivent **entrer en collision**.
- Les réactifs doivent entrer en collision **selon une orientation correcte**.
- Les réactifs doivent entrer en collision **avec une énergie suffisante**.

La collision entre les réactifs (atomes, ions ou molécules) fournit l'énergie nécessaire pour briser des liaisons et pour en former des nouvelles.

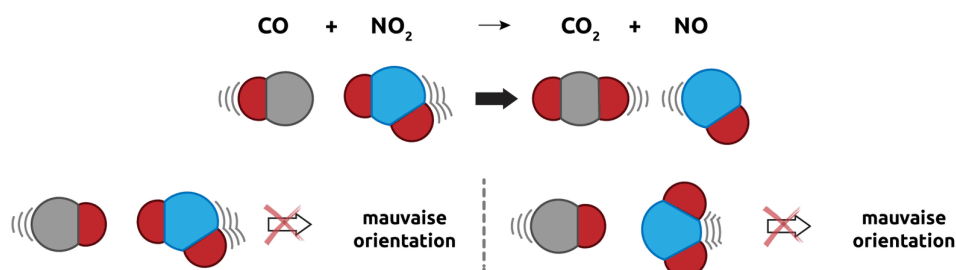


FIGURE 11.2 – Orientation des collisions lors d'une réaction

Plus la probabilité de collision est grande, plus la vitesse de réaction est élevée.

Certaines réactions sont rapides alors que d'autres sont lentes. Différents facteurs peuvent influencer la vitesse d'une réaction :

- **La complexité des réactifs** : plus les molécules de réactifs sont grandes et complexes et plus la réaction sera lente.
- **La surface de contact** : plus grande est la surface de contact entre les réactifs, plus la réaction sera rapide.
- **La concentration des réactifs** : plus le nombre de molécules de réactif est grand, plus la réaction sera rapide.
- **La température** : plus la température est élevée, plus les molécules de réactifs vont vite et ont des chances d'entrer en collision.
- **Les catalyseurs** : Les catalyseurs sont des substances qui augmentent la vitesse d'une réaction sans que leur composition ne change au cours de la réaction.

11.3 Conservation de la masse

Au XVIII^e siècle, Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), a établi un principe important basé sur ses expériences. Il affirme que la masse totale des produits de la réaction est égale à la masse totale des réactifs. Cette déclaration est connue comme **le principe de conservation de la masse**.

Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme.

Il y a une égale quantité de matière avant et après une réaction, aucun atome n'apparaît et aucun atome ne disparaît. On a toujours les mêmes atomes mais combinés de façon différente.

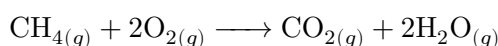
Exercice 11.1

1. Énoncez le principe de conservation de la masse.
2. Dans une réaction, pourquoi le nombre d'atomes de chaque élément est-il le même avant et après la réaction ?
3. On brûle 24 g de carbone qui se combinent avec 64 g de dioxygène pour former du dioxyde de carbone. Quelle masse de dioxyde de carbone obtient-on ?

11.4 Équations chimiques

Dans une équation chimique, on utilise une flèche pour indiquer qu'une réaction a lieu. Les **réactifs** sont inscrits à **gauche** de la flèche et les **produits** sont inscrits à **droite** de la flèche.

Par exemple, l'équation de réaction de combustion du méthane est la suivante :



composés	méthane	dioxygène	dioxyde de carbone	eau
proportions	1	2	1	2
état	gaz	gaz	gaz	gaz

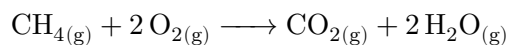
Les chiffres 2 devant le dioxygène et l'eau sont appelés **nombres stoechiométriques**. Ils nous indiquent les rapports molaires des composés participant à la réaction. **On n'indique généralement pas le nombre stoechiométrique quand il est égal à 1.**

L'état dans lequel se trouvent les réactifs et les produits peut être indiqué entre parenthèses en indice de la formule brute du composé.

- solide : (s)
- liquide : (l)
- gaz : (g)
- solution aqueuse : (aq)

Exercice 11.2

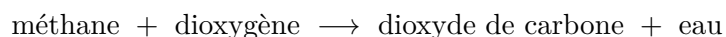
On considère l'équation de combustion du méthane :



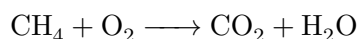
1. Quels sont les réactifs ? Quels sont les produits ?
2. Que signifie la flèche $\longrightarrow$?
3. Que représentent les nombres 2 devant O_2 et H_2O ? Comment les appelle-t-on ?
4. Que signifie l'indice (g) ?

11.5 Écrire une équation chimique

La phrase, “Le méthane réagit avec le dioxygène pour former du dioxyde de carbone et de l’eau.”, peut être schématisée par l’équation simplifiée :



En remplaçant le nom des composés par leur formule brute, on obtient :

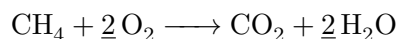


	réactifs	produits
carbone	1 atome	1 atome
hydrogène	4 atomes	2 atomes
oxygène	2 atomes	3 atomes

Cette équation ne respecte pas le principe de conservation de la masse. Tous les atomes présents dans les réactifs ne sont pas présents dans les produits. Pour que le principe de conservation de la masse soit respecté, il faut **équilibrer l'équation**.

On équilibre la réaction, en ajoutant des molécules de réactifs ou de produits afin de satisfaire le principe de conservation de la masse. En ajoutant une molécule de dioxygène et une molécule d’eau, le principe de conservation de la masse est respecté.

Nous pouvons maintenant ajouter les nombres stoechiométriques pour écrire l'équation équilibrée :



	réactifs	produits
carbone	1 atome	1 atome
hydrogène	4 atomes	4 atomes
oxygène	4 atomes	4 atomes

Quand on équilibre une réaction :

- On ne peut pas changer les indices, cela correspondrait à changer les composés.
- **La seule chose que l'on peut changer pour équilibrer une équation ce sont les nombres stoechiométriques.**
- Les nombres stoechiométriques doivent toujours être les plus petits possible.

11.5.1 Les nombres stoechiométriques

Dans une équation chimique, les nombres stoechiométriques indiquent la quantité de chaque réactif consommé et la quantité de chaque produit formé. Ces nombres peuvent représenter des molécules ou un grand nombre de molécules (des moles).

$\text{CH}_4 (g)$	+	$2 \text{O}_2 (g)$	$\rightarrow$	$\text{CO}_2 (g)$	+	$2 \text{H}_2\text{O} (g)$
1 molécule	réagit avec	2 molécules	pour former	1 molécule	et	2 molécules
1 dizaine de molécules	réagit avec	2 dizaines de molécules	pour former	1 dizaine de molécules	et	2 dizaines de molécules
1 mole de molécules	réagit avec	2 moles de molécules	pour former	1 mole de molécules	et	2 moles de molécules

Les nombres stoechiométriques sont également appelés **coefficients stoechiométriques**.

Exercice 11.3

Pour chacune des phrases suivantes :

- Ecrire l'équation chimique décrite par la phrase.
 - Indiquer si l'équation obtenue est équilibrée.
 - Équilibrez les équations qui ne sont pas équilibrées.
1. L'acide chlorhydrique réagit avec l'hydroxyde de sodium pour former du chlorure de sodium et de l'eau.
 2. En faisant réagir de l'oxyde de fer (III) avec de l'acide nitrique, on obtient du nitrate de fer (III) et de l'eau.
 3. Le silicium est obtenu par la réaction du dioxyde de silicium avec le carbone, formant également du monoxyde de carbone.

11.6 Définitions thermodynamiques

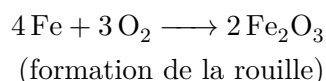
La **thermodynamique** est l'étude de la chaleur et de ses transformations. La **thermochimie** est la partie de la thermodynamique qui étudie les échanges d'énergie qui ont lieu pendant les réactions chimiques.

La thermochimie explique entre autre :

- pourquoi certaines réactions ont lieu spontanément et d'autres pas,
- pourquoi une réactions a lieu dans un sens, dans l'autre ou dans les deux sens,
- pourquoi une réaction dégage ou absorbe de la chaleur.

11.6.1 Réaction spontanée

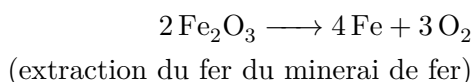
Une réaction spontanée se produit d'elle-même. Une fois amorcée, aucune action extérieur n'est nécessaire pour que la réaction se produise.



Le fer rouille de lui-même à l'air libre.

11.6.2 Réaction non spontanée

Une réaction non spontanée n'a pas lieu sans une action extérieure continue.

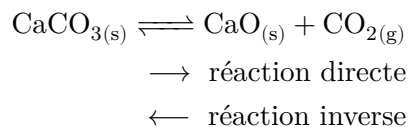


Cette réaction est possible, mais elle n'est pas spontanée. Elle nécessite un apport d'énergie constant.

Une réaction spontanée dans un sens n'est généralement pas spontanée dans l'autre sens.

11.6.3 Réaction réversible

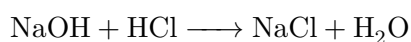
Une réaction réversible peut avoir lieu dans les deux sens. On utilise une double flèche pour indiquer une réaction réversible.



Un **équilibre** se crée entre la réaction directe et la réaction inverse.

11.6.4 Réaction irréversible

Une réaction irréversible ne peut s'effectuer que dans un sens.



Une fois que les réactifs sont transformés en produits, il est impossible de retourner en arrière et d'obtenir à nouveau les substances de départ.

11.6.5 Réaction exothermique

Une réaction exothermique est une réaction qui **libère** de la chaleur.

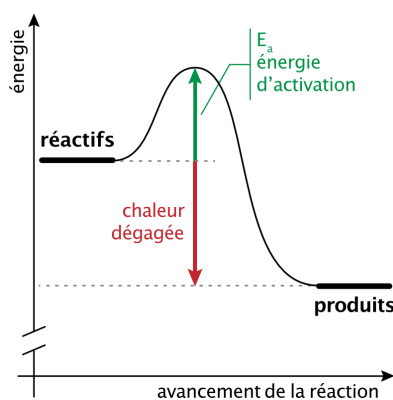


FIGURE 11.3 – Profil énergétique d'une réaction exothermique

11.6.6 Réaction endothermique

Une réaction endothermique est une réaction qui **absorbe** de la chaleur.

L'énergie d'activation (E_a) est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour qu'une réaction se produise.

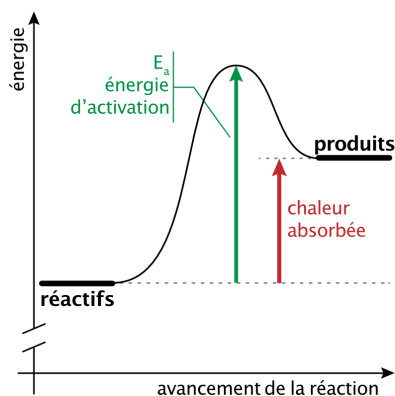


FIGURE 11.4 – Profil énergétique d'une réaction endothermique

11.6.7 Les catalyseurs

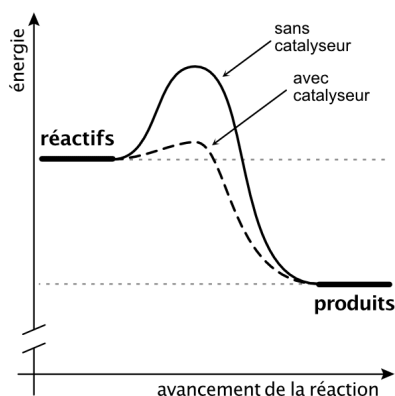


FIGURE 11.5 – Profil énergétique d'une réaction avec catalyseur

Un catalyseur permet de modifier la vitesse d'une réaction sans faire partie des réactifs ou des produits. Le catalyseur ne participe pas à la réaction ; on le retrouve intact à la fin de celle-ci.

Le rôle du catalyseur est d'abaisser l'énergie d'activation nécessaire à la réaction, ce qui permet à davantage de particules d'entrer en collision efficace et ainsi de réagir.

Il existe des substances qui ont un effet inverse à celui des catalyseurs ; elles diminuent la vitesse de réaction. Ces substances agissent en augmentant l'énergie d'activation de la réaction. Ces substances qui permettent de ralentir certains processus sont appelées des **inhibiteurs**.

Exercice 11.4

Répondez aux questions sur les termes de la thermochimie.

1. Quelle est la différence entre une réaction exothermique et une réaction endothermique ?
2. Qu'est-ce qu'une réaction spontanée ?
3. Qu'est-ce qu'un catalyseur ? Quel est son effet sur l'énergie d'activation ?
4. La rouille se forme selon $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ d'elle-même à l'air libre. Cette réaction est-elle spontanée ?

11.7 Résumé

- Une réaction chimique réarrange les atomes des réactifs pour former des produits : des liaisons sont rompues et de nouvelles se forment. Certains signes indiquent qu'une réaction a eu lieu.
- Selon la théorie des collisions, une réaction nécessite que les réactifs se rencontrent avec une orientation correcte et une énergie suffisante. La vitesse dépend de la température, de la concentration, de la surface de contact, de la complexité des réactifs et de la présence de catalyseurs.
- Une équation chimique s'écrit réactifs $\rightarrow$ produits ; les coefficients (nombres) stoechiométriques donnent les proportions molaires, et l'état physique se note en indice : (s), (l), (g), (aq).
- Loi de conservation de la masse : la masse totale des produits égale celle des réactifs. Chaque élément conserve son nombre d'atomes : il faut donc équilibrer l'équation en ajustant uniquement les coefficients stoechiométriques (jamais les indices), les plus petits possibles.
- Une réaction est spontanée ou non ; réversible ou irréversible ; exothermique ou endothermique.
- L'énergie d'activation (E_a) est l'énergie minimale à fournir ; un catalyseur l'abaisse (accélère la réaction), un inhibiteur l'augmente (la ralentit).

11.8 Exercices supplémentaires

Exercice 11.5

Pour chacune des phrases suivantes, écrire l'équation chimique décrite par la phrase et équilibrer l'équation obtenue.

1. L'hydroxyde de calcium et l'acide phosphorique réagissent ensemble pour former du phosphate de calcium et de l'eau.
2. On obtient du chlorure d'aluminium et de l'eau lors de la réaction de l'hydroxyde d'aluminium avec de l'acide chlorhydrique.
3. Le chlorate de potassium se décompose en chlorure de potassium et en dioxygène lorsqu'il est chauffé.

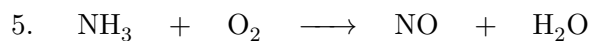
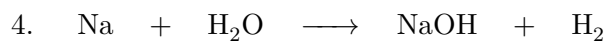
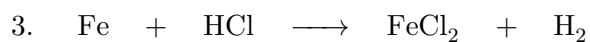
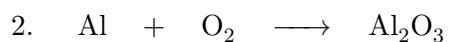
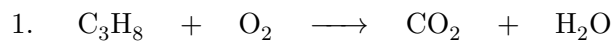
Exercice 11.6

Équilibrez les réactions chimiques suivantes :

1. $\text{Fe} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
2. $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + \text{HCl}$
3. $\text{C} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{CS}_2 + \text{CO}$
4. $\text{NiCl}_2 + \text{KOH} \longrightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{KCl}$
5. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{HNO}_3 + \text{Be(OH)}_2 \longrightarrow \text{Be(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

Exercice 11.7

Équilibrez les réactions chimiques suivantes :

**Exercice 11.8**

Lors de la combustion complète du méthane, on observe que 16 g de méthane (CH_4) réagissent avec du dioxygène pour former 44 g de dioxyde de carbone et 36 g d'eau.

1. Écrivez et équilibrez l'équation de la réaction.
2. À l'aide du principe de conservation de la masse, calculez la masse de dioxygène qui a réagi.
3. Vérifiez la cohérence : la masse totale des réactifs est-elle égale à la masse totale des produits ?

Exercice 11.9

Répondez aux questions suivantes sur la vitesse des réactions.

1. Citez trois facteurs qui augmentent la vitesse d'une réaction et expliquez brièvement pourquoi (théorie des collisions).
2. Pour qu'une collision entre réactifs soit efficace, quelles sont les deux conditions nécessaires ?
3. Un catalyseur et un inhibiteur : quel est l'effet de chacun sur la vitesse et sur l'énergie d'activation ?

Exercice 11.10

Pour chaque réaction, écrivez l'équation équilibrée en indiquant l'état physique de chaque espèce (s, l, g ou aq).

1. Le carbonate de calcium solide se décompose en oxyde de calcium solide et en dioxyde de carbone gazeux.
2. Le zinc solide réagit avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique pour former du chlorure de zinc en solution et du dihydrogène gazeux.
3. Le méthane gazeux brûle dans le dioxygène gazeux pour former du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.

11.9 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 11.1

1. La masse totale des produits est égale à la masse totale des réactifs : « rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme ».
2. Une réaction ne fait que réarranger les atomes ; aucun atome n'apparaît ni ne disparaît, donc chaque élément conserve son nombre d'atomes.
3. Par conservation de la masse :

$$m_{CO_2} = 24 + 64 = 88 \text{ g}$$

Solution de l'exercice 11.2

1. Réactifs (à gauche de la flèche) : le méthane CH_4 et le dioxygène O_2 . Produits (à droite) : le dioxyde de carbone CO_2 et l'eau H_2O .
2. La flèche indique le sens de la transformation : les réactifs se transforment en produits.
3. Ce sont les **nombre (coefficient) stoechiométriques** : ils donnent les proportions (rapports molaires) des composés qui réagissent et se forment.
4. L'indice (*g*) indique l'état physique de l'espèce : ici, l'état gazeux.

Solution de l'exercice 11.3

1. $HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$ équation équilibrée
2. $Fe_2O_3 + HNO_3 \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + H_2O$ équation non équilibrée
 $Fe_2O_3 + 6 HNO_3 \longrightarrow 2 Fe(NO_3)_3 + 3 H_2O$ équation équilibrée
3. $SiO_2 + C \longrightarrow Si + CO$ équation non équilibrée
 $SiO_2 + 2 C \longrightarrow Si + 2 CO$ équation équilibrée

Solution de l'exercice 11.4

1. Une réaction exothermique **libère** de la chaleur ; une réaction endothermique **absorbe** de la chaleur.
2. Une réaction spontanée se produit d'elle-même : une fois amorcée, aucune action extérieure n'est nécessaire pour qu'elle se poursuive.
3. Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction sans être consommée (on le retrouve intact à la fin). Il **abaisse l'énergie d'activation** de la réaction.
4. Oui : le fer rouille de lui-même, sans apport extérieur continu ; c'est donc une réaction spontanée.

Solution de l'exercice 11.5

1. $3 Ca(OH)_2 + 2 H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6 H_2O$
2. $Al(OH)_3 + 3 HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3 H_2O$
3. $2 KClO_3 \longrightarrow 2 KCl + 3 O_2$

Solution de l'exercice 11.6

1. $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
2. $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl}$
3. $5\text{C} + 2\text{SO}_2 \longrightarrow \text{CS}_2 + 4\text{CO}$
4. $\text{NiCl}_2 + 2\text{KOH} \longrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{KCl}$
5. $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
6. $2\text{HNO}_3 + \text{Be}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Be}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Solution de l'exercice 11.7

1. $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
2. $4\text{Al} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$
3. $\text{Fe} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$
4. $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
5. $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

Solution de l'exercice 11.8

1. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. La masse des produits vaut $44 + 36 = 80$ g. Par conservation de la masse, la masse des réactifs vaut aussi 80 g, donc :

$$m_{\text{O}_2} = 80 - 16 = 64 \text{ g}$$

3. Réactifs : $16 + 64 = 80$ g ; produits : $44 + 36 = 80$ g. Les deux masses sont égales : le principe de conservation de la masse est respecté.

Solution de l'exercice 11.9

1. Par exemple : augmenter la **température** (les molécules se déplacent plus vite et se heurtent plus souvent et plus fort) ; augmenter la **concentration** (plus de molécules, donc plus de collisions) ; augmenter la **surface de contact** (davantage de zones de rencontre). Plus la probabilité de collision est grande, plus la vitesse est élevée.
2. La collision doit se produire avec une **orientation correcte** et avec une **énergie suffisante**.
3. Un catalyseur **augmente** la vitesse en **abaissant** l'énergie d'activation ; un inhibiteur **diminue** la vitesse en **augmentant** l'énergie d'activation.

Solution de l'exercice 11.10

1. $\text{CaCO}_{3(\text{s})} \longrightarrow \text{CaO}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$
2. $\text{Zn}_{(\text{s})} + 2\text{HCl}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{ZnCl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})}$
3. $\text{CH}_{4(\text{g})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} \longrightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Chapitre 12

Types de réactions

- Identifier les différents types de réactions.
- Compléter et équilibrer une équation de réaction.
- Expliquer la notion d'acidité, de basicité et de neutralité, d'indicateur coloré et de pH.

12.1 Réactions de combinaison

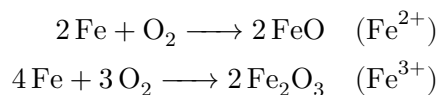
Une réaction de combinaison est une réaction dans laquelle deux ou plusieurs réactifs forment un seul produit.



Par exemple :



Si un élément a plusieurs nombres d'oxydation possibles, on écrira une équation pour chaque nombre d'oxydation.



Exercice 12.1

Complétez et équilibrez les équations de combinaison suivantes.

1.



2.

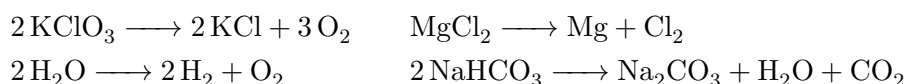


12.2 Réactions de décomposition

Une réaction de décomposition est une réaction dans laquelle un seul réactif forme deux ou plusieurs produits.



Par exemple :



Exercice 12.2

Complétez et équilibrez les équations de décomposition suivantes.

1.

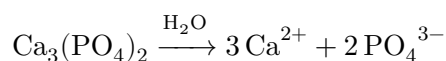


2.



12.3 Réactions de dissociation

RAPPEL : La dissociation correspond à la séparation en ions d'un composé ionique. Ce n'est pas réellement une réaction chimique, mais elle peut être représentée par une équation chimique.



12.4 Réactions de précipitation

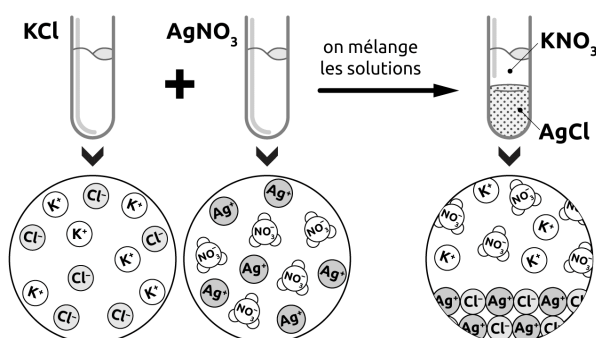


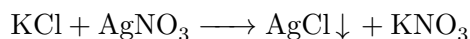
FIGURE 12.1 – Représentation moléculaire d'une réaction de précipitation

Une réaction de précipitation forme un composé insoluble (un précipité) à partir du mélange des deux composés solubles.

Les réactions de précipitation se produisent généralement en solution aqueuse.

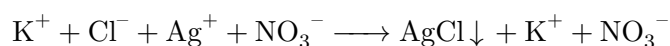
“Une solution aqueuse de **chlorure de potassium** réagit avec une solution aqueuse de **nitrate d'argent** pour former un **précipité** blanc de **chlorure d'argent** et du **nitrate de potassium**.”

— équation globale de la réaction :



Les réactifs et les produits sont écrits sous leur forme non-dissociée et on indique par une flèche vers le bas si un produit précipite.

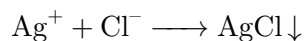
— équation ionique de la réaction :



Les réactifs et les produits sont écrits sous leur forme dissociée.

Les ions K^+ et NO_3^- apparaissent des deux côtés de l'équation. Ils ne réagissent pas et ils maintiennent la neutralité électrique de la solution. Ils sont appelés **ions spectateurs**.

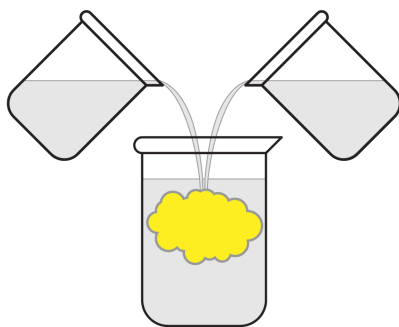
— équation ionique réduite :



Les ions spectateurs ne sont pas indiqués. On indique uniquement les espèces qui sont réellement impliquées dans la réaction.

Exercice 12.3

Considérons deux solutions aqueuses. La première contient du **nitrate de plomb II** et la seconde contient de l'**iodure de sodium**. Ces deux solutions sont transparentes et incolores, cependant, lorsqu'on les mélange, on obtient un précipité jaune intense.



- Ecrivez l'équation globale équilibrée de la réaction qui se produit.
- Identifiez quel est le solide jaune.
- Ecrivez les équations ionique et ionique réduite de la réaction.

12.4.1 Résoudre une réaction de précipitation

- Ecrire les ions formant les réactifs (sans s'occuper de leur nombre).
- “Croiser” les ions pour former les molécules de produits.
- Equilibrer l'équation globale à l'aide des nombres stoechiométriques.
- Déterminer quel est le précipité, à l'aide de la table des solubilités.

Exercice 12.4

Complétez et équilibrez les équations de précipitation suivantes :

- $$\text{CoCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \underline{\hspace{2cm}} + \underline{\hspace{2cm}}$$
- $$\text{CrCl}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \underline{\hspace{2cm}} + \underline{\hspace{2cm}}$$
- $$\text{CuSO}_4 + \text{NaOH} \longrightarrow \underline{\hspace{2cm}} + \underline{\hspace{2cm}}$$

Si, en mélangeant deux composés ioniques solubles, **aucun précipité ne se forme**, il n'y a pas de réaction de précipitation. C'est simplement un **mélange homogène** de deux solutions. Par exemple, dans l'équation :



Il ne se forme pas de précipité. Il n'y a donc pas de réaction. Le mélange de ces deux solutions sera un mélange de ions Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} et Cl^- dans l'eau.

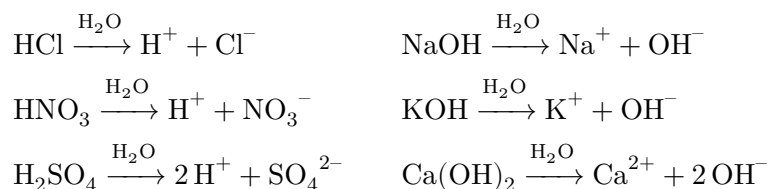
12.5 Réactions de neutralisation

Une réaction de neutralisation est une réaction dans laquelle un acide réagit avec un hydroxyde pour former un sel et de l'eau.



- **acide** : composé qui libère des **ions H^+** lorsqu'il est dissout dans l'eau.
- **hydroxyde** : composé qui libère des **ions OH^-** lorsqu'il est dissout dans l'eau.

Par exemple :



Exercice 12.5

Pour chaque ligne des exemples ci-dessus, écrire l'équation de la réaction équilibrée entre l'acide et la base correspondantes. Ecrire également les réactions ionique et ionique réduite.

Les hydroxydes font partie d'une catégorie de composés que l'on appelle **les bases**. Les bases ont la capacité de réagir avec un acide pour le **neutraliser**, c'est-à-dire le rendre neutre, non corrosif.

Mais attention ! Les bases sont aussi dangereuses, si ce n'est plus, que les acides. Et un acide a également la capacité de neutraliser une base.

12.5.1 Notion d'acidité

On peut mesurer l'acidité ou la basicité de n'importe quelle solution aqueuse à l'aide du pH.

pH

Le pH mesure le caractère acide ou basique d'une solution.

L'échelle de pH varie de 0 à 14.

- Une solution **acide** a un pH **inférieur à 7**.
- Une solution **basique** (alcaline) a un pH **supérieur à 7**.
- Une solution neutre a un pH **égal à 7**. C'est le pH de l'eau pure.

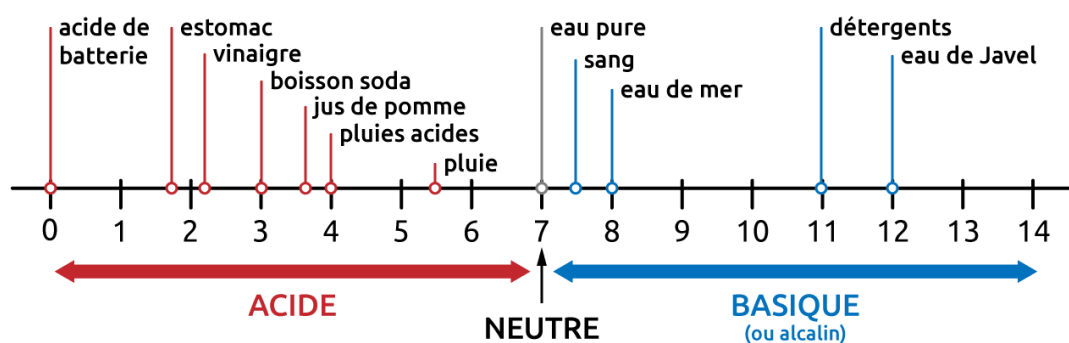
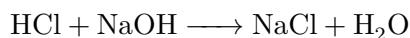


FIGURE 12.2 – Echelle de pH

Exercice 12.6

Soit la réaction de neutralisation équilibrée :



Pour chacun des cas ci-dessous, indiquez quel sera l'acidité et le pH de la solution finale, si on fait réagir :

	acidité	pH
autant de molécules de HCl que de molécules de NaOH		
2 fois plus de molécules de HCl que de molécules de NaOH		
2 fois moins de molécules de HCl que de molécules de NaOH		

En regardant une solution, on ne peut pas dire si il s'agit d'une solution acide, basique ou neutre. Certains composés ont la propriété de changer de couleur selon qu'ils se trouvent en milieu acide ou basique. On appelle ces composés des **indicateurs acide-base**.

TABLE 12.1 – Indicateur acide-base.

composé	couleur acide	couleur basique
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	bleu
Rouge de phénol	jaune	rouge
Rouge neutre	rouge	jaune

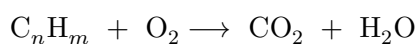
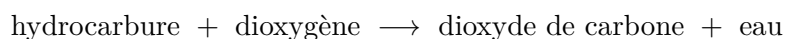
12.6 Réactions de combustion

Une réaction de combustion est une réaction dans laquelle un réactif se combine avec l'oxygène. On distingue deux grandes familles de combustions.

- **Combustion lente** : sans flamme, par exemple lors de la formation de la rouille.
- **Combustion vive** : avec flamme, c'est la réaction qui a lieu, par exemple, dans un feu de cheminée.

12.6.1 Combustion organique

Une **combustion organique** est une réaction de combustion vive où un **hydrocarbure** se combine avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone et de l'eau, avec dégagement de chaleur et de lumière (une flamme).



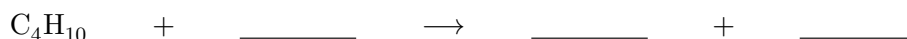
- Un **hydrocarbure** est un composé formé uniquement de carbone et d'hydrogène.
- Lorsque la réaction mène au dioxyde de carbone (CO_2), on parle de **combustion complète**.

Exemples de combustions organiques complètes :



Exercice 12.7

Les bruleurs des chaudières utilisent généralement la combustion du butane (C_4H_{10}) pour produire la chaleur nécessaire au chauffage d'une maison. Complétez et équilibrez l'équation de combustion complète du butane :



12.7 Résumé des types de réactions

Réactions de combinaison	$A + B \longrightarrow C$
Réactions de décomposition	$A \longrightarrow B + C$
Réactions de précipitation	$AB + CD \longrightarrow AD\downarrow + BC$
Equation globale	$\text{KCl} + \text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{KNO}_3$
Equation ionique	$\text{K}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$
Equation ionique réduite	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}\downarrow$
Réactions de neutralisation	acide + hydroxyde $\longrightarrow$ sel + eau
Equation globale	$\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
Equation ionique	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
Equation ionique réduite	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
Combustion organique	$\text{C}_n\text{H}_m + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Réaction de dissociation	$\text{C}_n\text{A}_m \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} n \text{C}^{m+} + m \text{A}^{n-}$

12.8 Résumé

- On distingue plusieurs types de réactions : combinaison, décomposition, dissociation, précipitation, neutralisation et combustion.
- Pour une précipitation, on croise les ions des réactifs, on équilibre, puis on identifie le précipité à l'aide de la table des solubilités. Les ions présents des deux côtés disparaissent de l'équation ionique réduite. Si aucun produit n'est insoluble, il n'y a pas de réaction.
- Une réaction en solution peut s'écrire sous trois formes : globale, ionique et ionique réduite.
- Une combustion organique complète d'un hydrocarbure produit du dioxyde de carbone et de l'eau.
- Acidité et pH : un acide libère des ions H^+ , un hydroxyde (base) libère des ions OH^- . Le pH (échelle 0 à 14) mesure l'acidité : acide si $pH < 7$, neutre si $pH = 7$ (eau pure), basique si $pH > 7$. Un indicateur acide-base change de couleur selon le milieu.

12.9 Exercices supplémentaires

Exercice 12.8

Complétez et équilibrez les équations de combinaison suivantes.

1. $N_2 + H_2 \longrightarrow$ _____
2. _____ + _____ $\longrightarrow H_2O$
3. _____ + _____ $\longrightarrow Al_2S_3$
4. $H_2 + Cl_2 \longrightarrow$ _____

Exercice 12.9

Donnez l'équation de combinaison équilibrée correspondant à chaque couple d'espèces proposés.

1. silicium + azote $\longrightarrow$
2. cuivre (I) + oxygène $\longrightarrow$
3. cuivre (II) + oxygène $\longrightarrow$
4. aluminium + azote $\longrightarrow$

Exercice 12.10

Équilibrez les équations suivantes et indiquez si il s'agit d'une réaction de combinaison ou de décomposition.

1. $NaNO_3 \longrightarrow NaNO_2 + O_2$
2. $C_2H_2 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$
3. $HI \longrightarrow H_2 + I_2$
4. $NO + O_2 \longrightarrow N_2O_4$

Exercice 12.11

Complétez et équilibrez les équations de précipitation suivantes :

1. $\text{ZnCl}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{_____} + \text{_____}$
2. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{_____} + \text{_____}$
3. $\text{FeSO}_4 + \text{KCl} \longrightarrow \text{_____} + \text{_____}$
4. $\text{K}_2\text{S} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{_____} + \text{_____}$

Exercice 12.12

Pour chaque équation de précipitation de l'exercice précédent, écrire les équations ionique et ionique réduite.

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

Exercice 12.13

Complétez et équilibrez les équations de précipitation suivantes :

1. $\text{_____} + \text{_____} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + \text{LiNO}_3$
2. $\text{_____} + \text{_____} \longrightarrow \text{KCl} + \text{ZnS}$
3. $\text{_____} + \text{_____} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + \text{KNO}_3$
4. $\text{_____} + \text{_____} \longrightarrow \text{NaNO}_3 + \text{BaSO}_4$

Exercice 12.14

Complétez et équilibrez les équations de neutralisation suivantes :

1. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{_____} + \text{_____}$
2. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{_____} + \text{_____}$
3. $\text{_____} + \text{_____} \longrightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{_____} + \text{_____} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Exercice 12.15

On mélange une solution d'hydroxyde de potassium avec une solution d'acide phosphorique.

1. Donnez l'équation globale équilibrée de la réaction.
2. Le bleu de bromothymol est un indicateur acide-base. Il prend la couleur jaune en milieu acide et bleue en milieu basique. Quelle sera la couleur de la solution finale si :
 - a. On ajoute autant de molécules de KOH que de molécules de H_3PO_4 :
 - b. On ajoute 3 fois plus de molécules de KOH que de molécules de H_3PO_4 :
 - c. On ajoute 6 fois plus de molécules de KOH que de molécules de H_3PO_4 :

Exercice 12.16

Le **sulfate de baryum** est un composé utilisé en radiologie médicale comme agent de contraste pour l'exploration du tube digestif. C'est une substance injectable ou ingérable qui améliore la visualisation des organes explorés. Un ami médecin vient vous trouver pour vous demander de lui préparer du sulfate de baryum pour une radiographie.

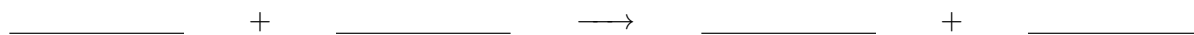
1. Choisissez deux réactifs permettant d'obtenir comme produit le sulfate de baryum.
2. Donnez les équations globale, ionique et ionique réduite de la réaction.

Exercice 12.17

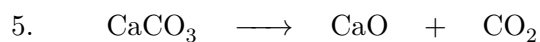
Choisissez deux réactifs, un acide et un hydroxyde, permettant d'obtenir comme produit le **phosphate de baryum**. Donnez les équations globale, ionique et ionique réduite.

Exercice 12.18

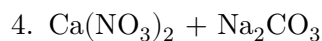
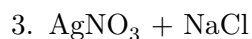
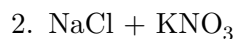
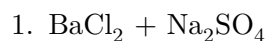
L'octane (C_8H_{18}) est le constituant principal de l'essence. Ecrivez et équilibrez la réaction de combustion complète qui a lieu dans un moteur à essence.

**Exercice 12.19**

Pour chacune des réactions suivantes, indiquez le type (combinaison, décomposition, précipitation, neutralisation ou combustion) et équilibrez l'équation.

**Exercice 12.20**

On mélange deux à deux des solutions aqueuses. À l'aide de la table des solubilités, indiquez si un précipité se forme. Si oui, donnez l'équation ionique réduite ; sinon, indiquez « pas de réaction ».



Exercise 12.21

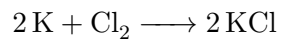
On dispose d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 et d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH .

1. Écrivez l'équation globale équilibrée de la neutralisation.
2. Écrivez l'équation ionique réduite.
3. On ajoute quelques gouttes de bleu de bromothymol (jaune en milieu acide, bleu en milieu basique) à l'acide, puis on y verse progressivement la solution de NaOH. Décrivez l'évolution de la couleur, en précisant le pH (< 7 , $= 7$ ou > 7) à chaque étape.

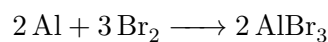
12.10 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 12.1

1.

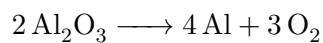


2.

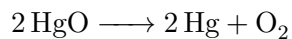


Solution de l'exercice 12.2

1.

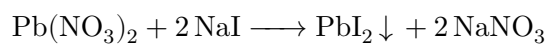


2.

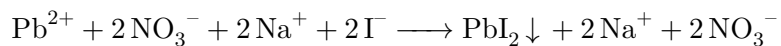


Solution de l'exercice 12.3

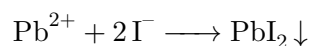
équation globale :



équation ionique :

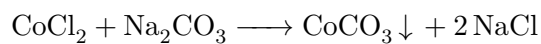


équation ionique réduite :

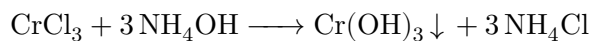


Solution de l'exercice 12.4

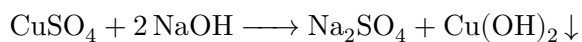
1.



2.



3.



Solution de l'exercice 12.5

- globale : $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ionique : $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ ionique réduite : $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- globale : $\text{HNO}_3 + \text{KOH} \longrightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ionique : $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{K}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ ionique réduite : $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- globale : $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ionique : $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ionique réduite : $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

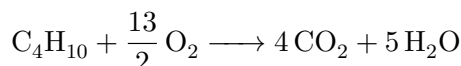
(CaSO_4 est soluble, les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} sont spectateurs.)

Solution de l'exercice 12.6

autant de molécules de HCl que de molécules de NaOH / neutre / $\text{pH} = 7$

2 fois plus de molécules de HCl que de molécules de NaOH / acide / $\text{pH} < 7$

2 fois moins de molécules de HCl que de molécules de NaOH / basique / $\text{pH} > 7$

Solution de l'exercice 12.7**Solution de l'exercice 12.8**

- $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$
- $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Al} + 3\text{S} \longrightarrow \text{Al}_2\text{S}_3$
- $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$

Solution de l'exercice 12.9

- $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
- $4\text{Cu} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$
- $2\text{Cu} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CuO}$
- $2\text{Al} + \text{N}_2 \longrightarrow 2\text{AlN}$

Solution de l'exercice 12.10

- $2\text{NaNO}_3 \longrightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$ décomposition
- $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ combinaison
- $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ décomposition
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ combinaison

Solution de l'exercice 12.11

1. $\text{ZnCl}_2 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Zn(OH)}_2 \downarrow + 2 \text{NaCl}$
2. $2 \text{Al(NO}_3)_3 + 3 \text{Ba(OH)}_2 \longrightarrow 2 \text{Al(OH)}_3 \downarrow + 3 \text{Ba(NO}_3)_2$
3. $\text{FeSO}_4 + 2 \text{KCl} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{FeCl}_2$ (mélange)
4. $\text{K}_2\text{S} + \text{Ni(NO}_3)_2 \longrightarrow \text{NiS} \downarrow + 2 \text{KNO}_3$

Solution de l'exercice 12.12

1. $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Zn(OH)}_2 \downarrow + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^-$
 $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Zn(OH)}_2 \downarrow$
2. $2 \text{Al}^{3+} + 6 \text{NO}_3^- + 3 \text{Ba}^{2+} + 6 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{Al(OH)}_3 \downarrow + 3 \text{Ba}^{2+} + 6 \text{NO}_3^-$
 $2 \text{Al}^{3+} + 6 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{Al(OH)}_3 \downarrow$
3. mélange, pas de réaction
4. $2 \text{K}^+ + \text{S}^{2-} + \text{Ni}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NiS} \downarrow + 2 \text{K}^+ + 2 \text{NO}_3^-$ $\text{S}^{2-} + \text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{NiS} \downarrow$

Solution de l'exercice 12.13

1. $\text{Pb(NO}_3)_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow + 2 \text{LiNO}_3$
2. $\text{K}_2\text{S} + \text{ZnCl}_2 \longrightarrow 2 \text{KCl} + \text{ZnS} \downarrow$
3. $2 \text{Fe(NO}_3)_3 + 3 \text{K}_2\text{S} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 \downarrow + 6 \text{KNO}_3$
4. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba(NO}_3)_2 \longrightarrow 2 \text{NaNO}_3 + \text{BaSO}_4 \downarrow$

Solution de l'exercice 12.14

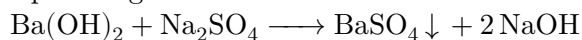
1. $3 \text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6 \text{H}_2\text{O}$ (précipitation)
2. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{HNO}_3 + \text{KOH} \longrightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Solution de l'exercice 12.15

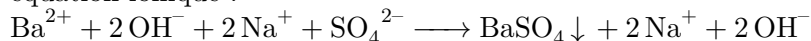
1. $3 \text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$
2. a. jaune
b. vert (ni jaune, ni bleu)
c. bleu

Solution de l'exercice 12.16

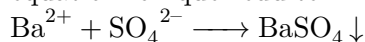
équation globale :



équation ionique :

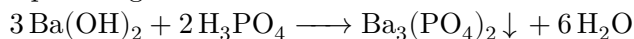


équation ionique réduite :

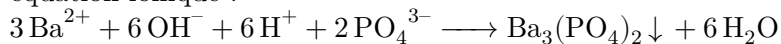


Solution de l'exercice 12.17

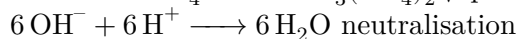
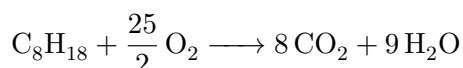
équation globale :



équation ionique :



équations ioniques réduites :

**Solution de l'exercice 12.18****Solution de l'exercice 12.19**

1. combustion : $2 \text{C}_2\text{H}_6 + 7 \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
2. combinaison : $2 \text{Mg} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{MgO}$
3. précipitation : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KI} \longrightarrow \text{PbI}_2 \downarrow + 2 \text{KNO}_3$
4. neutralisation : $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
5. décomposition : $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Solution de l'exercice 12.20

1. Précipité de BaSO_4 : $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$
2. Pas de réaction : tous les produits (NaNO_3 , KCl) sont solubles.
3. Précipité de AgCl : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow$
4. Précipité de CaCO_3 : $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$

Solution de l'exercice 12.21

1. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
3. Au départ, l'acide est en excès : la solution est **jaune** ($\text{pH} < 7$). En ajoutant la base, on se rapproche de la neutralité ; lorsqu'on a versé autant d'ions OH^- que d'ions H^+ , la solution est **neutre** ($\text{pH} = 7$). En poursuivant l'ajout de NaOH , la base est en excès et la solution devient **bleue** ($\text{pH} > 7$).

Chapitre 13

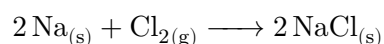
Calculs stœchiométriques

- Déterminer les quantités de matière de réactifs et de produits impliqués dans une réaction par des calculs stœchiométriques.
- Déterminer le réactif limitant et le réactif en excès pour une réaction et des quantités de réactifs données.
- Déterminer le rendement d'une réaction.
- Effectuer des calculs stœchiométriques en tenant compte du rendement de la réaction.

13.1 La stœchiométrie

Il est possible de tirer des renseignements **quantitatifs** d'une équation chimique et de déterminer les masses de substances qui participent à une réaction. Ces calculs sont basés sur la loi de conservation de la masse et portent le nom de **calculs stœchiométriques**. Le terme stœchiométrie dérive de deux mots grecs : stoikheîon (élément) et métron (mesure). La stœchiométrie exprime donc les relations entre les quantités des réactifs et des produits.

L'équation chimique équilibrée de la réaction entre le sodium métallique et le chlore gazeux, est la suivante :



Cette équation nous indique que deux atomes de sodium réagissent avec une molécule de dichlore gazeux pour donner deux molécules de chlorure de sodium. Comme les chimistes ne parlent généralement pas des réactions chimiques en termes d'atomes ou de molécules individuels, il est beaucoup plus courant de décrire la stœchiométrie d'une réaction en termes de moles.

Nous choisissons arbitrairement de faire réagir totalement une mole de dichlore dans cette réaction. De combien de sodium allons-nous avoir besoin ? Et combien de chlorure de sodium pouvons-nous espérer produire ?

Une mole de dichlore pèse 70.9 g, nous savons donc qu'il nous faudra préparer 70.9 g de chlore gazeux.

	2	<i>Na</i>	+	1	<i>Cl</i> ₂	→	2	<i>NaCl</i>
n mol					1			
M g/mol					70.9			
m g					70.9			

En prenant une mole de dichlore, il faudra deux moles de sodium métallique pour que la réaction soit totale. La masse molaire du sodium étant de 23 g/mol, il nous faudra préparer 46 g de sodium métallique.

	2	<i>Na</i>	+	1	<i>Cl</i> ₂	→	2	<i>NaCl</i>
n mol		2			1			
M g/mol		23.00			70.9			
m g		46.00			70.9			

Dans le cas d'une réaction totale, en faisant réagir une mole de dichlore et deux moles de sodium, on obtient 2 moles de chlorure de sodium. La masse molaire du chlorure de sodium étant de 58.45 g/mol, il faudra nous attendre à former 116.9 g de chlorure de sodium.

	2	<i>Na</i>	+	1	<i>Cl</i> ₂	→	2	<i>NaCl</i>
n mol		2			1			2
M g/mol		23.00			70.9			58.45
m g		46.00			70.9			116.9

La quantité de matière avant la réaction est égale à la quantité de matière après la réaction (46 g + 70.9 g = 116.9 g). La loi de conservation de la masse est respectée (ouf!).

Exercice 13.1

Pour cette même réaction, imaginons que nous voulions faire réagir complètement 18 g de sodium. De quelle masse de dichlore avons-nous besoin ? Et combien de chlorure de sodium pouvons-nous espérer produire ?

Exercice 13.2

L'électrolyse de l'eau est un procédé électrochimique qui décompose l'eau en dioxygène et dihydrogène gazeux grâce à un courant électrique.

1. Quelle masse d'eau est nécessaire pour produire 12 g de dihydrogène par électrolyse ?

2. Quelle masse de dioxygène sera alors produite ?

13.2 Conditions stœchiométriques et réactif limitant

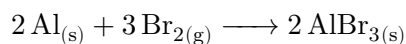
Dans des conditions qui consistent à mélanger les réactifs en respectant les proportions de l'équation équilibrée, on dit que la réaction a lieu dans les **conditions stœchiométriques**.

Dans la pratique, on choisit généralement de mettre un excès d'un des réactifs pour s'assurer que la réaction soit complète et que la réaction directe soit favorisée. Une réaction se termine lorsqu'un des réactifs est complètement consommé. Le reste de l'autre (ou des autres) réactif(s) n'a plus rien pour réagir, il en reste donc une partie :

- Le réactif qui est entièrement consommé est appelé **réactif limitant**. Il fixe une limite à la quantité de produits qui peuvent se former.
- Le réactif qui n'est pas entièrement consommé est appelé **réactif en excès**.

Les quantités de produits formés lors d'une réaction dépendent de la quantité du réactif limitant. Plus aucun produit ne peut se former lorsque le réactif limitant est épuisé.

L'équation chimique équilibrée de la réaction entre l'aluminium métallique et le brome gazeux, est la suivante :



Imaginons de faire réagir 2 moles d'aluminium avec 6 moles de dibrome dans cette réaction.

	2	Al	+	3	Br ₂	→	2	AlBr ₃
n mol avant		2			6			
n mol réagi		2			3			
n mol après		0			3			

- Le réactif limitant est l'aluminium.
- Le réactif en excès sera le dibrome et il en restera 3 moles qui n'auront pas réagi.
- La réaction formera 2 moles de bromure d'aluminium dû à la quantité de réactif limitant.

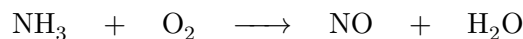
Imaginons maintenant de faire réagir 5 moles d'aluminium avec 3 moles de dibrome dans cette réaction.

	2	Al	+	3	Br ₂	→	2	AlBr ₃
n mol avant		5			3			
n mol réagi		2			3			
n mol après		3			0			

- Le réactif limitant est le dibrome.
- Le réactif en excès sera l'aluminium et il en restera 3 moles qui n'auront pas réagi.
- La réaction formera 2 moles de bromure d'aluminium dû à la quantité de réactif limitant.

Exercice 13.3

L'ammoniac réagit avec le dioxygène pour former du monoxyde d'azote et de l'eau selon la réaction :



1. Équilibrez la réaction.
2. On fait réagir 0.2 mol de NH_3 avec 0.1 mol de O_2 .
 - a. Quel est le réactif limitant ?
 - b. Quelle masse de NO sera formée ?
 - c. Quelle masse du réactif en excès restera-t-il après la réaction ?

13.3 Le rendement d'une réaction

Lorsque nous utilisons les calculs stœchiométriques pour prédire les quantités dans une réaction, nos résultats sont basés sur l'hypothèse que tout se passe dans la réalité exactement comme décrit par l'équation chimique. Malheureusement, ce n'est pas toujours le cas. Il existe différents facteurs qui entraînent une perte dans les quantités de produits obtenus. Ces facteurs peuvent être non seulement humains, mais aussi chimiques ou techniques.

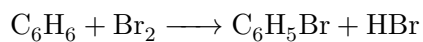
On définit donc le rendement d'une réaction comme le rapport entre la quantité de produit réellement obtenue et la quantité de produit calculée.

$$\eta = \frac{\text{quantité de produit obtenue}}{\text{quantité de produit calculée}}$$

η : exprimé en pourcentage massique ou molaire %

Exercice 13.4

Soit l'équation équilibrée de la réaction ci-dessous :



1. En considérant un rendement de 100%, quelle masse de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ peut-on obtenir si on fait réagir 42.1 g de C_6H_6 avec 73 g de dibrome ?
2. On réalise cette réaction en laboratoire et on obtient 63.6 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. Quel est alors le rendement de la réaction ?

Exercice 13.5

La combustion du carbone forme du dioxyde de carbone selon $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$. On brûle 6.0 g de carbone. Masses molaires : $\text{C} = 12.01$, $\text{CO} = 44.01$ g/mol.

1. Calculez la masse de CO_2 que l'on obtiendrait avec un rendement de 100 % (masse théorique).
2. En réalité, le rendement de la réaction n'est que de 80 %. Quelle masse de CO_2 obtient-on réellement ?

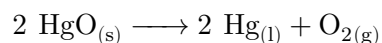
13.4 Résumé

- Les calculs stœchiométriques utilisent les coefficients d'une équation équilibrée et la loi de conservation de la masse.
- On passe des masses aux moles par $n = \frac{m}{M}$, on applique le rapport stœchiométrique, puis on revient aux masses par $m = n \cdot M$.
- En conditions stœchiométriques, les réactifs sont mélangés exactement dans les proportions de l'équation. Sinon, le réactif limitant fixe la quantité de produits ; le réactif en excès n'est pas totalement consommé. On identifie le limitant en comparant le rapport des quantités introduites au rapport stœchiométrique.
- Le rendement η est le rapport entre la quantité de produit réellement obtenue et la quantité théorique (calculée) exprimé en pourcentage.

13.5 Exercices supplémentaires

Exercice 13.6

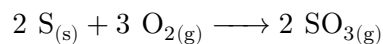
Soit l'équation chimique équilibrée de la réaction suivante :



Combien de grammes de chaque produit seront formées lors de la réaction de 255.59 grammes d'oxyde de mercure (II).

Exercice 13.7

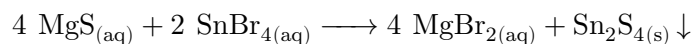
Soit l'équation chimique équilibrée de la réaction suivante :



Calculez les quantités de réactifs (en grammes) nécessaires à la formation de 92.07 grammes de trioxyde de soufre.

Exercice 13.8

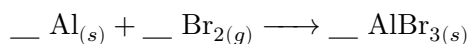
Soit l'équation chimique équilibrée de la réaction suivante :



Calculez les quantités de réactifs (en grammes) nécessaires à la formation de 84.1 grammes de sulfure d'étain (IV).

Exercice 13.9

Soit la réaction chimique non équilibrée ci-dessous :



1. Équilibrez l'équation de la réaction.
2. Déterminez le réactif limitant de la réaction sachant que l'on fait réagir 0.85 moles d'aluminium et 1.92 moles de dibrome.

Exercice 13.10

On fait réagir 5.00 g de dihydrogène avec 30.0 g de diazote pour synthétiser de l'ammoniac selon $\text{N}_2 + 3 \text{ H}_2 \longrightarrow 2 \text{ NH}_3$. Masses molaires : $\text{H} = 2.016$, $\text{N} = 28.014$, $\text{NH} = 17.03 \text{ g/mol}$.

1. Déterminez le réactif limitant.
2. Quelle masse d'ammoniac peut-on obtenir avec un rendement de 100 % ?
3. En pratique, on obtient 20.0 g d'ammoniac. Quel est le rendement de la réaction ?

Exercice 13.11

On veut produire 100 g de chaux vive (oxyde de calcium, CaO) par décomposition du carbonate de calcium selon $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Le rendement de cette réaction est de 90 %. Masses molaires : $\text{CaCO}_3 = 100.09$, $\text{CaO} = 56.08$ g/mol.

1. Quelle masse théorique de CaO faut-il viser pour en obtenir réellement 100 g ?
2. Quelle masse de carbonate de calcium faut-il alors faire réagir ?

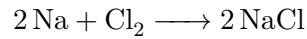
Exercice 13.12

On fait réagir 5.40 g d'aluminium avec 40.0 g de dichlore selon $2 \text{Al} + 3 \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{AlCl}_3$. Le rendement de la réaction est de 85 %. Masses molaires : $\text{Al} = 26.98$, $\text{Cl} = 70.90$, $\text{AlCl}_3 = 133.33$ g/mol.

1. Déterminez le réactif limitant.
2. Calculez la masse d' AlCl_3 réellement obtenue (en tenant compte du rendement).

13.6 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 13.1



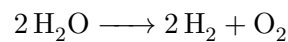
1.

$$\begin{aligned} n_{\text{Na}} &= \frac{m_{\text{Na}}}{M_{\text{Na}}} & 2 \text{ mol Na} \rightarrow 1 \text{ mol Cl}_2 & & m_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} \cdot M_{\text{Cl}_2} \\ &= \frac{18 \text{ g}}{23 \text{ g/mol}} & 0.78 \text{ mol Na} \rightarrow x \text{ mol Cl}_2 & & = 0.39 \text{ mol} \cdot 70.9 \text{ g/mol} \\ &= 0.78 \text{ mol} & x = 0.39 \text{ mol} & & = 27.65 \text{ g de Cl}_2 \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned} 2 \text{ mol Na} \rightarrow 2 \text{ mol NaCl} & & m_{\text{NaCl}} = n_{\text{NaCl}} \cdot M_{\text{NaCl}} \\ 0.78 \text{ mol Na} \rightarrow x \text{ mol NaCl} & & = 0.78 \text{ mol} \cdot 58.45 \text{ g/mol} \\ x = 0.78 \text{ mol} & & = 45.59 \text{ g de NaCl} \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 13.2



1.

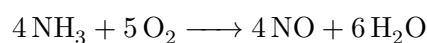
$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2} &= \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} & 2 \text{ mol H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ mol H}_2 & & m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{12 \text{ g}}{2.02 \text{ g/mol}} & x \text{ mol H}_2\text{O} \rightarrow 5.94 \text{ mol H}_2 & & = 5.94 \text{ mol} \cdot 18.02 \text{ g/mol} \\ &= 5.94 \text{ mol} & x = 5.94 \text{ mol} & & = 107 \text{ g d'H}_2\text{O} \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned} 2 \text{ mol H}_2 \rightarrow 1 \text{ mol O}_2 & & m_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2} \\ 5.94 \text{ mol H}_2 \rightarrow x \text{ mol O}_2 & & = 2.97 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g/mol} \\ x = 2.97 \text{ mol} & & = 95 \text{ g de O}_2 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 13.3

1.



a.

$$\text{cond. stœchio. : } \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{O}_2}} = \frac{4}{5} = 0.8 \quad \text{réaction : } \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{O}_2}} = \frac{0.2}{0.1} = 2 \quad \text{O}_2 \Rightarrow \text{limitant}$$

b.

$$n_{\text{NO}} = \frac{0.1 \cdot 4}{5} = 0.08 \text{ mol}$$

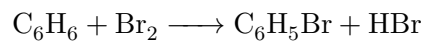
$$m_{\text{NO}} = n_{\text{NO}} \cdot M_{\text{NO}} = 0.08 \text{ mol} \cdot 30.01 \text{ g/mol} = 2.4 \text{ g}$$

c.

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{0.1 \cdot 4}{5} = 0.08 \text{ mol (consommé)}$$

$$n_{\text{NH}_3} = 0.2 - 0.08 = 0.12 \text{ mol (excès)}$$

$$m_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3} \cdot M_{\text{NH}_3} = 0.12 \text{ mol} \cdot 17.034 \text{ g/mol} = 2.04 \text{ g}$$

Solution de l'exercice 13.4

Calcul des quantités de matière :

$$M_{\text{C}_6\text{H}_6} = 78.108 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Br}_2} = 159.8 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}} = 157 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_6}}{M_{\text{C}_6\text{H}_6}} = \frac{42.1 \text{ g}}{78.108 \text{ g/mol}} = 0.539 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Br}_2} = \frac{m_{\text{Br}_2}}{M_{\text{Br}_2}} = \frac{73 \text{ g}}{159.8 \text{ g/mol}} = 0.457 \text{ mol}$$

Calcul du réactif limitant :

$$\text{cond. stœchio. : } \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_6}}{n_{\text{Br}_2}} = \frac{1}{1} = 1 \quad \text{réaction : } \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_6}}{n_{\text{Br}_2}} = \frac{0.539}{0.457} = 1.18 \quad \text{Br}_2 \Rightarrow \text{limitant}$$

Calcul de la masse de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ formée :

$$n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}} = n_{\text{Br}_2} = 0.457 \text{ mol}$$

$$m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}} = n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}} \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}} = 0.457 \text{ mol} \cdot 157 \text{ g/mol} = 71.75 \text{ g}$$

$$\eta = \frac{\text{quantité de produit obtenue}}{\text{quantité de produit calculée}} = \frac{63.6 \text{ g}}{71.75 \text{ g}} = 0.886 = 88.6 \%$$

Solution de l'exercice 13.5

1.

$$n_{\text{C}} = \frac{m}{M} = \frac{6.0}{12.01} = 0.50 \text{ mol}$$

La réaction se fait dans le rapport 1 :1, donc $n_{\text{CO}_2} = 0.50 \text{ mol}$.

$$m_{\text{théorique}} = n \cdot M = 0.50 \cdot 44.01 = 22.0 \text{ g}$$

2.

$$m_{\text{réelle}} = \eta \cdot m_{\text{théorique}} = 0.80 \cdot 22.0 = 17.6 \text{ g}$$

Solution de l'exercice 13.6

$$\begin{aligned}
 n_{HgO} &= \frac{m_{HgO}}{M_{HgO}} \\
 &= \frac{255.59 \text{ g}}{216.6 \text{ g/mol}} \\
 &= 1.18 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{ll}
 2 \text{ mol } HgO \rightarrow 2 \text{ mol } Hg & m_{Hg} = n_{Hg} \cdot M_{Hg} \\
 1.18 \text{ mol } HgO \rightarrow x \text{ mol } Hg & = 1.18 \text{ mol} \cdot 200.6 \text{ g/mol} \\
 x = 1.18 \text{ mol} & = 236.71 \text{ g d'Hg}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 2 \text{ mol } HgO \rightarrow 1 \text{ mol } O_2 & m_{O_2} = n_{O_2} \cdot M_{O_2} \\
 1.18 \text{ mol } HgO \rightarrow x \text{ mol } O_2 & = 0.59 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g/mol} \\
 x = 0.59 \text{ mol} & = 18.88 \text{ g d'O}_2
 \end{array}$$

Solution de l'exercice 13.7

$$\begin{aligned}
 n_{SO_3} &= \frac{m_{SO_3}}{M_{SO_3}} \\
 &= \frac{92.07 \text{ g}}{80.06 \text{ g/mol}} \\
 &= 1.15 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{ll}
 2 \text{ mol } S \rightarrow 2 \text{ mol } SO_3 & m_S = n_S \cdot M_S \\
 x \text{ mol } S \rightarrow 1.15 \text{ mol } SO_3 & = 1.15 \text{ mol} \cdot 32.06 \text{ g/mol} \\
 x = 1.15 \text{ mol} & = 36.87 \text{ g de } S
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 3 \text{ mol } O_2 \rightarrow 2 \text{ mol } SO_3 & m_{O_2} = n_{O_2} \cdot M_{O_2} \\
 x \text{ mol } O_2 \rightarrow 1.15 \text{ mol } SO_3 & = 1.73 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g/mol} \\
 x = 1.73 \text{ mol} & = 55.36 \text{ g de } O_2
 \end{array}$$

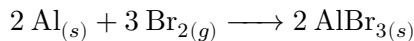
Solution de l'exercice 13.8

$$\begin{aligned}
 n_{Sn_2S_4} &= \frac{m_{Sn_2S_4}}{M_{Sn_2S_4}} \\
 &= \frac{84.1 \text{ g}}{365.64 \text{ g/mol}} \\
 &= 0.23 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 4 \text{ mol } MgS &\rightarrow 1 \text{ mol } Sn_2S_4 & m_{MgS} &= n_{MgS} \cdot M_{MgS} \\
 x \text{ mol } MgS &\rightarrow 0.23 \text{ mol } Sn_2S_4 & &= 0.92 \text{ mol} \cdot 56.37 \text{ g/mol} \\
 x &= 0.92 \text{ mol} & &= 51.86 \text{ g de } MgS
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 2 \text{ mol } SnBr_4 &\rightarrow 1 \text{ mol } Sn_2S_4 & m_{SnBr_4} &= n_{SnBr_4} \cdot M_{SnBr_4} \\
 x \text{ mol } SnBr_4 &\rightarrow 0.23 \text{ mol } Sn_2S_4 & &= 0.46 \text{ mol} \cdot 438.3 \text{ g/mol} \\
 x &= 0.46 \text{ mol} & &= 201.62 \text{ g de } SnBr_4
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 13.9



2.

$$\begin{array}{lll}
 \text{conditions stœchiométriques :} & \text{conditions réactionnelles :} & \Rightarrow \text{Al limitant} \\
 \frac{n_{Al}}{n_{Br_2}} = \frac{2}{3} = 0.67 & \frac{n_{Al}}{n_{Br_2}} = \frac{0.85}{1.92} = 0.44 & \text{Br}_2 \text{ excès}
 \end{array}$$

Solution de l'exercice 13.10

1.

$$\begin{aligned}
 n_{H_2} &= \frac{5.00}{2.016} = 2.48 \text{ mol} & n_{N_2} &= \frac{30.0}{28.014} = 1.07 \text{ mol} \\
 \text{stœchio : } \frac{n_{N_2}}{n_{H_2}} &= \frac{1}{3} = 0.33 & \text{réaction : } \frac{n_{N_2}}{n_{H_2}} &= \frac{1.07}{2.48} = 0.43 > 0.33 \\
 && &\Rightarrow \text{H}_2 \text{ limitant}
 \end{aligned}$$

2.

$$n_{NH_3} = \frac{2}{3} \cdot n_{H_2} = \frac{2}{3} \cdot 2.48 = 1.65 \text{ mol} \quad m_{\text{théorique}} = 1.65 \cdot 17.03 = 28.2 \text{ g}$$

3.

$$\eta = \frac{20.0}{28.2} = 0.710 = 71.0 \%$$

Solution de l'exercice 13.11

1. Comme $m_{\text{réelle}} = \eta \cdot m_{\text{théorique}}$, on a :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{m_{\text{réelle}}}{\eta} = \frac{100}{0.90} = 111 \text{ g de CaO}$$

- 2.

$$n_{\text{CaO}} = \frac{111}{56.08} = 1.98 \text{ mol}$$

La réaction se fait dans le rapport 1 :1, donc $n_{\text{CaCO}_3} = 1.98 \text{ mol}$.

$$m_{\text{CaCO}_3} = n \cdot M = 1.98 \cdot 100.09 = 198 \text{ g}$$

Solution de l'exercice 13.12

- 1.

$$\begin{aligned} n_{\text{Al}} &= \frac{5.40}{26.98} = 0.200 \text{ mol} & n_{\text{Cl}_2} &= \frac{40.0}{70.90} = 0.564 \text{ mol} \\ \text{stœchio : } \frac{n_{\text{Al}}}{n_{\text{Cl}_2}} &= \frac{2}{3} = 0.67 & \text{réaction : } \frac{n_{\text{Al}}}{n_{\text{Cl}_2}} &= \frac{0.200}{0.564} = 0.35 < 0.67 \\ && \Rightarrow \text{Al limitant} \end{aligned}$$

- 2.

$$\begin{aligned} n_{\text{AlCl}_3} = n_{\text{Al}} &= 0.200 \text{ mol (rapport 2 :2)} & m_{\text{théorique}} &= 0.200 \cdot 133.33 = 26.7 \text{ g} \\ m_{\text{réelle}} &= \eta \cdot m_{\text{théorique}} = 0.85 \cdot 26.7 = 22.7 \text{ g} \end{aligned}$$

Chapitre 14

Les gaz parfaits

- Utiliser la théorie cinétique pour expliquer le comportement des gaz et la pression.
- Convertir les différentes unités de pression.
- Utilisez la loi des gaz parfaits pour calculer la pression, la température, le volume ou le nombre de moles d'un gaz parfait.
- Utilisez la loi des gaz parfaits dans les calculs stœchiométriques impliquant des réactifs ou des produits gazeux.

14.1 La théorie cinétique des gaz

Les gaz se comportent très différemment des liquides et des solides. Par exemple, les gaz ont une faible densité et sont compressibles. En revanche, les liquides et les solides sont beaucoup plus denses et beaucoup moins compressibles. De plus, les gaz subissent une expansion ou une contraction beaucoup plus importantes lors de changements de la température.

La théorie cinétique des gaz est un groupe d'hypothèses qui expliquent le comportement et les propriétés observables des gaz :

- Les gaz sont formés de particules microscopiques. L'espace occupé par les particules est beaucoup plus petit que l'espace entre les particules. La majeure partie du volume occupé par un gaz est le vide.
- Les particules se déplacent sans cesse en ligne droite dans toutes les directions.
- Ces particules entrent sans cesse en collision et frappent les parois du récipient qui les renferme. Toutes les collisions se produisent sans perte d'énergie (collision élastique).
- L'énergie cinétique moyenne des particules de gaz est proportionnelle à la température en Kelvin. Plus les particules bougent rapidement, plus leur énergie cinétique augmente, plus la température augmente.

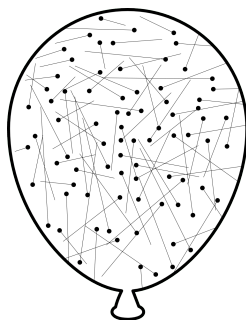


FIGURE 14.1 – Illustration du modèle de la théorie cinétique des gaz

Un gaz qui obéit à toutes les hypothèses de la théorie cinétique est appelé gaz parfait (ou idéal). Dans la pratique, il n'existe pas de gaz parfaitement idéal. Dans le cas de pressions très élevées, ou à des températures très basses, ces hypothèses ne sont plus vérifiées. Cependant, en règle générale, la plupart des gaz réels présentent un comportement presque idéal dans des conditions normales.

Un échantillon de gaz peut être caractérisé par quatre variables :

- le volume V ,
- la température T ,
- la pression P ,
- et la quantité de matière n (nombre de moles).

Puisque la température et la pression varient d'un endroit à l'autre sur la planète, des conditions d'étude semblables sont nécessaires afin que les scientifiques puissent comparer leurs résultats et puissent établir des lois physiques. Les scientifiques ont dû établir des normes quant aux conditions d'étude des gaz. Un ensemble de conditions a donc été établi, les **CNTP** et les **CATP** :

	Température	Pression
Conditions Normales de Température et Pression	273.15 K	10^5 Pa
Conditions Ambiantes de Température et Pression	298.15 K	1 bar

Exercice 14.1

Répondez aux questions suivantes sur la théorie cinétique des gaz.

1. Pourquoi un gaz est-il beaucoup moins dense et beaucoup plus compressible qu'un solide ou un liquide ?
2. À l'échelle microscopique, qu'est-ce qui provoque la pression exercée par un gaz sur les parois de son récipient ?
3. À quelle grandeur l'énergie cinétique moyenne des particules d'un gaz est-elle proportionnelle ?
4. Qu'appelle-t-on un « gaz parfait » ?

14.2 Les lois simples des gaz

Dans le cas de gaz parfaits, les lois simples des gaz mettent en relation deux variables qui décrivent les gaz alors que deux autres variables sont maintenues constantes.

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \quad T \text{ et } n \text{ constants (Loi de Boyle-Mariotte)}$$

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \quad P \text{ et } T \text{ constants (Loi d'Avogadro)}$$

$$\frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2} \quad V \text{ et } T \text{ constants (Loi 1 et loi 2 combinées)}$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad P \text{ et } n \text{ constants (Loi de Charles)}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad V \text{ et } n \text{ constants (Loi de Gay-Lussac)}$$

En combinant les lois simples des gaz, on peut établir une relation qui permet de comparer les variables après qu'un gaz ait subi des changements, en comparant une situation initiale (1) avec une situation finale (2).

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (\text{loi générale des gaz})$$

Exercice 14.2

On remplit un ballon-sonde météorologique avec 500 l d'hélium à 25° C et une pression de 120 kPa. Le ballon s'élève à une altitude de 1850 m, où la pression est de 80 kPa et la température de 0° C. Quel sera le volume du ballon par rapport à son volume initial ?

Exercice 14.3

Un ballon, qui contient 18.2 g de diazote gazeux à 20° C occupe un volume de 16 l à une pression de 98.9 kPa. Quelle sera la pression si la température augmente à 50° C, que le volume diminue à 5 l et qu'on ajoute 12.8 g de dioxygène ?

14.3 La loi des gaz parfaits

La loi générale des gaz permet de comparer les caractéristiques d'un gaz entre une situation initiale et une situation finale. Toutefois, cette formule n'est pas utile lorsqu'on veut déterminer les caractéristiques d'un gaz à un moment précis. La loi des gaz parfaits combine les lois simples des gaz en une seule expression.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

- P : pression en Pa
- V : volume en m³
- n : quantité de matière en mol
- T : température absolue en K
- R = **8.314** $\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (constante des gaz parfaits)

Avec cette relation, nous pouvons convertir le volume d'un gaz en quantité de matière en connaissant la pression et la température. Le volume, la pression et la température d'un gaz sont plus faciles à mesurer que la masse, et la masse molaire du gaz n'intervient pas.

Exercice 14.4

1. Calculez le volume d'une mole de gaz aux CNTP.

2. Calculez le volume d'une mole de gaz aux conditions de température et de pression à l'endroit où vous vous trouvez.

3. On cherche à déterminer la valeur de la constante des gaz parfaits. Pour ce faire, à une température de 16° C et une pression de 748 mmHg, on mesure que $5.164 \cdot 10^{-2}$ mol d'un gaz occupent un volume de 1245 mL. Calculez quelle est la valeur de la constante et indiquez de quel gaz il s'agit.

14.3.1 Les unités des gaz

14.3.1.1 Le volume

L'unité SI de volume est le mètre cube m^3 . Depuis 1964, le mot "litre" l peut être utilisé **comme un nom spécial donné au décimètre cube**. Bien qu'en dehors du système international (SI) d'unités, le litre est couramment utilisé pour caractériser un volume.

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ l} \qquad 1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

14.3.1.2 La température

Le kelvin est l'unité SI de la température thermodynamique. Le degré Celsius est également utilisé et peut exprimer une différence de température, mais lorsque l'on exprime une température absolue, on utilisera le kelvin.

$$T_{\text{Kelvin}} = T_{\text{Celsius}} + 273.15$$

14.3.1.3 La pression

Le "pascal" (symbole Pa) est l'unité de pression définie par la 14e Conférence Générale des Poids et Mesures de 1971. Le "pascal" est exprimé comme une force d'un newton exercée sur une surface d'un mètre carré ou comme un kilogramme par mètre par seconde carré (unités SI).

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}$$

Il existe de multiples unités de pression en dehors du système international :

$$1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$$

Exercice 14.5

On rappelle les équivalences : $1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1.013 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$.

1. Convertissez 2.0 atm en pascals, puis en bars.
2. Convertissez 380 mmHg en atmosphères.
3. Convertissez 202.6 kPa en atmosphères.

14.4 La loi des pressions partielles

Jusqu'à maintenant, nous n'avons traité que des substances gazeuses pures. Cependant, on est souvent amené à étudier des mélanges de gaz. Nous respirons un air qui est composé de 4/5 de diazote (N_2) et de 1/5 de dioxygène (O_2). Le diazote est responsable pour 4/5 de la pression atmosphérique que nous subissons et le dioxygène en est responsable pour 1/5. Il en est de même pour la pression dans les pneus de votre vélo.

Dans le cas d'un mélange de gaz, la loi des pressions partielles nous permet de connaître la relation entre la pression totale et la pression partielle de chaque gaz constituant le mélange.

Selon cette loi :

La pression totale d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles de chaque gaz constituant le mélange.

Soit deux gaz, A et B, contenus dans un volume V. La pression totale P_T est le résultat des collisions des deux types de molécules sur la paroi du contenant. Les collisions entre les molécules de gaz sont négligeables par rapport aux collisions des molécules avec la paroi du contenant. Chaque gaz exerce une pression partielle indépendante en fonction de sa concentration et de sa température dans le mélange.

La loi des gaz parfaits nous permet de connaître la pression exercée par chaque gaz :

$$P_A = \frac{n_A \cdot RT}{V} \quad \text{et} \quad P_B = \frac{n_B \cdot RT}{V}$$

La pression totale d'un mélange de gaz est donnée par la relation suivante :

$$P_T = P_A + P_B + P_C + \dots$$

Dans notre mélange, A et B :

$$\begin{aligned} P_T &= P_A + P_B & P_T &= \frac{n_A \cdot RT}{V} + \frac{n_B \cdot RT}{V} \\ & & &= \frac{RT}{V} \cdot (n_A + n_B) \end{aligned}$$

Exercice 14.6

Un mélange de gaz rares contient 4.46 mol de néon, 0.74 mol d'argon et 2.15 mol de xénon. Calculez les pressions partielles de chaque gaz si la pression totale est de 200 kPa à une température donnée.

14.5 Résumé

- La théorie cinétique décrit un gaz comme un ensemble de particules microscopiques très espacées, en mouvement rectiligne incessant et en collisions élastiques. La pression d'un gaz résulte des collisions de ses particules contre les parois ; leur énergie cinétique moyenne est proportionnelle à la température absolue (en kelvin). Un gaz parfait obéit à toutes ces hypothèses.
- Un gaz est caractérisé par quatre variables : le volume V , la température T (en kelvin), la pression P et la quantité de matière n . Les conditions de référence sont les CNTP (273.15 K, 10^5 Pa) et les CATP (298.15 K, 1 bar).
- La pression se mesure en pascals ; équivalences : $1.013 \cdot 10^5$ Pa = 1 atm = 1.013 bar = 760 mmHg.
- Les lois simples relient deux variables. La loi des gaz parfaits $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ relie les quatre variables dans des conditions donnés.
- La pression totale d'un mélange gazeux est la somme des pressions partielles de ses constituants ; la pression partielle d'un gaz est proportionnelle à sa fraction molaire.
- La loi des gaz parfaits relie un volume gazeux à une quantité de matière : elle intervient dans les calculs stœchiométriques faisant appel à des réactifs ou produits gazeux.

14.6 Exercices supplémentaires

Exercice 14.7

Les pneus d'une voiture ont été gonflés à 1.7 atm à une température de 10° C. Quelle sera la pression de ces pneus à 35° C et à -10° C ?

Exercice 14.8

Quelle est la masse d'un litre d'ammoniac (NH_3) aux CNTP ?

Exercice 14.9

Un bon vide obtenu dans un appareil de laboratoire correspond à 10^{-6} mmHg de pression à 25° C. Calculer le nombre de molécules de gaz par cm^3 dans ces conditions.

Exercice 14.10

Près du niveau de la mer, l'air sec a la composition suivante par unité de volume :

- N_2 : 78.08 %
- O_2 : 20.94 %
- Ar : 0.93 %
- CO_2 : 0.05 %

La pression atmosphérique est de 101.3 kPa. Calculez :

- a. La pression partielle de chaque gaz ;

- b. La concentration de chaque gaz en moles par litre à 0°C et à pression atmosphérique.

Exercice 14.11

Le carbonate de calcium se décompose selon $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. On chauffe 50.0 g de carbonate de calcium. Données : $M(\text{CaCO}_3) = 100.09 \text{ g/mol}$; $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1. Combien de moles de CO_2 se forment ?

2. Quel volume ce dioxyde de carbone occupe-t-il à 273.15 K sous une pression de 10^5 Pa ?

Exercice 14.12

Le zinc réagit avec l'acide chlorhydrique selon $\text{Zn} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$. On fait réagir 6.54 g de zinc. Données : $M(\text{Zn}) = 65.38 \text{ g/mol}$; $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Quel volume de dihydrogène obtient-on à 25°C (298.15 K) sous une pression de $1.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$?

Exercice 14.13

La combustion complète du méthane suit $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. On brûle 16.0 g de méthane. Données : $M(\text{CH}_4) = 16.04 \text{ g/mol}$; $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Quel volume de dioxygène, mesuré à 25°C (298.15 K) sous $1.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, est nécessaire à cette combustion ?

14.7 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 14.1

1. Dans un gaz, les particules sont très éloignées les unes des autres (l'essentiel du volume est du vide), alors qu'elles sont serrées dans un solide ou un liquide. On peut donc facilement les rapprocher (compressibilité) et la masse par unité de volume est faible (faible densité).
2. La pression provient des collisions incessantes des particules du gaz contre les parois du récipient.
3. À la température absolue, exprimée en kelvin.
4. Un gaz parfait est un gaz qui obéit à toutes les hypothèses de la théorie cinétique.

Solution de l'exercice 14.2

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{n_1 \cdot T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{n_2 \cdot T_2}$$

$$\begin{array}{ll} P_1 = 120 \text{ kPa} & P_2 = 80 \text{ kPa} \\ V_1 = 500 \text{ l} & V_2 = ? \text{ l} \\ T_1 = 298 \text{ K} & T_2 = 273 \text{ K} \\ n_1 = n_2 & n_2 = n_1 \end{array}$$

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot P_2} \\ &= \frac{120 \text{ kPa} \cdot 500 \text{ l} \cdot 273 \text{ K}}{298 \text{ K} \cdot 80 \text{ kPa}} \\ &= 687 \text{ l} \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 14.3

$$\begin{array}{ll} P_1 = 98.9 \text{ kPa} & P_2 = ? \text{ kPa} \\ V_1 = 16 \text{ l} & V_2 = 5 \text{ l} \\ T_1 = 293 \text{ K} & T_2 = 323 \text{ K} \\ n_1 = 0.65 \text{ mol} & n_2 = 0.65 + 0.4 \text{ mol} \\ & = 1.05 \text{ mol} \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow P_2 &= \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot n_2 \cdot T_2}{n_1 \cdot T_1 \cdot V_2} \\ \frac{P_1 \cdot V_1}{n_1 \cdot T_1} &= \frac{P_2 \cdot V_2}{n_2 \cdot T_2} \\ &= \frac{98.9 \text{ kPa} \cdot 16 \text{ l} \cdot 1.05 \text{ mol} \cdot 323 \text{ K}}{0.65 \text{ mol} \cdot 293 \text{ K} \cdot 5 \text{ l}} \\ &= 563.58 \text{ kPa} \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 14.4

1.

$$\begin{aligned} \Rightarrow V &= \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \\ P \cdot V &= n \cdot R \cdot T &= \frac{1 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K}}{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \\ &= 0.0224 \text{ m}^3 = 22.4 \text{ l} \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned} \Rightarrow V &= \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 292 \text{ K}}{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \\ &= 0.0239 \text{ m}^3 = 23.9 \text{ l} \end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned} 748 \text{ mmHg} &= 9.973 \cdot 10^4 \text{ Pa} & R &= \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = \frac{9.973 \cdot 10^4 \text{ Pa} \cdot 1.245 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{5.164 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 289.15 \text{ K}} \\ 1245 \text{ mL} &= 1.245 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 & &= 8.315 \cong 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ 16^\circ \text{ C} &= 289.15 \text{ K} \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 14.5

1. $2.0 \text{ atm} = 2.0 \cdot 1.013 \cdot 10^5 = 2.03 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $2.0 \text{ atm} = 2.0 \cdot 1.013 = 2.03 \text{ bar}$.
2. $380 \text{ mmHg} = \frac{380}{760} = 0.50 \text{ atm}$.
3. $202.6 \text{ kPa} = 202.6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, donc $\frac{202.6 \cdot 10^3}{1.013 \cdot 10^5} = 2.0 \text{ atm}$.

Solution de l'exercice 14.6

$$\begin{aligned} \chi_{Ne} &= \frac{n_{Ne}}{n_{Ne} + n_{Ar} + n_{Xe}} = \frac{4.46}{4.46 + 0.74 + 2.15} = 0.61 & P_{Ne} &= 0.61 \cdot 200 \text{ kPa} = 122 \text{ kPa} \\ \chi_{Ar} &= \frac{n_{Ar}}{n_{Ne} + n_{Ar} + n_{Xe}} = \frac{0.74}{4.46 + 0.74 + 2.15} = 0.1 & P_{Ar} &= 0.1 \cdot 200 \text{ kPa} = 20 \text{ kPa} \\ \chi_{Xe} &= \frac{n_{Xe}}{n_{Ne} + n_{Ar} + n_{Xe}} = \frac{2.15}{4.46 + 0.74 + 2.15} = 0.29 & P_{Xe} &= 0.29 \cdot 200 \text{ kPa} = 58 \text{ kPa} \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 14.7

$$\begin{aligned} V \text{ et } n \text{ constants} & \quad P_{35^\circ \text{ C}} = \frac{1.7 \text{ atm} \cdot 308.15 \text{ K}}{283.15 \text{ K}} = 1.85 \text{ atm} \\ \frac{P_1}{T_1} &= \frac{P_2}{T_2} \\ \Rightarrow P_2 &= \frac{P_1 \cdot T_2}{T_1} \quad P_{-10^\circ \text{ C}} = \frac{1.7 \text{ atm} \cdot 263.15 \text{ K}}{283.15 \text{ K}} = 1.58 \text{ atm} \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 14.8

$$\begin{aligned}
 P \cdot V &= n \cdot R \cdot T & n_{\text{NH}_3} &= \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273.15 \text{ K}} = 0.045 \text{ mol} \\
 \Rightarrow n &= \frac{P \cdot V}{R \cdot T} & m_{\text{NH}_3} &= n_{\text{NH}_3} \cdot M_{\text{NH}_3} = 0.045 \text{ mol} \cdot 17.034 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.767 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 14.9

$$\begin{aligned}
 P \cdot V &= n \cdot R \cdot T \\
 \Rightarrow n &= \frac{P \cdot V}{R \cdot T}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P &= 10^{-6} \text{ mmHg} = 1.333 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} & n_{\text{gaz}} &= \frac{1.333 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298.15 \text{ K}} \\
 T &= 25^\circ \text{C} = 298.15 \text{ K} \\
 V &= 1 \text{ m}^3 \text{ (arbitrairement)} & &= 5.378 \cdot 10^{-8} \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\Rightarrow 5.378 \cdot 10^{-8} \text{ mol de gaz dans } 1 \text{ m}^3 \\
 &= 3.238 \cdot 10^{16} \text{ molécules dans } 1 \text{ m}^3 \\
 &= 3.238 \cdot 10^{10} \text{ molécules dans } 1 \text{ cm}^3 \\
 &\text{plus de 32 milliards de molécules dans } 1 \text{ cm}^3
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 14.10

a.

$$\begin{aligned}
 P_{\text{N}_2} &= 0.7808 \cdot 101.3 \text{ kPa} = 79.1 \text{ kPa} \\
 P_{\text{O}_2} &= 0.2094 \cdot 101.3 \text{ kPa} = 21.2 \text{ kPa} \\
 P_{\text{Ar}} &= 0.0093 \cdot 101.3 \text{ kPa} = 0.94 \text{ kPa} \\
 P_{\text{CO}_2} &= 0.0005 \cdot 101.3 \text{ kPa} = 0.051 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

b. 0°C et pression atmosphérique (=CNTP), 1 mole de gaz occupe 22.4 litres.

$$22.4 \text{ L/mol} \Rightarrow \frac{1}{22.4} \text{ mol/L} = 0.045 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned}
 C_{\text{N}_2} &= 0.7808 \cdot 0.045 \text{ mol/L} = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \\
 C_{\text{O}_2} &= 0.2094 \cdot 0.045 \text{ mol/L} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\
 C_{\text{Ar}} &= 0.0093 \cdot 0.045 \text{ mol/L} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \\
 C_{\text{CO}_2} &= 0.0005 \cdot 0.045 \text{ mol/L} = 2.25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 14.11

1.

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{m}{M} = \frac{50.0}{100.09} = 0.500 \text{ mol}$$

La réaction se fait dans le rapport 1 :1, donc $n_{\text{CO}_2} = 0.500 \text{ mol}$.

2.

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0.500 \cdot 8.314 \cdot 273.15}{10^5} = 0.01135 \text{ m}^3 = 11.35 \text{ l}$$

Solution de l'exercice 14.12

$$n_{\text{Zn}} = \frac{m}{M} = \frac{6.54}{65.38} = 0.100 \text{ mol}$$

La réaction se fait dans le rapport $\text{Zn} : \text{H}_2 = 1 : 1$, donc $n_{\text{H}_2} = 0.100 \text{ mol}$.

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0.100 \cdot 8.314 \cdot 298.15}{1.0 \cdot 10^5} = 2.48 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 2.48 \text{ l}$$

Solution de l'exercice 14.13

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m}{M} = \frac{16.0}{16.04} = 1.00 \text{ mol}$$

La réaction se fait dans le rapport $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$, donc $n_{\text{O}_2} = 2.00 \text{ mol}$.

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{2.00 \cdot 8.314 \cdot 298.15}{1.0 \cdot 10^5} = 4.96 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 49.6 \text{ l}$$

Chapitre 15

Cinétique chimique

- Esquisser le graphique de la variation de la concentration des réactifs et/ou produits en fonction du temps.
- Expliquer les notions de vitesse moyenne, vitesse instantanée et vitesse initiale.
- Exprimer et déterminer la vitesse d'une réaction chimique.
- Identifier les facteurs qui influencent la vitesse de réaction.

La **cinétique chimique** est l'étude de la vitesse à laquelle les réactions se produisent. De nombreuses réactions se produisent presque instantanément comme les combustions ou la photosynthèse tandis que d'autres se déroulent sur plusieurs jours comme l'oxydation du fer, voire des millions d'années comme la conversion du graphite en diamant.

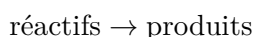
Connaître la vitesse d'une réaction peut être primordial : la rapidité d'action d'un médicament peut faire la différence entre la vie et la mort et le temps nécessaire à la synthèse d'un produit peut faire la différence entre gains et pertes commerciales.

Vitesse de réaction

La vitesse de réaction est la variation de la quantité de réactifs ou de produits en fonction du temps.

Si une équation équilibrée est essentielle pour effectuer des calculs stœchiométriques, elle ne nous dit rien sur la vitesse à laquelle la réaction se déroule. Toutes les réactions ont des vitesses différentes dans des conditions différentes et des règles ont été établies afin de pouvoir exprimer ces vitesses.

Considérons l'équation générale qui représente une réaction chimique :



Une réaction chimique se déroule de manière progressive. On peut suivre l'évolution d'une réaction en observant la diminution de la quantité de réactifs ou l'augmentation de la quantité de produits dans le temps. Au début, il n'y a que des particules de réactifs et pas de particules de produits. Par la suite, les particules de produits apparaissent au fur et à mesure qu'elles sont formées et les particules de réactifs disparaissent au fur et à mesure qu'elles sont consommées.

15.1 Exprimer la vitesse d'une réaction

Mesurer la vitesse d'une réaction c'est mesurer les changements de quantité de réactifs ou de produits par unité de temps. Il existe différentes façons de déterminer la vitesse d'une réaction. La méthode choisie dépendra généralement des réactifs et des produits impliqués et de la facilité avec laquelle il est possible de mesurer leurs changements. On peut mesurer :

- la **masse** - la vitesse sera alors exprimée en g/s ou g/min (p. ex.),
- le **volume** - la vitesse sera alors exprimée en cm³/s ou cm³/min (p. ex.),
- la **quantité de matière** - la vitesse sera alors exprimée en mol/s ou mol/min (p. ex.),
- la **concentration** - la vitesse sera alors exprimée en mol · l⁻¹ · s⁻¹ ou mol · l⁻¹ · min⁻¹ (p. ex.).

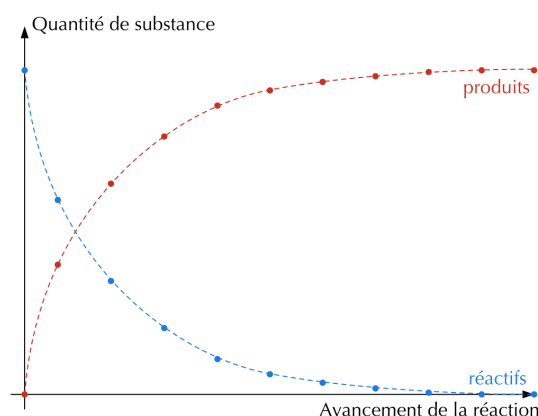


FIGURE 15.1 – Variation des quantités de substances en fonction du temps

$$\text{Vitesse de réaction} = \frac{\Delta \text{concentration}}{\Delta \text{temps}}$$

$$\text{vitesse} = - \frac{\Delta |\text{réactifs}|}{\Delta \text{temps}}$$

$$\text{vitesse} = + \frac{\Delta |\text{produits}|}{\Delta \text{temps}}$$

$$\Delta \text{temps} = t_2 - t_1$$

$$\Delta \text{temps} = t_2 - t_1$$

$$\Delta |\text{réactifs}| = |\text{réactifs}|_2 - |\text{réactifs}|_1$$

$$\Delta |\text{produits}| = |\text{produits}|_2 - |\text{produits}|_1$$

(signe négatif $\Rightarrow$ consommation)

(signe positif $\Rightarrow$ production)

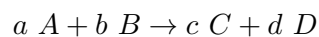
La quantité de réactifs diminue toujours avec le temps, le terme $\Delta |\text{réactifs}|$ sera toujours plus petit que zéro. Comme on exprime les vitesses de réaction par des valeurs positives, la vitesse de consommation d'un réactif est précédée d'un signe négatif pour que la vitesse soit positive.

Il faut également tenir compte des proportions des réactifs et des produits lorsqu'on exprime une vitesse de réaction. Prenons une réaction dans laquelle les coefficients stœchiométriques sont différents :



La concentration de B diminue trois fois plus vite que la concentration de A. La concentration de D augmente deux fois plus vite que celle de A ne diminue. On peut donc généraliser l'influence des coefficients stœchiométriques.

En considérant la réaction générique suivante :

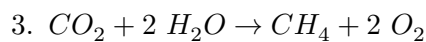
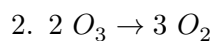
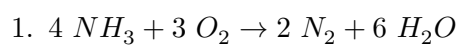


On peut écrire :

$$\text{vitesse} = -\frac{\Delta|A|}{a \cdot \Delta t} = -\frac{\Delta|B|}{b \cdot \Delta t} = \frac{\Delta|C|}{c \cdot \Delta t} = \frac{\Delta|D|}{d \cdot \Delta t}$$

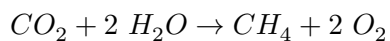
Exercice 15.1

Ecrivez l'expression de la vitesse de réaction pour chacune des réactions suivantes en fonction de chaque réactif et produit :



Exercice 15.2

Lors de la formation du méthane à partir de CO_2 et d'eau :



En laboratoire, un chimiste mesure que la vitesse de formation de CH_4 est de $0.27 \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}$.

1. A quelle vitesse le CO_2 est-il consommée ?

2. A quelle vitesse le dioxygène se forme-t-il ?

La plupart des réactions ralentissent au fur et à mesure que les réactifs sont consommés. La **vitesse instantanée** d'une réaction varie continuellement avec l'avancement de la réaction. On peut donc définir la vitesse instantanée d'une réaction comme la pente de la tangente à la courbe de concentration en fonction du temps à n'importe quel instant.

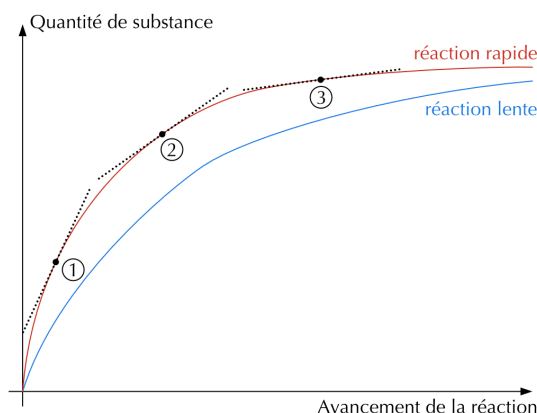


FIGURE 15.2 – Détermination graphique de la vitesse instantanée

La vitesse instantanée mesurée au début de la réaction ($t = 0$) est appelée **vitesse initiale**.

Exercice 15.3

On suit la concentration d'un réactif A au cours d'une réaction. On mesure :

- temps (s) : 0, 10, 20, 30, 40
- $|A|$ (mol/l) : 1.00, 0.60, 0.38, 0.25, 0.20

1. La concentration de A augmente-t-elle ou diminue-t-elle ? Décrivez l'allure de la courbe $|A|$ en fonction du temps.
2. Calculez la vitesse moyenne de consommation de A entre $t = 0$ et $t = 20$ s.
3. La vitesse de la réaction est-elle plus grande au début ou vers la fin ? Justifiez à l'aide des données.

15.2 Énergie d'activation

Il existe une barrière d'énergie entre les réactifs et les produits qui doit être surmontée pour qu'une réaction ait lieu. La hauteur de cette barrière représente la quantité d'énergie que doivent posséder les particules pour que des collisions efficaces se produisent. Cette quantité d'énergie est appelée **énergie d'activation** (E_a). La valeur de l'énergie d'activation détermine la vitesse de réaction.

Plusieurs actions peuvent être menées pour aider les réactifs à franchir cette barrière énergétique et ainsi accélérer une réaction.

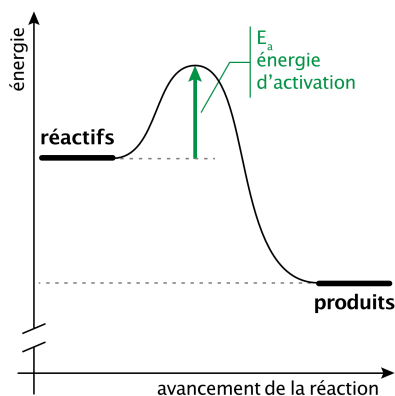


FIGURE 15.3 – Profil énergétique et énergie d'activation

15.3 Lois cinétiques

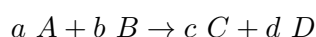
Il n'existe pas de loi générale qui donne la vitesse d'une réaction en fonction de la concentration. Chaque réaction est un cas particulier dont la vitesse dépend de différents facteurs (état physique des réactifs, concentration, température et présence de catalyseurs).

La théorie des collisions permet d'expliquer intuitivement que la vitesse d'une réaction dépend de la concentration (ou de la pression) et de la température. On peut dire de manière générale que **plus la fréquence des collisions entre réactifs est élevée, plus la vitesse de réaction augmente**.

L'influence de la concentration et de la température concerne avant tout les réactions qui ont lieu en solution ou à l'état gazeux (homogène). Pour les réactions en milieux hétérogènes (solide-gaz, solide-liquide), la vitesse dépend surtout de la surface de contact.

15.3.1 Influence de la concentration (loi de vitesse)

La loi de vitesse de réaction permet d'exprimer quantitativement l'influence de la concentration sur la vitesse de réaction. En considérant la réaction générique suivante, à une température donnée :



La loi des vitesses de réaction s'exprime de la façon suivante :

v : vitesse de la réaction en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

k : constante de vitesse

$$v = k \cdot |A|^m \cdot |B|^n \quad |A|, |B| : \text{concentration des réactifs en } \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

m, n : ordres partiels de la réaction

$m + n$: ordre global de la réaction

- k est une constante spécifique à la réaction étudiée et est déterminée expérimentalement.
- Une constante de vitesse plus petite indique une réaction plus lente, une constante de vitesse plus grande indique une réaction plus rapide.
- Les ordres partiels peuvent être entiers ou fractionnaires et sont déterminés expérimentalement.
- **L'ordre global de la réaction est égal à la somme des ordres partiels.**

Exercice 15.4

La réaction $A + B \rightarrow C$

obéit à la loi de vitesse suivante : $v = k \cdot |A| \cdot |B|^2$

1. Si la concentration de A est doublée, comment la vitesse change-t-elle ? La constante de vitesse changera-t-elle ?
2. Quels sont les ordres partiels de A et de B ? Quel est l'ordre global de la réaction ?
3. En considérant la seconde comme unité de temps, quelles est l'unité de la constante de vitesse ?

15.3.2 Influence de la température (loi d'Arrhénius)

La température a généralement un effet important sur la vitesse de réaction. De manière empirique, on dit qu'autour de la température ambiante, une augmentation de 10°C double la vitesse de réaction.

La relation entre la constante de vitesse d'une réaction et la température peut être exprimée par la loi d'Arrhénius :

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$$

k : constante de vitesse
 A : facteur empirique en rapport avec le nombre de collisions par seconde
 E_a : énergie d'activation en J/mol
 R : constante des gaz parfaits en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 T : température en K

15.3.3 Les catalyseurs

Un autre facteur permettant d'influencer la vitesse d'une réaction est l'ajout d'un catalyseur.

Catalyseur

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique mais qui n'est pas consommé dans la transformation.

Un catalyseur n'affecte pas le niveau d'énergie des réactifs ou des produits. Il augmente la vitesse de réaction :

- soit en abaissant l'énergie d'activation,
- soit en orientant les réactifs de manière appropriée.

Le catalyseur est utilisé en faible quantité et n'apparaît pas dans l'équation du bilan de la réaction.

Par exemple, des métaux tels que le nickel, le palladium et le platine catalysent l'hydrogénation des liaisons doubles carbone-carbone des huiles végétales pour produire de la margarine. Sans le métal catalyseur, la réaction ne se produit pas.

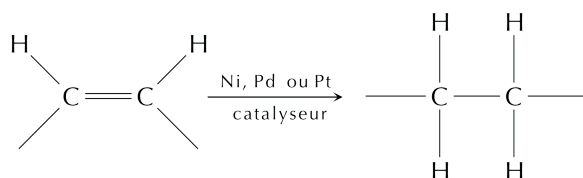


FIGURE 15.4 – Hydrogénation de liaisons doubles carbone-carbone

On distingue différents types de catalyseurs :

- Les catalyseurs **homogènes** - le catalyseur se trouve dans la même phase que les réactifs.
- Les catalyseurs **hétérogènes** - le catalyseur se trouve dans une phase différente que les réactifs.
- Les catalyseurs **enzymatiques** - le catalyseur est une enzyme (biochimie).
- L'**auto-catalyse** - un des produits de la réaction est le catalyseur de la réaction.

Les enzymes sont des catalyseurs naturels responsables d'innombrables réactions biochimiques essentielles. De nombreux procédés chimiques industriels se basent également sur les réactions catalysées et la fabrication de catalyseurs est elle-même un processus industriel.

TABLE 15.1 – Exemples de procédés catalytiques et leurs catalyseurs

procédé	catalyseur
synthèse de l'ammoniac	fer
fabrication d'acide sulfurique	oxyde d'azote (II), platine
craquage du pétrole	zéolites
hydrogénation d'hydrocarbures insaturés	nickel, platine ou palladium
oxydation d'hydrocarbures dans les gaz d'échappement	oxyde de cuivre (II), oxyde de vanadium (V), platine, palladium

Exercice 15.5

Citez et expliquez brièvement (à l'aide de la théorie des collisions) l'effet des facteurs suivants sur la vitesse d'une réaction.

1. une augmentation de la concentration des réactifs
2. une augmentation de la température
3. l'ajout d'un catalyseur
4. l'augmentation de la surface de contact d'un réactif solide

15.4 Résumé

- La cinétique chimique étudie la vitesse des réactions. On suit une réaction en mesurant la variation d'une grandeur au cours du temps ; le graphique de la concentration en fonction du temps décroît pour un réactif et croît pour un produit, en s'aplatissant à mesure que la réaction ralentit.
- La vitesse moyenne se calcule sur un intervalle : $v = -\frac{\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} = +\frac{\Delta[\text{produit}]}{\Delta t}$.
- La vitesse instantanée est la pente de la tangente à la courbe à un instant donné ; la vitesse initiale est la vitesse instantanée à $t = 0$.
- Pour une réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$, on tient compte des coefficients.
- La loi de vitesse exprime l'effet de la concentration sur la vitesse de réaction. Les ordres partiels, déterminés expérimentalement, donnent l'ordre global et k est la constante de vitesse propre à la réaction.
- Les facteurs qui influencent la vitesse sont : la concentration (ou la pression) des réactifs, la température, la surface de contact, l'état physique et la présence d'un catalyseur.
- Un catalyseur accélère la réaction en abaissant l'énergie d'activation, sans être consommé ni figurer dans le bilan. On distingue les catalyseurs homogènes, hétérogènes, enzymatiques et l'auto-catalyse.

15.5 Exercices supplémentaires

Exercice 15.6

Une réaction $2A + B \rightarrow$ produits obéit à la loi de vitesse $v = k \cdot |A|^2 \cdot |B|$.

1. Quel est l'ordre global de la réaction ?
2. Par quel facteur la vitesse est-elle multipliée si l'on triple $|A|$ (à $|B|$ constant) ?
3. Par quel facteur la vitesse change-t-elle si l'on triple $|A|$ et que l'on divise $|B|$ par deux simultanément ?
4. Déterminez l'unité de la constante de vitesse k (temps en secondes, concentrations en mol/l).

Exercice 15.7

On admet la règle empirique : autour de la température ambiante, une augmentation de 10°C double la vitesse d'une réaction.

1. Par quel facteur la vitesse est-elle multipliée si l'on augmente la température de 30°C ?
2. Une réaction dure 80 minutes à 20°C . Estimez sa durée à 40°C .
3. À l'aide de la loi d'Arrhénius, expliquez qualitativement pourquoi une augmentation de température accélère la réaction.

Exercice 15.8

Pour chacune des modifications suivantes appliquées à une réaction, indiquez si la vitesse augmente, diminue ou ne change pas, et justifiez brièvement.

1. On dilue la solution de réactifs.
2. On réduit un réactif solide en poudre fine.
3. On refroidit le mélange réactionnel.
4. On ajoute un catalyseur.
5. On ajoute un inhibiteur.

15.6 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 15.1

1.

$$\text{vitesse} = -\frac{\Delta|NH_3|}{4 \cdot \Delta t} = -\frac{\Delta|O_2|}{3 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta|N_2|}{2 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta|H_2O|}{6 \cdot \Delta t}$$

2.

$$\text{vitesse} = -\frac{\Delta|O_3|}{2 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta|O_2|}{3 \cdot \Delta t}$$

3.

$$\text{vitesse} = -\frac{\Delta|CO_2|}{\Delta t} = -\frac{\Delta|H_2O|}{2 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta|CH_4|}{\Delta t} = \frac{\Delta|O_2|}{2 \cdot \Delta t}$$

Solution de l'exercice 15.2

$$\text{vitesse} = -\frac{\Delta|CO_2|}{\Delta t} = -\frac{\Delta|H_2O|}{2 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta|CH_4|}{\Delta t} = \frac{\Delta|O_2|}{2 \cdot \Delta t} = 0.27 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$$

$$1. v_{CO_2} = v_{CH_4} = 0.27 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$$

$$2. v_{O_2} = 2 \cdot v_{CH_4} = 0.54 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$$

Solution de l'exercice 15.3

1. La concentration de A diminue au cours du temps (A est consommé). La courbe part de 1.00 mol/l et décroît de plus en plus lentement : elle s'aplatit progressivement.

2.

$$v_{\text{moy}} = -\frac{\Delta|A|}{\Delta t} = -\frac{0.38 - 1.00}{20 - 0} = \frac{0.62}{20} = 0.031 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3. Plus grande au début : entre 0 et 10 s, |A| chute de 0.40 mol/l, alors qu'entre 30 et 40 s elle ne chute que de 0.05 mol/l. La pente (la vitesse) diminue à mesure que A est consommé ; la vitesse est maximale au début (vitesse initiale).

Solution de l'exercice 15.4

1. a. Si la concentration de A est doublée, la vitesse de réaction double.
b. La constante de vitesse ne changera pas (puisque'elle est constante).
2. a. Ordre partiel de A = 1. Ordre partiel de B = 2.
b. Ordre global de la réaction = 1 + 2 = 3.
- 3.

$$v \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} = k \cdot ? \cdot |A| \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot |B|^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

$$? = \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2} = \frac{\text{l}^2}{\text{s} \cdot \text{mol}^2}$$

Solution de l'exercice 15.5

1. La vitesse augmente : plus il y a de particules par unité de volume, plus les collisions entre réactifs sont fréquentes.
2. La vitesse augmente : les particules se déplacent plus vite, les collisions sont plus fréquentes et plus énergétiques (davantage de collisions dépassent l'énergie d'activation).
3. La vitesse augmente : le catalyseur abaisse l'énergie d'activation (ou oriente mieux les réactifs), sans être consommé.
4. La vitesse augmente : une plus grande surface de contact offre plus de zones où les collisions peuvent se produire (réactions hétérogènes).

Solution de l'exercice 15.6

1. Ordre global = $2 + 1 = 3$.
2. $v \propto [A]^2$: tripler $[A]$ multiplie la vitesse par $3^2 = 9$.
3. Facteur = $3^2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^1 = 9 \cdot 0.5 = 4.5$. La vitesse est multipliée par 4.5.
- 4.

$$k = \frac{v}{[A]^2 \cdot [B]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}} = \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Solution de l'exercice 15.7

1. $+30^\circ\text{C}$ correspond à 3 paliers de 10°C , soit un facteur $2^3 = 8$. La vitesse est multipliée par 8.
2. De 20 à 40°C , il y a $+20^\circ\text{C}$, soit 2 paliers : la vitesse est multipliée par $2^2 = 4$. La durée est donc divisée par 4 : $80/4 = 20$ minutes.
3. Selon la loi d'Arrhénius $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$: quand T augmente, l'exposant $\frac{-E_a}{R \cdot T}$ augmente (devient moins négatif), donc k augmente. Physiquement, à plus haute température, une plus grande proportion de collisions possède l'énergie nécessaire (au moins E_a) : la réaction est plus rapide.

Solution de l'exercice 15.8

1. La vitesse diminue : la concentration des réactifs baisse, les collisions sont moins fréquentes.
2. La vitesse augmente : la surface de contact augmente, offrant davantage de zones de collision.
3. La vitesse diminue : les particules se déplacent moins vite, les collisions sont moins fréquentes et moins énergétiques.
4. La vitesse augmente : le catalyseur abaisse l'énergie d'activation.
5. La vitesse diminue : l'inhibiteur augmente l'énergie d'activation, ce qui ralentit la réaction.

Chapitre 16

L'équilibre chimique

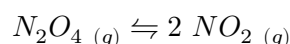
- Expliquer la notion d'équilibre chimique et comment elle est liée aux vitesses de réaction.
- Écrire l'expression de la constante d'équilibre associée à une équation chimique.
- Prédire le sens d'une réaction à partir de la constante d'équilibre et des concentrations des réactifs et produits.
- Calculer les concentrations d'équilibre à partir de la constante d'équilibre et de concentrations.
- Utiliser le principe de Le Châtelier pour prévoir l'évolution d'un système chimique à l'équilibre.

Dans le cas d'une **réaction irréversible**, les réactifs sont consommés et les produits sont produits. C'est ce que nous avons appelé la **réaction directe**. Dans le cas d'une **réaction réversible**, les produits peuvent également être consommés pour produire des réactifs. C'est ce que nous avons appelé la **réaction indirecte**. Un **équilibre chimique** est un état de la réaction dans lequel les réactions directe et indirecte se produisent à la même vitesse et où les concentrations des réactifs et des produits ne varient pas avec le temps.

Équilibre chimique

Un équilibre chimique est un état dans lequel la vitesse de la réaction directe est égale à celle de la réaction indirecte.

Considérons par exemple la décomposition du tétraoxyde de diazote (N_2O_4) en dioxyde d'azote (NO_2). Ce processus, comme beaucoup de réactions chimiques, est réversible :



N_2O_4 est un gaz incolore, alors que NO_2 est un gaz de couleur brun orangé.

Pour étudier cet équilibre, nous allons considérer la cinétique de la réaction. Les réactions directe et indirecte s'effectuent en une seule étape, nous pouvons donc écrire les lois de vitesse de chaque réaction :

$$v_{directe} = k_{directe} \cdot |N_2O_4| \quad \text{et} \quad v_{indirecte} = k_{indirecte} \cdot |NO_2|^2$$

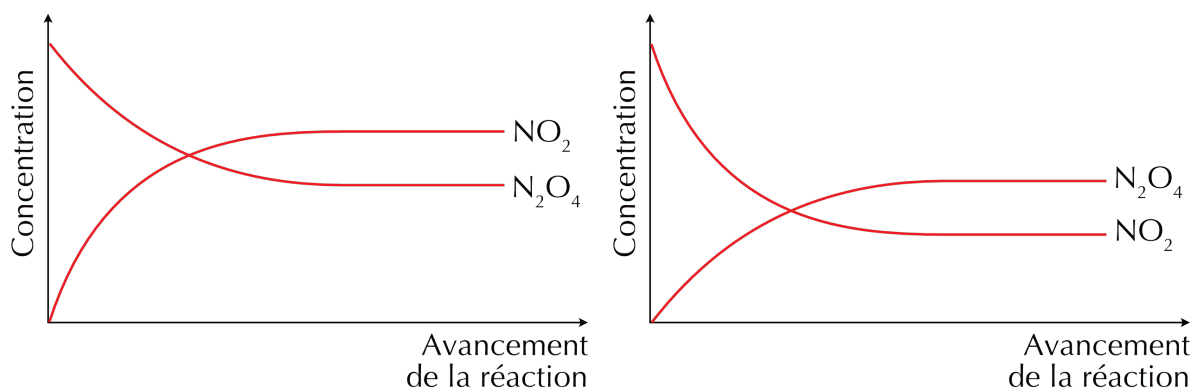


FIGURE 16.1 – Profiles de la concentration en fonction du temps de la réaction directe et indirecte

Le terme équilibre est généralement employé pour décrire un état sans changement. Ce type d'équilibre est un état d'**équilibre statique** puisqu'il caractérise l'état d'un système immobile. Cependant, un système à l'équilibre n'est pas toujours sans changement, comme, justement, un équilibre chimique.

À l'échelle macroscopique, on ne voit pas de changement alors qu'à l'échelle sub-microscopique les réactions directes et indirectes continuent d'avoir lieu. **Les vitesses directe et indirecte sont non-nulles et égales.**

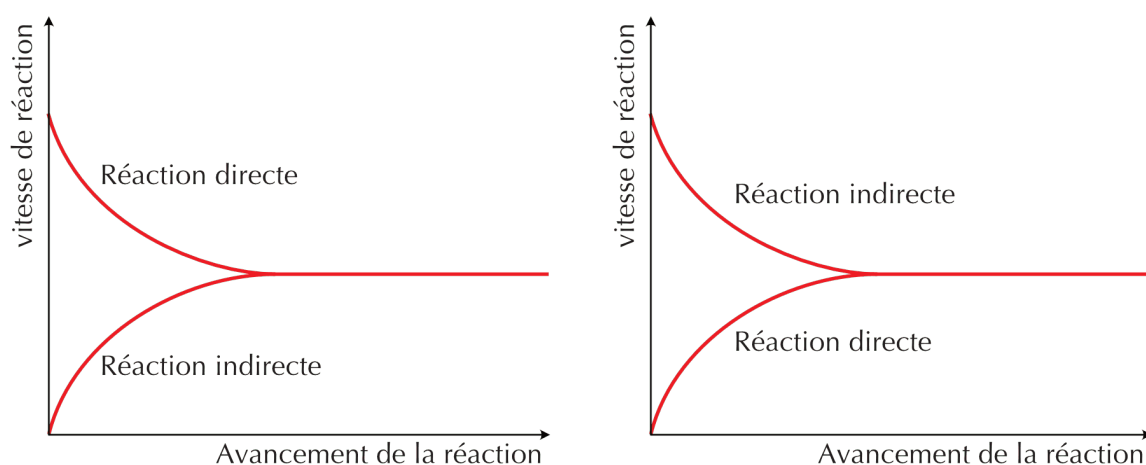


FIGURE 16.2 – Profiles de la vitesse de réaction en fonction du temps de la réaction directe et indirecte

Un état d'équilibre chimique est appelé état d'**équilibre dynamique** car, bien que les concentrations de réactifs et de produits ne varient pas avec le temps, les réactions directe et indirecte continuent de se produire.

Exercice 16.1

Répondez aux questions suivantes sur l'équilibre chimique.

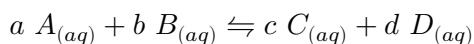
1. Qu'est-ce qui caractérise un équilibre chimique du point de vue des vitesses de réaction ?
2. À l'équilibre, les réactions directe et indirecte s'arrêtent-elles ? Justifiez.
3. Pourquoi parle-t-on d'équilibre « dynamique » et non « statique » ?
4. À l'équilibre, les concentrations des réactifs et des produits sont-elles nécessairement égales ?

16.1 Le quotient de réaction

Au milieu du XIX^e siècle, Cato Guldberg et Peter Waage ont étudié les équilibres chimiques d'une grande variété de réactions. Ils ont observé qu'à température constante, dans un mélange à l'équilibre de réactifs et de produits, quelles que soient les concentrations initiales, le quotient de réaction a une valeur constante.

Le **quotient de réaction** (Q_r) est une grandeur qui permet de caractériser un système chimique. Il est défini comme le quotient du produit des concentrations des produits et du produit des concentrations des réactifs, chaque concentration étant portée à une puissance égale au coefficient stœchiométrique correspondant de l'équation chimique équilibrée. Cette grandeur nous donne une information sur les quantités relatives de produits et de réactifs lors d'une réaction à un instant t .

Considérons un système chimique à l'équilibre, dont les espèces sont toutes dissoutes dans l'eau et dont l'équation de la réaction est la suivante :



Par définition, le quotient de réaction de cette transformation s'écrit :

$$Q_r(t) = \frac{|C|_{(t)}^c \cdot |D|_{(t)}^d}{|A|_{(t)}^a \cdot |B|_{(t)}^b}$$

Les concentrations des espèces dissoutes sont exprimées en mole par litre (mol/l).

16.2 La constante d'équilibre

À l'équilibre, les concentrations des réactifs et des produits ne varient plus ce qui implique que le quotient de réaction ne varie plus, lui non plus. Il devient constant. On appellera la valeur de Q_r à l'équilibre, **constante d'équilibre** (K).

$$K = Q_r(eq) = \frac{|C|_{(eq)}^c \cdot |D|_{(eq)}^d}{|A|_{(eq)}^a \cdot |B|_{(eq)}^b}$$

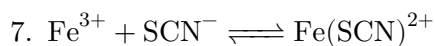
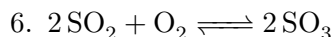
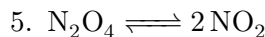
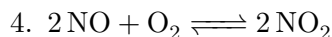
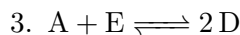
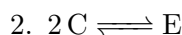
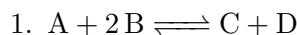
- Comme le quotient de réaction, la constante d'équilibre n'a pas de dimension et s'exprime sans unité.
- Une constante d'équilibre élevée ($K > 10^3$) indique que les produits sont favorisés à l'équilibre.
- Une constante d'équilibre faible ($K < 10^{-3}$) indique que les réactifs sont favorisés à l'équilibre.
- K ne dépend que de la température.

La valeur de K peut donc être calculée lorsque l'on a mesuré les concentrations des réactifs et produits à l'équilibre pour une température donnée. Pour simplifier l'écriture, à l'équilibre, on pourra écrire :

$$K = \frac{|C|^c \cdot |D|^d}{|A|^a \cdot |B|^b}$$

Exercice 16.2

Ecrivez l'expression de la constante d'équilibre pour les réactions suivantes.



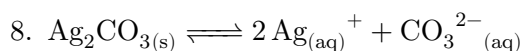
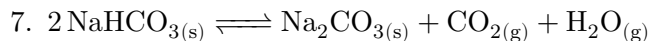
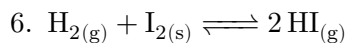
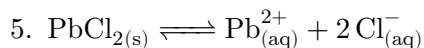
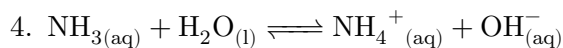
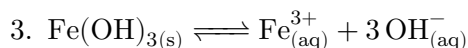
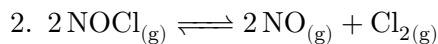
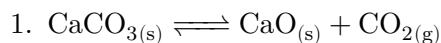
16.2.1 Équilibre homogène et hétérogène

Lorsque toutes les substances participant à la réaction sont dans la même phase, on parlera d'**équilibre homogène** et lorsque toutes les substances participant à la réaction sont dans des phases différentes, on parlera d'**équilibre hétérogène**.

Lors du calcul des constantes d'équilibre, les solides et les liquides purs ne sont pas pris en compte car leur concentration ne change pas au cours de la réaction.

Exercice 16.3

Ecrivez l'expression de la constante d'équilibre pour les réactions suivantes.

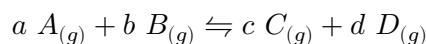


16.2.2 Constantes d'équilibre et phase gazeuse

Nous avons exprimé jusqu'à présent les constantes d'équilibre en utilisant la concentration. Cependant, pour les réactions en phase gazeuse, nous pouvons exprimer les constantes d'équilibre en utilisant les pressions partielles des gaz impliqués.

La loi des pressions partielles exprime que la pression d'un gaz est directement proportionnelle à sa concentration (pour un volume et une température constants). Dans un mélange de gaz, la pression partielle d'un gaz composant le mélange est la pression avec laquelle il contribue à la pression totale.

Supposons la réaction en phase gazeuse générique équilibrée ci-dessous :



Si nous connaissons les pressions partielles de chaque composant à l'équilibre, alors l'expression de la constante d'équilibre pour cette réaction peut-être exprimée par la relation suivante :

$$K = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

avec :

- P_A : pression partielle du gaz A dans le système.
- P_B : pression partielle du gaz B dans le système.
- ...

16.2.3 Formalisme littéral

Pour exprimer la constante d'équilibre :

- nous utiliserons K_c lorsque la constante d'équilibre est exprimée à partir de concentrations
- nous utiliserons K_p lorsque la constante d'équilibre est exprimée à partir des pressions partielles.

Concentrations, K_c	Pressions partielles, K_p
$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$	$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$

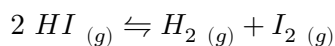
Exercice 16.4

Ecrivez l'expression de la constante d'équilibre (K_c ou K_p) pour les réactions suivantes. Dans chaque cas, indiquez si la réaction est homogène ou hétérogène.

1. $3 NO_{(g)} \rightleftharpoons N_2O_{(g)} + NO_{2(g)}$
2. $CH_{4(g)} + 2 H_2S_{(g)} \rightleftharpoons CS_{2(g)} + 4 H_{2(g)}$
3. $HF_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$
4. $2 NaHCO_{3(s)} \rightleftharpoons Na_2CO_{3(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$
5. $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
6. $2 Ag_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons 2 Ag^+_{(aq)} + Zn_{(s)}$

16.3 Équilibres chimiques et stœchiométrie

En cherchant à mesurer la constante d'équilibre de la décomposition de l'iodure d'hydrogène, on remplit un ballon sous vide de 2 l avec 0.2 mol de HI gazeux et on laisse la réaction se dérouler à 453°C.



À l'équilibre, on mesure une concentration en iode d'hydrogène, $|HI|_{eq} = 0.078 M$.

On commence par calculer la concentration initiale en iode d'hydrogène, $|HI|_0$.

$$|HI|_0 = \frac{0.2 \text{ mol}}{2 \text{ l}} = 0.1 M$$

On peut ensuite établir un tableau des variations :

Concentrations M	$2 HI_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$H_{2(g)}$	$I_{2(g)}$
initiale	0.1		0	0
variation	- 2x		+ x	+ x
équilibre	0.1 - 2x		x	x

On connaît la valeur de la concentration de HI à l'équilibre. On peut donc résoudre l'équation pour x :

$$|HI|_{eq} = 0.1 M - 2 \cdot x = 0.078 M \quad \rightarrow \quad x = 0.011 M$$

Par conséquent, les concentrations à l'équilibre sont :

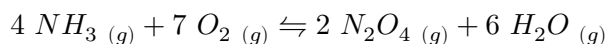
$$|H_2|_{eq} = |I_2|_{eq} = 0.011 M \quad \text{et} \quad |HI|_{eq} = 0.078 M$$

On peut donc calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à 453°C.

$$K_c = \frac{|H_2|_{eq} \cdot |I_2|_{eq}}{|HI|_{eq}^2} = \frac{0.011 \cdot 0.011}{0.078^2} = 0.02 \text{ à } 453^\circ\text{C}$$

Exercice 16.5

On étudie la réaction entre l'ammoniac et le dioxygène



On remplit un ballon avec 2.4 M de NH_3 et 2.4 M de O_2 à une température donnée. La réaction se déroule et à l'équilibre on mesure une concentration en N_2O_4 égale à 0.134 M. Calculer K_c .

Exercice 16.6

À une certaine température, la constante d'équilibre de la réaction $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(g)}$ vaut $K_c = 49$. On introduit dans un récipient 1.0 mol/l de H_2 et 1.0 mol/l de I_2 (aucun HI au départ).

1. Établissez le tableau de variations (en fonction de x).
2. À l'aide de la constante d'équilibre, déterminez x .
3. Donnez les concentrations des trois espèces à l'équilibre.

16.4 Évolution spontanée et principe de Le Châtelier

Le **principe de Le Châtelier** permet de prédire le sens de la réaction qui sera favorisé lorsqu'on modifie les conditions d'un système à l'équilibre.

“Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet.”

— Henry Louis Le Châtelier

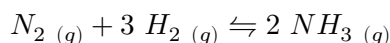
Dit autrement : si on modifie les conditions d'un système à l'équilibre, il réagit de façon à s'opposer aux changements qu'on lui impose jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre.

Pour modifier un équilibre, on peut agir sur différents facteurs :

- L'addition d'un réactif ou d'un produit.
- L'élimination d'un réactif ou d'un produit.
- Un changement de volume ou de pression du système
(pour les systèmes contenant des réactifs et des produits gazeux).
- Un changement de température.

16.4.1 Ajout/élimination d'un réactif ou d'un produit

Prenons en exemple la réaction du diazote avec le dihydrogène gazeux pour former l'ammoniac gazeux.



Selon le principe de Le Châtelier :

- L'ajout d'un réactif ou l'élimination d'un produit entraîne un déplacement de l'équilibre vers la droite.
- L'ajout d'un produit ou l'élimination d'un réactif entraîne un déplacement de l'équilibre vers la gauche.

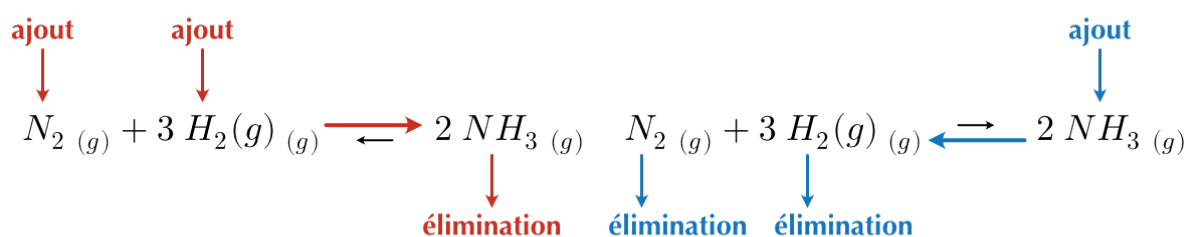


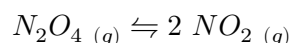
FIGURE 16.3 – Effet de l'ajout/élimination de réactifs ou de produits sur le sens de la réaction

- Lorsqu'on ajoute une substance, la réaction déplace l'équilibre de manière à consommer une partie de cette substance.
- Lorsqu'on élimine une substance, la réaction déplace l'équilibre de manière à produire d'avantage de cette substance.

L'ajout ou le retrait d'une espèce d'une réaction à l'équilibre ne change pas la valeur de la constante d'équilibre K_c . Le rapport des concentrations rejoindra la même valeur qu'avant la modification.

16.4.2 Influence du volume et de la pression

Prenons en exemple la décomposition du tétraoxyde de diazote (N_2O_4) en dioxyde d'azote (NO_2).



Imaginons un cylindre fermé avec un piston mobile comme couvercle. L'équilibre ci-dessus se produit à l'intérieur du cylindre. En déplaçant le piston, on change le volume du système et on modifie les concentrations des réactifs et des produits. Si nous poussons sur le piston, l'équilibre sera perturbé et se déplacera dans la direction qui minimise l'effet de cette perturbation.

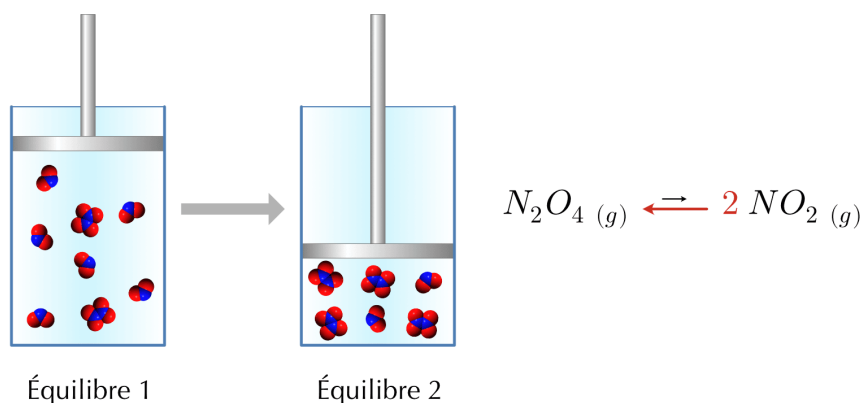


FIGURE 16.4 – Effet de la diminution du volume (augmentation de la pression) sur l'équilibre

La réaction globale présente moins de moles de gaz du côté des produits. L'équilibre sera donc déplacé vers la gauche.

RAPPEL :

- Une augmentation du volume diminue la pression ($V \uparrow - P \downarrow$).
- Une diminution du volume augmente la pression ($V \downarrow - P \uparrow$).

En résumé :

Une diminution du volume de la réaction favorise la réaction (directe ou indirecte) qui diminue le nombre total de moles de gaz.

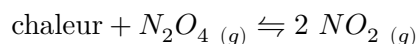
Une augmentation du volume de la réaction favorise la réaction (directe ou indirecte) qui augmente le nombre total de moles de gaz.

Si le même nombre de moles de gaz sont de chaque côté de l'équation chimique, une variation de volume (ou de pression) n'aura pas d'influence sur l'équilibre chimique.

16.4.3 Influence de la température

Un changement de concentration ou de volume peut déplacer un équilibre chimique mais il ne change pas la valeur de la constante d'équilibre. La température, par contre, influence un état d'équilibre chimique car elle modifie la valeur de la constante d'équilibre.

Dans la réaction suivante, le sens direct est endothermique (la réaction absorbe de la chaleur).



Si nous considérons la chaleur comme un réactif, nous pouvons appliquer le principe de Le Châtelier pour prédire dans quel sens sera déplacé l'équilibre si nous ajoutons ou retirons de la chaleur.

L'augmentation de la température (apport de chaleur) déplacera la réaction dans le sens direct, car la chaleur apparaît du côté du réactif. La diminution de la température (retrait de chaleur) déplacera la réaction dans le sens indirect.

En résumé :

Une augmentation de la température favorise le sens endothermique (direct ou indirect) d'un équilibre chimique.

Une diminution de la température favorise le sens exothermique (direct ou indirect) d'un équilibre chimique.

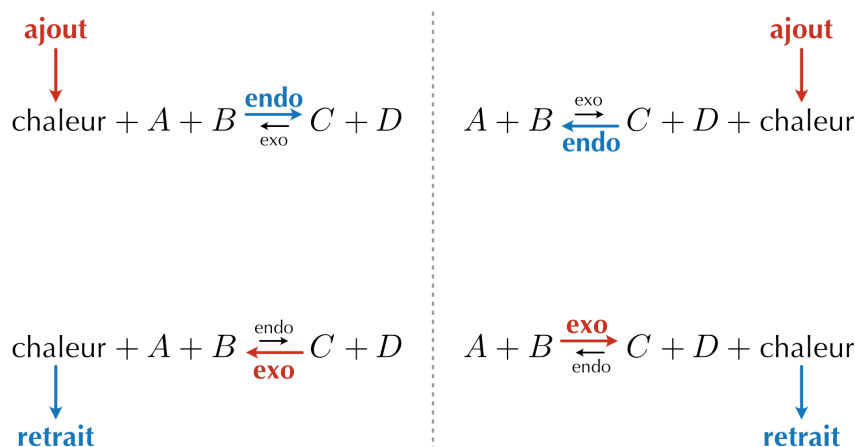


FIGURE 16.5 – Effet de l'ajout ou le retrait de chaleur sur l'équilibre

16.4.4 Quotient de réaction et évolution d'un système

Pour déterminer dans quel sens une réaction va évoluer pour atteindre l'équilibre, on compare la valeur du quotient de réaction Q_r à un instant t donné avec la valeur de la constante d'équilibre K .

- Si $Q_r < K$: Le système n'est pas à l'équilibre. Pour atteindre l'équilibre, le numérateur de l'expression de Q_r (les produits) doit augmenter et le dénominateur (les réactifs) doit diminuer. La réaction évolue dans le **sens direct** (vers la droite).
- Si $Q_r > K$: Le système n'est pas à l'équilibre. Le numérateur (les produits) doit diminuer et le dénominateur (les réactifs) doit augmenter. La réaction évolue dans le **sens indirect** (vers la gauche).
- Si $Q_r = K$: Le système est à l'**équilibre chimique**. Les concentrations des réactifs et des produits ne varient plus au cours du temps.

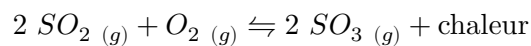
Cette comparaison est particulièrement utile pour prévoir l'évolution d'un système lorsque les concentrations initiales sont connues mais que le système n'a pas encore atteint son état d'équilibre.

16.4.5 Effet d'un catalyseur sur un équilibre chimique

Un catalyseur accélère une réaction en abaissant l'énergie d'activation de la réaction. Cependant il abaisse l'énergie d'activation de la réaction directe ainsi que de la réaction indirecte, et ceci dans la même mesure. La présence d'un catalyseur ne modifie donc pas la constante d'équilibre, ni ne modifie les quantités de matières de réactifs et de produits.

L'ajout d'un catalyseur à une réaction ne modifie pas un équilibre chimique.

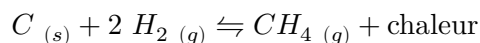
Si un catalyseur est ajouté à un mélange réactionnel qui n'est pas à l'équilibre le mélange atteindra l'équilibre plus rapidement.

Exercice 16.7

Dans la réaction ci-dessus, on favorise le rendement en SO_3 :

- a. lorsque l'on augmente ou abaisse la pression ? (justifiez)

- b. lorsque l'on augmente ou abaisse la température ? (justifiez)

Exercice 16.8

Quels sont les effets des changements énoncés ci-dessous sur cet équilibre chimique ?

- a. Une augmentation de température. (justifiez)

- b. Une augmentation de la pression en diminuant le volume. (justifiez)

- c. Permettre au CH_4 de s'échapper en continu du réacteur abritant la réaction. (justifiez)

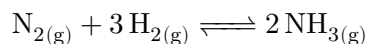
16.5 Résumé

- Un équilibre chimique est un état dynamique : la vitesse de la réaction directe est égale à celle de la réaction indirecte. Les concentrations des réactifs et des produits ne varient plus (mais les deux réactions se poursuivent).
- Le quotient de réaction caractérise l'état d'un système à un instant donné. À l'équilibre il devient constant : c'est la constante d'équilibre K .
- Dans l'expression de K , les solides et les liquides purs ne sont pas pris en compte. Pour les gaz, on utilise les concentrations (K_c) ou les pressions partielles (K_p).
- On calcule K à partir des concentrations d'équilibre, ou inversement les concentrations d'équilibre à partir de K et des concentrations initiales.
- On prédit le sens d'évolution en comparant Q_r et K : si $Q_r < K$, la réaction évolue dans le sens direct ; si $Q_r > K$, dans le sens indirect ; si $Q_r = K$, le système est à l'équilibre.
- Principe de Le Châtelier : un système à l'équilibre perturbé évolue de façon à s'opposer à la perturbation.

16.6 Exercices supplémentaires

Exercice 16.9

Soit l'équilibre chimique suivant :



La constante d'équilibre de cette réaction à la température à laquelle elle se déroule est $K_p = 6 \cdot 10^5$.

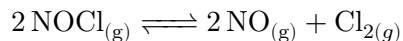
Supposons que les pressions partielles initiales des gaz dans le réacteur où a lieu la réaction soient :

- $P_{\text{N}_2} = 0.50 \text{ atm}$
- $P_{\text{H}_2} = 0.80 \text{ atm}$
- $P_{\text{NH}_3} = 0.10 \text{ atm}$

1. Calculez le quotient de réaction Q_p pour l'état initial.
2. Déterminez si la réaction se déroulera dans le sens direct ou dans le sens indirect pour atteindre l'équilibre (Justifiez votre réponse à l'aide des valeurs de Q_p et K_p).

Exercice 16.10

De l'oxychlorure d'azote pur (NOCl) gazeux est chauffé à 240°C dans un récipient de 1 L et donne lieu à l'équilibre chimique suivant :

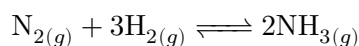


À l'équilibre, la pression totale est de 1 atm et la pression du NOCl est de 0.64 atm.

- Calculer les pressions partielles de NO et de Cl₂ dans le système.
- Calculer la constante d'équilibre K_p.

Exercice 16.11

Dans une usine de production d'ammoniac, le procédé Haber-Bosch est utilisé pour synthétiser NH₃ à partir de diazote N₂ et de dihydrogène H₂ gazeux selon la réaction réversible :



Dans un réacteur de 10.0 L, on introduit initialement 2.0 moles de N₂ et 6.0 moles de H₂ à une température de 450°C. Après que le système a atteint l'équilibre, on analyse le contenu du réacteur et on détermine que la concentration d'ammoniac est de 0.04 mol/L.

- Établissez le tableau de variations pour cette réaction en termes de concentrations molaires.
- Calculez les concentrations molaires de N₂ et de H₂ à l'équilibre.
- Déterminez la valeur de la constante d'équilibre K_c pour cette réaction à 450°C.

Exercice 16.12

Soit l'équilibre en phase gazeuse, exothermique dans le sens direct :



Pour chacune des modifications suivantes, indiquez dans quel sens l'équilibre se déplace et si la constante d'équilibre K change.

1. On ajoute du O_2 .
2. On retire du SO_3 .
3. On diminue le volume du récipient.
4. On augmente la température.
5. On ajoute un catalyseur.

Exercice 16.13

La réaction du gaz à l'eau $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$ a une constante d'équilibre $K_c = 4.0$ à une température donnée. On introduit 1.0 mol/l de CO et 1.0 mol/l de H_2O (aucun produit au départ).

1. Établissez le tableau de variations.
2. À l'aide de K_c , déterminez x .
3. Donnez les concentrations à l'équilibre des quatre espèces.

Exercice 16.14

Le procédé Haber-Bosch synthétise l'ammoniac : $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$, réaction exothermique dans le sens direct.

1. Écrivez l'expression de la constante d'équilibre K_c .
2. Pour maximiser le rendement en NH_3 à l'équilibre, faut-il travailler à haute ou à basse pression ? Justifiez.
3. Pour maximiser le rendement en NH_3 à l'équilibre, faut-il travailler à haute ou à basse température ? Justifiez.
4. En pratique, l'industrie travaille à température assez élevée (environ 450°C) malgré la réponse à la question 3. Proposez une explication.

16.7 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 16.1

1. À l'équilibre, la vitesse de la réaction directe est égale à la vitesse de la réaction indirecte.
2. Non : à l'échelle microscopique, les deux réactions continuent de se produire, mais à la même vitesse. Les vitesses directe et indirecte sont non nulles et égales.
3. Parce que les concentrations restent constantes à l'échelle macroscopique (comme un équilibre statique), mais que les réactions directe et indirecte se poursuivent en permanence à l'échelle microscopique.
4. Non : à l'équilibre, les concentrations ne varient plus, mais elles ne sont pas nécessairement égales entre elles. Ce sont les vitesses (et non les concentrations) qui sont égales.

Solution de l'exercice 16.2

1.

$$K = \frac{|C| \cdot |D|}{|A| \cdot |B|^2}$$

2.

$$K = \frac{|E|}{|C|^2}$$

3.

$$K = \frac{|D|^2}{|A| \cdot |E|}$$

4.

$$K = \frac{|\text{NO}_2|^2}{|\text{NO}|^2 \cdot |\text{O}_2|}$$

5.

$$K = \frac{|\text{NO}_2|^2}{|\text{N}_2\text{O}_4|}$$

6.

$$K = \frac{|\text{SO}_3|^2}{|\text{SO}_2|^2 \cdot |\text{O}_2|}$$

7.

$$K = \frac{|\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}|}{|\text{Fe}^{3+}| \cdot |\text{SCN}^-|}$$

Solution de l'exercice 16.3

1.

$$K = |\text{CO}_2|$$

2.

$$K = \frac{|\text{NO}|^2 \cdot |\text{Cl}_2|}{|\text{NOCl}|^2}$$

3.

$$K = |\text{Fe}^{3+}| \cdot |\text{OH}^-|^3$$

4.

$$K = \frac{|\text{NH}_4^+| \cdot |\text{OH}^-|}{|\text{NH}_3|}$$

5.

$$K = |\text{Pb}^{2+}| \cdot |\text{Cl}^-|^2$$

6.

$$K = \frac{|\text{HI}|^2}{|\text{H}_2|}$$

7.

$$K = |\text{CO}_2| \cdot |\text{H}_2\text{O}|$$

8.

$$K = |\text{Ag}^+|^2 \cdot |\text{CO}_3^{2-}|$$

Solution de l'exercice 16.4

1.

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}} \cdot P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}}^3} \quad (\text{homogène})$$

2.

$$K_p = \frac{P_{\text{CS}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}^2} \quad (\text{homogène})$$

3.

$$K_c = \frac{|\text{H}^+| \cdot |\text{F}^-|}{|\text{HF}|} \quad (\text{homogène})$$

4.

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{hétérogène})$$

5.

$$K_c = |\text{H}^+| \cdot |\text{OH}^-| \quad (\text{hétérogène})$$

6.

$$K_c = \frac{|\text{Ag}^+|^2}{|\text{Zn}^{2+}|} \quad (\text{hétérogène})$$

Solution de l'exercice 16.5

Concentrations M	4 NH_3 (g)	7 O_2 (g)	$\rightleftharpoons$	2 N_2O_4 (g)	6 H_2O (g)
initiale	2.4	2.4		0	0
variation	-4 x	-7 x		+2 x	+6 x
équilibre	2.4 - 4 x	2.4 - 7 x		2 x	6 x

$$|\text{N}_2\text{O}_4|_{eq} = 2x = 0.134 \text{ M}$$

$$\Rightarrow x = 0.067 \text{ M}$$

$$|\text{NH}_3|_{eq} = 2.4 - 4x = 2.4 - 4 \cdot 0.067 = 2.13 \text{ M}$$

$$|\text{O}_2|_{eq} = 2.4 - 7x = 2.4 - 7 \cdot 0.067 = 1.93 \text{ M}$$

$$|\text{H}_2\text{O}|_{eq} = 6x = 6 \cdot 0.067 = 0.402 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{|\text{N}_2\text{O}_4|_{eq}^2 \cdot |\text{H}_2\text{O}|_{eq}^6}{|\text{NH}_3|_{eq}^4 \cdot |\text{O}_2|_{eq}^7} = \frac{(0.134)^2 \cdot (0.402)^6}{(2.13)^4 \cdot (1.93)^7} = 3.69 \cdot 10^{-8}$$

Solution de l'exercice 16.6

- Tableau de variations (mol/l) :
 - initiale : $[\text{H}_2] = 1.0$, $[\text{I}_2] = 1.0$, $[\text{HI}] = 0$
 - variation : $-x$, $-x$, $+2x$
 - équilibre : $1.0 - x$, $1.0 - x$, $2x$

2.

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(1.0 - x)^2} = 49$$

En prenant la racine : $\frac{2x}{1.0 - x} = 7 \Rightarrow 2x = 7(1.0 - x) \Rightarrow 9x = 7 \Rightarrow x = 0.78 \text{ mol/l}$.

- $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1.0 - 0.78 = 0.22 \text{ mol/l}$; $[\text{HI}] = 2 \cdot 0.78 = 1.56 \text{ mol/l}$.

Solution de l'exercice 16.7

- L'équilibre est favorisé à droite en augmentant la pression pour réduire le nombre total de moles de gaz.
- L'équilibre est favorisé à droite en abaissant la température pour favoriser le sens exothermique.

Solution de l'exercice 16.8

- L'équilibre favorise la production de réactifs en favorisant le sens exothermique de la réaction.
- L'équilibre favorise la production de produits pour diminuer le nombre totale de moles de gaz.
- L'équilibre favorise la production de produits de manière à produire plus de CH_4 .

Solution de l'exercice 16.9

- Le quotient de réaction Q_p est donné par :

$$\begin{aligned} Q_p &= \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} \\ &= \frac{(0.10)^2}{0.50 \cdot (0.80)^3} \\ &= \frac{0.01}{0.50 \cdot 0.512} = \frac{0.01}{0.256} = 0.039 \end{aligned}$$

- Sens de la réaction :

Puisque $Q_p = 0.039$ et $K_p = 6 \cdot 10^5$, nous observons que :

$$Q_p < K_p$$

La réaction se poursuit dans le sens direct pour atteindre l'équilibre. Cela signifie que davantage de NH_3 sera produit au fur et à mesure que N_2 et H_2 seront consommés jusqu'à ce que le système atteigne l'équilibre.

Solution de l'exercice 16.10

a.

$$\begin{aligned}
 P_{Tot} &= P_{\text{NOCl}} + P_{\text{NO}} + P_{\text{Cl}_2} & \frac{n_{\text{NO}}}{n_{\text{Cl}_2}} &= \frac{2}{1} \\
 P_{\text{NO}} + P_{\text{Cl}_2} &= P_{Tot} - P_{\text{NOCl}} & P_{\text{NO}} &= 2 \cdot P_{\text{Cl}_2} \\
 &= 1 \text{ atm} - 0.64 \text{ atm} = 0.36 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

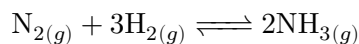
$$P_{\text{NO}} = \frac{2}{3} \cdot 0.36 \text{ atm} = 0.24 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{1}{3} \cdot 0.36 \text{ atm} = 0.12 \text{ atm}$$

b.

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{NOCl}}^2} = \frac{(0.24)^2 \text{ atm} \cdot 0.12 \text{ atm}}{(0.64)^2 \text{ atm}} = 0.017$$

Solution de l'exercice 16.11



a.

$$|\text{N}_2|_0 = \frac{2.0 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.20 \text{ mol/L} \quad |\text{H}_2|_0 = \frac{6.0 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.60 \text{ mol/L}$$

	$ \text{N}_2 $	$3 \text{H}_2 $	$2 \text{NH}_3 $
$C_i \text{ mol/L}$	0.20	0.60	0
$\Delta \text{ mol/L}$	$-x$	$-3x$	$+2x$
$C_{eq} \text{ mol/L}$	$0.20 - x$	$0.60 - 3x$	$2x$

b.

$$\begin{aligned}
 |\text{NH}_3|_{eq} &= 0.04 \text{ mol/L} & |\text{N}_2|_{eq} &= 0.20 - x = 0.20 - 0.02 = 0.18 \text{ mol/L} \\
 2x &= 0.04 \text{ mol/L} & |\text{H}_2|_{eq} &= 0.60 - 3x = 0.60 - 3 \cdot 0.02 = 0.54 \text{ mol/L} \\
 x &= 0.02 \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

c.

$$K_c = \frac{|\text{NH}_3|_{eq}^2}{|\text{N}_2|_{eq} \cdot |\text{H}_2|_{eq}^3} = \frac{(0.04)^2}{0.18 \cdot (0.54)^3} = 5.6 \cdot 10^{-2}$$

Solution de l'exercice 16.12

1. Ajout d'un réactif (O_2) $\rightarrow$ déplacement vers la droite (sens direct). K inchangé.
2. Retrait d'un produit (SO_3) $\rightarrow$ déplacement vers la droite. K inchangé.
3. Diminution du volume (augmentation de la pression) $\rightarrow$ vers le côté qui a le moins de moles de gaz : 3 mol ($2SO_2 + O_2$) contre 2 mol ($2SO_3$), donc vers la droite. K inchangé.
4. Augmentation de la température $\rightarrow$ favorise le sens endothermique, c'est-à-dire le sens indirect (vers la gauche). K change (il diminue).
5. Ajout d'un catalyseur $\rightarrow$ aucun déplacement ; l'équilibre est simplement atteint plus vite. K inchangé.

Solution de l'exercice 16.13

1. Tableau de variations (mol/l) :
 - initiale : $|CO| = 1.0$, $|H_2O| = 1.0$, $|CO_2| = 0$, $|H_2| = 0$
 - variation : $-x$, $-x$, $+x$, $+x$
 - équilibre : $1.0 - x$, $1.0 - x$, x , x

2.

$$K_c = \frac{|CO_2| \cdot |H_2|}{|CO| \cdot |H_2O|} = \frac{x^2}{(1.0 - x)^2} = 4.0$$

En prenant la racine : $\frac{x}{1.0 - x} = 2 \Rightarrow x = 2(1.0 - x) \Rightarrow 3x = 2 \Rightarrow x = 0.67 \text{ mol/l}$.

3. $|CO_2| = |H_2| = 0.67 \text{ mol/l}$; $|CO| = |H_2O| = 1.0 - 0.67 = 0.33 \text{ mol/l}$.

Solution de l'exercice 16.14

1.

$$K_c = \frac{|NH_3|^2}{|N_2| \cdot |H_2|^3}$$

2. À haute pression : le sens direct fait passer de 4 mol de gaz ($N_2 + 3H_2$) à 2 mol ($2NH_3$). Une pression élevée (volume réduit) favorise le côté qui a le moins de moles de gaz, donc la formation de NH_3 .
3. À basse température : la réaction directe étant exothermique, une diminution de température favorise le sens exothermique (formation de NH_3) et augmente K .
4. À basse température, l'équilibre est favorable mais la réaction est très lente. On choisit une température plus élevée (compromis) pour que l'équilibre soit atteint suffisamment vite, quitte à sacrifier une partie du rendement ; un catalyseur (fer) est également utilisé pour accélérer la réaction.

Chapitre 17

Les acides et les bases

- Définir les termes acide et base selon Arrhénius, Brønsted-Lowry et Lewis.
- Définir le concept d'acides, bases et leurs conjugués.
- Expliquer la notion de forces des acides et des bases en termes de dissociation.
- Définir la constante d'acidité K_a et de basicité K_b .
- Expliquer la notion d'autoprotolyse de l'eau et la relation entre $|\text{H}_3\text{O}^+|$ et $|\text{OH}^-|$.

Autour de nous, des substances présentent des propriétés acides ou basiques. Le citron, le vinaigre, le jus d'agrumes sont acides, tandis que le savon, le bicarbonate de soude, et de nombreux produits de nettoyage sont basiques. Ces propriétés, qui affectent la façon dont une substance interagit avec d'autres, sont déterminées par la présence des ions H^+ et OH^- dans une solution aqueuse.

Dans ce chapitre, nous allons explorer les concepts d'acides et de bases, leurs définitions selon différentes théories, ainsi que la force de ces substances en solution.

17.1 Définitions

TABLE 17.1 – Définitions des acides et des bases.

Définition selon	ACIDE	BASE
Arrhénius	libère des ions H^+ en solution	libère des ions OH^- en solution
Brønsted-Lowry	donneur de H^+	accepteur de H^+
Lewis	accepteur d'une paire libre	donneur d'une paire libre

TABLE 17.2 – Exemples d'acides et de bases correspondant à chaque définition.

Arrhénius	Brønsted-Lowry	Lewis
$\text{HA} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ acide	$\text{HCl} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$	$\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{BF}_3 \leftarrow \text{NH}_3$
$\text{BOH} \longrightarrow \text{OH}^- + \text{B}^+$ base	HCl : acide NH ₃ : base	BF ₃ : acide NH ₃ : base

Exercice 17.1

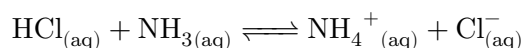
On considère la réaction $\text{HCl} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$.

1. Selon Brønsted-Lowry, identifiez l'acide et la base. Justifiez (donneur ou accepteur de proton).
2. Selon Arrhénius, pourquoi HCl est-il un acide ?
3. Selon Lewis, une base est un donneur de paire libre. Dans NH₃, quel atome porte la paire libre qui agit comme base ?

17.2 Couples acide-base

Un couple acide-base désigne deux espèces chimiques liées par un simple transfert de proton (H⁺). Ces espèces, l'**acide** et sa **base conjuguée**, diffèrent uniquement par la présence ou l'absence de ce proton.

Lors de la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'ammoniac :



- HCl agit comme un **acide** en donnant un proton à NH₃,
- NH₃ agit comme une **base** en acceptant un proton de HCl.
- HCl est l'**acide** et Cl[−] est sa **base conjuguée**.
- NH₃ est la **base** et NH₄⁺ est son **acide conjugué**.

Exercice 17.2

Pour chaque réaction déterminez l'acide, la base, l'acide conjugué et la base conjuguée (selon la définition de Brønsted-Lowry).

- a. $\text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$
- b. $\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
- c. $\text{HF}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{F}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
- d. $\text{PO}_4^{3-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ < !-e. $\text{HClO}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{ClO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
- e. $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow$

Exercice 17.3

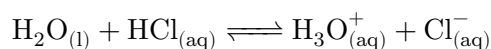
Pour chaque espèce chimique suivante, écrivez la formule de son acide ou de sa base conjuguée, selon le cas.

- a. Base conjuguée de HCN
- b. Acide conjugué de SO_3^{2-}
- c. Base conjuguée de H_3PO_4
- d. Acide conjugué de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
- e. Base conjuguée de HNO_2
- f. Acide conjugué de Br^-

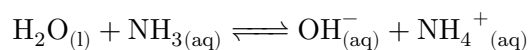
17.3 Les ampholytes

Un **ampholyte**, ou une **espèce amphotère**, est une molécule ou un ion capable de réagir à la fois comme un acide et comme une base (donner ou accepter un proton), selon les conditions du milieu réactionnel. L'eau est l'exemple le plus courant et le plus accessible pour illustrer ce concept.

En présence d'un acide plus fort, l'eau agit comme une base, acceptant un proton pour former l'ion hydronium (H_3O^+).



Inversement, en présence d'une base plus forte, l'eau agit comme un acide, cédant un proton pour former l'ion hydroxyde (OH^-).



Exercice 17.4

Donnez les équations montrant la nature acide et la nature basique de l'ion hydrogènesulfate (HSO_4^-).

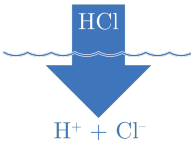
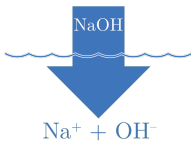
Exercice 17.5

Écrivez l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau, où une molécule d'eau réagit avec une autre.

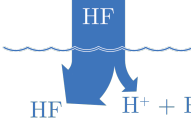
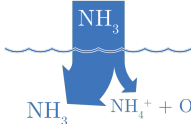
17.4 Forces des acides et des bases

- Un acide ou une base sera **fort(e)** s'il s'ionise (se dissocie) **complètement**.
- Un acide ou une base sera **faible** s'il ne s'ionise (se dissocie) que **partiellement**.

17.5 Acides et bases fort(e)s

ACIDE FORT	BASE FORTE
$\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{A}^-_{(\text{aq})}$  $ \text{H}_3\text{O}^+ = \text{HA} $	$\text{B}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \longrightarrow \text{BH}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$  $ \text{OH}^- = \text{B} $

17.6 Acides et bases faibles

ACIDE FAIBLE	BASE FAIBLE
$\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{A}^-_{(\text{aq})}$  $ \text{H}_3\text{O}^+ \lll \text{HA} $	$\text{B}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{BH}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$  $ \text{OH}^- \lll \text{B} $

Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée sera faible et vice versa.

Dans le cas d'un acide fort, complètement dissocié, sa base conjuguée est dite **inerte**, elle ne modifiera pas le pH.

De nombreuses bases faibles contiennent un atome d'azote puisque la paire libre peut agir comme un accepteur de proton.

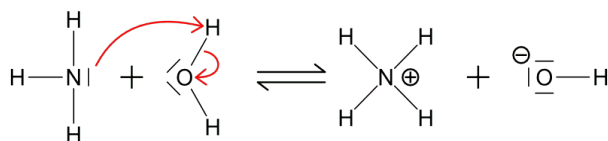


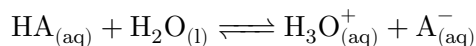
FIGURE 17.1 – Exemple de base faible azotée.

TABLE 17.3 – Exemples de bases azotées faibles.

Nom	Amine	Forme protonnée	Exemple de sel
ammoniac	NH_3	NH_4^+	NH_4Cl
méthylamine	CH_3NH_2	CH_3NH_3^+	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$
éthylamine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$
phénylamine	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$
diméthylamine	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$
diéthylamine	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{Cl}$

17.7 Constante d'acidité K_a et constante de basicité K_b

Considérons l'équation générique d'ionisation d'un acide faible :



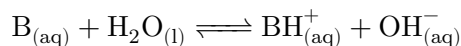
La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime par la relation suivante :

$$K_a = \frac{|\text{H}_3\text{O}^+| \cdot |\text{A}^-|}{|\text{HA}|} = \frac{|\text{H}^+| \cdot |\text{A}^-|}{|\text{HA}|}$$

Dans le cas des acides faibles, cette constante est appelée **constante d'acidité (K_a)** et donne une valeur à la force de ces acides.

Plus la constante est **petite**, plus l'équilibre est déplacé vers la **gauche** et plus l'acide est **faible**.

Considérons l'équation générique d'ionisation d'une **base faible** :



La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime par la relation suivante :

$$K_b = \frac{|\text{BH}^+| \cdot |\text{OH}^-|}{|\text{B}|}$$

Cette constante est appelée **constante de basicité (K_b)** et donne une valeur à la force des bases faibles.

Plus la constante est **petite**, plus l'équilibre est déplacé vers la **gauche** et plus la base est **faible**.

Les valeurs numériques des constantes d'acidité (K_a) et de basicité (K_b) pour de nombreux acides et bases courants sont généralement compilées et présentées dans des tables de données de référence.

Exercice 17.6

Déterminez si chacun des composés ci-dessous est un acide ou une base fort(e) ou faible. Pour les acides ou les bases faibles, donnez également l'expression de la constante d'acidité (K_a) ou de basicité (K_b) :

a. HI

b. NaOH

c. HF

d. NH_3

e. H_2SO_4

f. HSO_4^-

g. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (pyridine)

Exercice 17.7

En vous basant sur la force relative des acides, classez les solutions suivantes par ordre de force d'acidité croissante.

- a. Acide nitrique 0.1 M
- b. Acide fluorhydrique 0.1 M
- c. Acide formique 0.1 M
- d. Acide hypochloreux 0.1 M

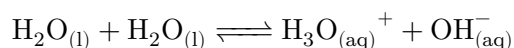
Exercice 17.8

En vous basant sur la force des acides conjugués, déterminez quelle est la base la plus forte dans chacune des paires suivantes :

- a. CH_3COO^- et HCOO^-
- b. SO_4^{2-} et ClO_4^-
- c. PO_4^{3-} et CO_3^{2-}
- d. I^- et Cl^-

17.8 Autoprotolyse de l'eau

L'eau est une molécule amphotère, elle peut jouer à la fois le rôle d'acide et de base. Dans de l'eau pure, deux molécules d'eau peuvent réagir entre-elles, l'une agissant comme un acide et l'autre comme une base :



Cette réaction est appelée **autoprotolyse**. C'est réaction est réversible, on peut en exprimer la constante d'équilibre K_e , appelée **produit ionique de l'eau** :

$$K_e = |\text{H}_3\text{O}^+| \cdot |\text{OH}^-| = 10^{-14} \quad (\text{valeur à } 25^\circ\text{C})$$

Cette relation relie les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- dans toutes les solutions aqueuses. Elle permet également de calculer la concentration des ions H_3O^+ dans une solution basique, car :

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = \frac{10^{-14}}{|\text{OH}^-|}$$

En résumé :

Dans de l'eau pure

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = |\text{OH}^-| = 10^{-7}M$$

Dans une solution acide

$$|\text{H}_3\text{O}^+| > |\text{OH}^-|$$

Dans une solution basique

$$|\text{H}_3\text{O}^+| < |\text{OH}^-|$$

Exercice 17.9

- a. Quelle est la concentration en ions H_3O^+ dans une solution d'acide perchlorique (HClO_4) de 0.025 mol/L ?
- b. Comment cette concentration varie-t-elle dans une solution d'acide hypochloreux (HClO) de 0.025 mol/L ? (*une réponse qualitative est attendue*)

Exercice 17.10

En considérant que les deux protons de l'acide sulfurique sont entièrement dissociés, quelle est la concentration des H_3O^+ et de OH^- dans une solution d'acide sulfurique 0.005 M.

Exercice 17.11

Calculez la concentration des ions H_3O^+ dans une solution de LiOH 0.025 M.

17.9 Résumé

- Trois définitions des acides et des bases. Selon Arrhénius : un acide libère des ions H^+ , une base des ions OH^- en solution. Selon Brønsted-Lowry : un acide est un donneur de proton, une base un accepteur de proton. Selon Lewis : un acide est un accepteur de paire libre, une base un donneur de paire libre.
- Un couple acide-base est formé d'un acide et de sa base conjuguée, qui ne diffèrent que d'un proton H^+ . Une espèce amphotère (ampholyte), comme l'eau, peut se comporter en acide ou en base selon le milieu.
- Un acide (ou une base) est fort s'il se dissocie complètement, faible s'il ne se dissocie que partiellement. Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible ; la base conjuguée d'un acide fort est inerte.
- La force d'un acide faible se mesure par la constante d'acidité K_a , celle d'une base faible par la constante de basicité K_b . Plus la constante est petite, plus l'acide (ou la base) est faible.
- L'eau subit une autoprotolyse : $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, de constante $K_e = |\text{H}_3\text{O}^+| \cdot |\text{OH}^-| = 10^{-14}$ à 25°C . Dans l'eau pure $|\text{H}_3\text{O}^+| = |\text{OH}^-| = 10^{-7} \text{ M}$.

17.10 Exercices supplémentaires

Exercice 17.12

L'ion dihydrogénophosphate H_2PO_4^- est amphotère.

1. Écrivez l'équation où H_2PO_4^- se comporte comme un acide (avec l'eau) et donnez sa base conjuguée.
2. Écrivez l'équation où H_2PO_4^- se comporte comme une base (avec l'eau) et donnez son acide conjugué.
3. Donnez l'expression de la constante d'acidité K_a et de la constante de basicité K_b correspondant à ces deux réactions.

Exercice 17.13

On donne les constantes d'acidité : acide acétique CH_3COOH ($K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$), acide fluorhydrique HF ($K_a = 6.8 \cdot 10^{-4}$), acide cyanhydrique HCN ($K_a = 6.2 \cdot 10^{-10}$).

1. Classez ces trois acides du plus faible au plus fort.
2. Classez leurs bases conjuguées de la plus faible à la plus forte.
3. Parmi ces acides, lequel se dissocie le plus en solution ? Justifiez.

Exercice 17.14

On rappelle qu'à 25°C, $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$. Pour chacune des solutions suivantes, calculez la concentration manquante ($[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou $[\text{OH}^-]$) et indiquez si la solution est acide, neutre ou basique.

a. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$

b. $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$

c. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$

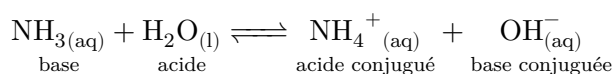
17.11 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 17.1

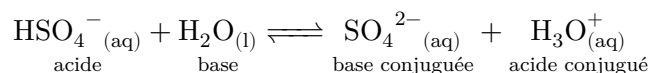
1. HCl est l'acide (il donne un proton H^+) ; NH_3 est la base (elle accepte ce proton).
2. Selon Arrhénius, HCl est un acide car il libère des ions H^+ (sous forme de H_3O^+) en solution aqueuse.
3. L'atome d'azote de NH_3 porte la paire libre (doublet non liant) : selon Lewis, NH_3 donne cette paire libre pour capter le proton, c'est donc une base.

Solution de l'exercice 17.2

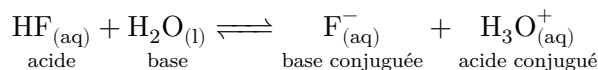
a.



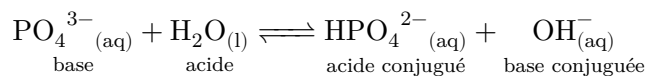
b.



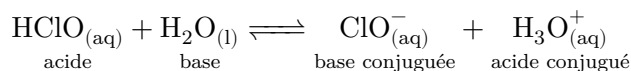
c.



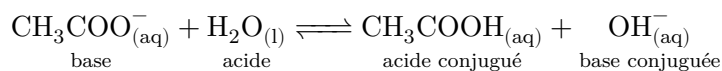
d.



< !-e.



e.

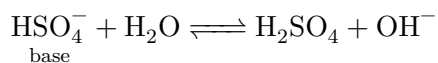
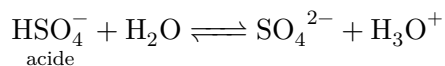
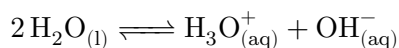


->

Solution de l'exercice 17.3

a. CN^- b. HSO_3^- c. H_2PO_4^- d. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ e. NO_2^-

f. HBr

Solution de l'exercice 17.4**Solution de l'exercice 17.5**

Dans cette réaction, une molécule d'eau cède un proton (agissant comme un acide de Brønsted-Lowry) et l'autre accepte ce proton (agissant comme une base de Brønsted-Lowry).

Solution de l'exercice 17.6

- HI : acide fort
- NaOH : base forte
- HF : acide faible ; $K_a = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]}$
- NH_3 : base faible ; $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$
- H_2SO_4 : acide fort (pour la première déprotonation)
- HSO_4^- : acide faible ; $K_a = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$
- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: base faible ; $K_b = \frac{[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]}$

Solution de l'exercice 17.7

- Acide hypochloreux (HClO) : $K_a = 3.63 \cdot 10^{-8}$
- Acide formique (HCOOH) : $K_a = 1.78 \cdot 10^{-4}$
- Acide fluorhydrique (HF) : $K_a = 6.76 \cdot 10^{-4}$
- Acide nitrique (HNO_3) : Acide fort ($K_a \gg 1$)

**Solution de l'exercice 17.8**

Rappel : plus l'acide conjugué est faible, plus la base est forte.

- CH_3COO^- et HCOO^- : CH_3COO^- est la base la plus forte ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) < K_a(\text{HCOOH})$).
- SO_4^{2-} et ClO_4^- : SO_4^{2-} est la base la plus forte (ClO_4^- est la base conjuguée d'un acide fort, elle est donc inerte).
- PO_4^{3-} et CO_3^{2-} : PO_4^{3-} est la base la plus forte ($K_a(\text{HPO}_4^{2-}) < K_a(\text{HCO}_3^-)$).
- I^- et Cl^- : les deux sont des bases inertes (spectateurs), car leurs acides conjugués HI et HCl sont des acides forts.

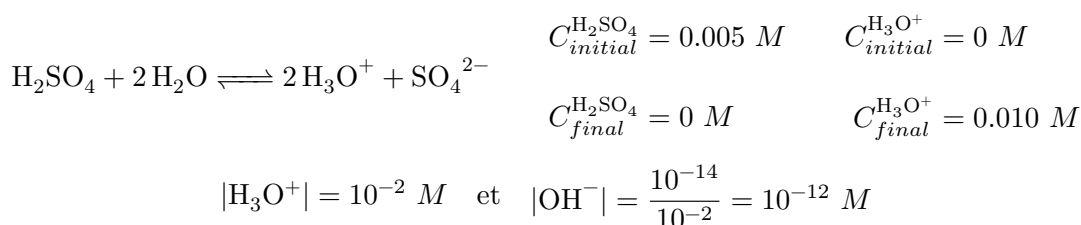
Solution de l'exercice 17.9

- a. L'acide perchlorique (HClO_4) est un acide fort. Il se dissocie donc complètement en solution. La concentration en ions H_3O^+ est égale à la concentration initiale de l'acide.

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = 0.025 \text{ M}$$

- b. L'acide hypochloreux (HClO) est un acide faible. Il ne se dissocie que partiellement. Par conséquent, la concentration en ions H_3O^+ sera inférieure à la concentration initiale de l'acide.

$$|\text{H}_3\text{O}^+| < 0.025 \text{ M}$$

Solution de l'exercice 17.10**Solution de l'exercice 17.11**

$$\begin{array}{l} |\text{OH}^-| = 0.025 \text{ M} \\ \text{LiOH est une base forte.} \end{array} \quad |\text{H}_3\text{O}^+| = \frac{K_e}{|\text{OH}^-|} = \frac{10^{-14}}{0.025} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

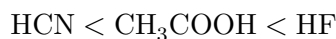
Solution de l'exercice 17.12

- Comme acide : $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$. Base conjuguée : HPO_4^{2-} .
- Comme base : $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$. Acide conjugué : H_3PO_4 .
-

$$K_a = \frac{|\text{HPO}_4^{2-}| \cdot |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_2\text{PO}_4^-|} \quad K_b = \frac{|\text{H}_3\text{PO}_4| \cdot |\text{OH}^-|}{|\text{H}_2\text{PO}_4^-|}$$

Solution de l'exercice 17.13

- Plus K_a est petit, plus l'acide est faible :



- Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible. Des bases conjuguées de la plus faible à la plus forte :



- L'acide fluorhydrique HF : il possède le plus grand K_a , son équilibre de dissociation est le plus déplacé vers la droite, il se dissocie donc le plus.

Solution de l'exercice 17.14

- a. $|\text{OH}^-| = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ M}$. Comme $|\text{H}_3\text{O}^+| > |\text{OH}^-|$, la solution est acide.
- b. $|\text{H}_3\text{O}^+| = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ M}$. Comme $|\text{H}_3\text{O}^+| < |\text{OH}^-|$, la solution est basique.
- c. $|\text{OH}^-| = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7} \text{ M}$. Comme $|\text{H}_3\text{O}^+| = |\text{OH}^-|$, la solution est neutre.

Chapitre 18

Le pH ou potentiel hydrogène

- Définir le pH et son échelle.
- Calculer le pH des acides forts et des bases fortes.
- Calculer le pH des acides faibles et des bases faibles.
- Calculer le pH des acides polyprotiques.
- Définir ce qu'est une solution tampon.
- Calculer le pH d'une solution tampon.
- Effectuer des calculs stœchiométriques sur la base d'une neutralisation donnée.
- Tracer une courbe de titrage en calculant le pH pour différents volumes de solution titrante ajoutés.
- Extraire les informations du tracé d'une courbe de titrage.

18.1 Le pH : définition et échelle

Le **pH** (potentiel hydrogène) est une grandeur sans unité qui permet de caractériser l'acidité ou la basicité d'une solution aqueuse. Il est défini comme le logarithme négatif de la concentration molaire des ions hydronium ($\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$), exprimée en moles par litre (M) :

$$pH = -\log |\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+|$$

Inversement, la concentration en ions $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$ peut être déterminée à partir du pH par la relation :

$$|\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+| = 10^{-pH}$$

Afin de simplifier les calculs de pH, la convention “*p*” est utilisée comme préfixe pour signifier “ $-\log$ ” (*pKa*, *pKb*, *pKe*, *pH*, *pOH*).

À une température de 25°C, l'échelle de pH se divise comme suit :

pH < 7	la solution est acide
pH = 7	la solution est neutre
pH > 7	la solution est basique

Les ions H_3O^+ et H^+ ont la même signification en solution aqueuse ; par souci de simplification, H^+ est parfois utilisé à la place de H_3O^+ .

TABLE 18.1 – pH et concentrations en H_3O^+ de solutions aqueuses courantes.

Solution courante	pH (Approximatif)	$ \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ $ (mol/L)
Jus de citron	2	$1.2 \cdot 10^{-3}$ à $5.0 \cdot 10^{-4}$
Vinaigre	3	$1.2 \cdot 10^{-3}$ à $5.0 \cdot 10^{-4}$
Tomates	4	$1.0 \cdot 10^{-5}$ à $1.0 \cdot 10^{-6}$
Café	5	$1.0 \cdot 10^{-5}$
Salive	6.5	$1.0 \cdot 10^{-6}$ à $1.5 \cdot 10^{-7}$
Lait	6.6	$3.2 \cdot 10^{-7}$ à $9.1 \cdot 10^{-8}$
Eau distillée	7	$1.0 \cdot 10^{-7}$
Savon	10	$1.0 \cdot 10^{-9}$ à $1.0 \cdot 10^{-10}$
Détergent à lessive	11	$1.0 \cdot 10^{-10}$ à $1.0 \cdot 10^{-12}$
Eau de Javel	12	$1.0 \cdot 10^{-11}$ à $1.0 \cdot 10^{-13}$

L'échelle de pH est **logarithmique**, ce qui implique qu'une variation d'une unité de pH représente une variation d'un facteur 10 de la concentration en ions $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$.

TABLE 18.2 – Concentrations en mol/L de H^+ et OH^- pour différentes valeurs de pH.

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
H^+	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}
OH^-	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}

L'échelle de pH est généralement représentée de 0 à 14, bien que des valeurs en dehors de cette plage soient possibles dans des conditions extrêmes.

Exercice 18.1

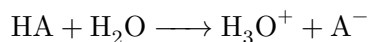
Répondez aux questions suivantes sur le pH.

1. Comment le pH est-il défini à partir de $|\text{H}_3\text{O}^+|$?
2. Une solution a un pH de 3, une autre un pH de 6. Laquelle est la plus acide, et combien de fois sa concentration en H_3O^+ est-elle plus grande ?
3. Calculez le pH d'une solution où $|\text{H}_3\text{O}^+| = 10^{-9}$ M. La solution est-elle acide, neutre ou basique ?

18.2 Calcul du pH

18.2.1 Acides forts

Les acides forts sont caractérisés par une **dissociation complète** dans l'eau.



La concentration des ions hydronium est donc égale à la concentration de l'acide :

$$|\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+| = C_{\text{acide}} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = -\log |\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+|$$

Pour le calcul du pH des acides polyprotiques, il est nécessaire de considérer la libération de chaque proton. Les déprotonations successives peuvent être non négligeables et doivent être prises en compte dans le calcul du pH.

Exercice 18.2

Calculez le pH d'une solution

- a. de HBr 0.002 M
- b. obtenue en diluant 10 fois une solution de HCl initialement au pH 2 ?

Exercice 18.3

Calculez la concentration d'une solution :

- a. de HNO_3 de pH 1.6.
- b. obtenue en diluant 5 fois une solution de HCl initialement au pH 3.

Exercice 18.4

- a. Quelle masse de HCl faut-il dissoudre dans 100 mL d'eau distillée pour obtenir un pH de 1.3 ?

- b. Que devient ce pH si l'on ajoute encore 100 mL d'eau à cette solution ?

Exercice 18.5

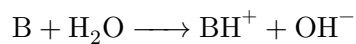
Quel volume d'eau faut-il ajouter à 25 mL d'une solution de HNO_3 de $\text{pH} = 2.5$ pour amener ce pH à 3 ?

Exercice 18.6

Calculez le pH d'une solution de HClO_4 $2 \cdot 10^{-3}$ M.

18.2.2 Bases fortes

Les bases fortes sont caractérisées par une **dissociation complète** dans l'eau.



La concentration des ions hydroxyde est donc égale à la concentration initiale de la base :

$$|OH_{(aq)}^-| = C_{base} \quad \Rightarrow \quad pOH = -\log |OH_{(aq)}^-|$$

En utilisant le produit ionique de l'eau (K_e), on peut relier le pH et le pOH :

$$\begin{aligned} K_e &= |H_3O^+| \cdot |OH^-| = 10^{-14} \\ -\log K_e &= (-\log |H_3O^+|) + (-\log |OH^-|) \quad \Rightarrow \quad pH = 14 - pOH \\ 14 &= pH + pOH \end{aligned}$$

Exercice 18.7

Calculez le pH d'une solution d'hydroxyde de potassium 0.001 M.

Exercice 18.8

Calculez la concentration d'une solution de NaOH de pH = 9.3.

Exercice 18.9

On ajoute 250 mL d'eau à 20 mL d'une solution de base forte, de $\text{pH} = 12$. Quel sera le pH de la solution obtenue ?

Exercice 18.10

Calculez le pH d'une solution de $\text{KOH } 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Exercice 18.11

Calculez la concentration d'une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de $\text{pH} = 9.3$.

Exercice 18.12

Calculez le pH des solutions suivantes :

- a. HI 0.025 mol/L.

- b. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.003 mol/L.

- c. NaOH 2 g/L.

- d. 0.315 mg de HNO_3 dans 10 mL de solution

Exercice 18.13

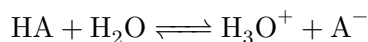
Calculez la concentration des solutions suivantes :

- a. HCl de $\text{pH} = 4$.

- b. KOH de $\text{pH} = 12$.

18.2.3 Acides faibles

Les acides faibles sont caractérisés par une **dissociation partielle** dans l'eau.

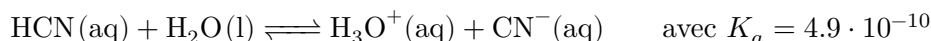


La concentration des ions hydronium dépend donc du degré de dissociation de l'acide faible. Pour calculer le pH, il est nécessaire de connaître la constante d'acidité (K_a) de l'acide faible, qui est définie par l'équation :

$$K_a = \frac{|\text{H}_3\text{O}^+| \cdot |\text{A}^-|}{|\text{HA}|}$$

Pour calculer la concentration en ions hydronium, on utilise un tableau de variations pour déterminer les concentrations à l'équilibre.

Prenons l'exemple d'une solution d'acide cyanhydrique HCN 0.1 M, un **acide faible**, dont on souhaite déterminer le pH.



Les conditions initiales, les variations et les conditions d'équilibre peuvent être synthétisées dans le tableau ci-dessous.

	HCN(aq)	H ₃ O ⁺ (aq)	CN ⁻ (aq)
Poportions	1	1	1
C _{initiale}	0.1	0	0
ΔC	-x	+x	+x
C _{finale}	0.1-x	x	x

On fait une première approximation en considérant la concentration initiale des ions H₃O⁺ comme nulle. On néglige la quantité des ions H₃O⁺ provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

La variable x représente la quantité d'acide qui se dissocie. Déterminons maintenant l'expression de la constante d'acidité K_a :

$$K_a = \frac{|\text{H}_3\text{O}^+| \cdot |\text{CN}^-|}{|\text{HCN}|} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

Souvent, une **approximation** peut être faite lorsque la constante d'équilibre est très faible. Cette approximation est valide si la quantité d'acide (ou de base) dissociée est **inférieure à 5% de la concentration initiale** de l'acide (ou de la base).

K_a étant très faible, on fait une deuxième approximation en négligeant la quantité d'acide dissociée (x) et donc, simplifier la constante :

$$K_a = \frac{x^2}{0.1 - x} \approx \frac{x^2}{0.1} = 4.9 \cdot 10^{-10}$$

On obtient une équation du second degré. Il suffit de résoudre cette équation en x pour déterminer la valeur de $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$\frac{x^2}{0.1} = 4.9 \cdot 10^{-10} \quad \sqrt{\frac{x^2}{0.1}} = \sqrt{4.9 \cdot 10^{-10}} \\ x = \sqrt{4.9 \cdot 10^{-10} \cdot 0.1} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Nous trouvons donc une valeur de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ égale à $7 \cdot 10^{-6}$ M.

L'approximation est bien valide puisque $x \ll 0.1$ M.

Le rapport entre la quantité dissociée et la concentration initiale d'acide doit être inférieur à 5% pour utiliser l'approximation.

Dans cet exemple, nous avons :

$$\frac{7 \cdot 10^{-6}}{0.1} = 0.007\%$$

Finalement, on calcule le pH :

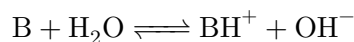
$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 7 \cdot 10^{-6} = 5.15$$

Exercice 18.14

Calculez le pH d'une solution de HClO_2 0.100 mol/L avec $K_a = 1.1 \cdot 10^{-2}$ M. Effectuer dans un premier temps les calculs en appliquant l'approximation, puis sans appliquer l'approximation.

18.2.4 Bases faibles

Les bases faibles sont **partiellement protonées** en solution aqueuse.

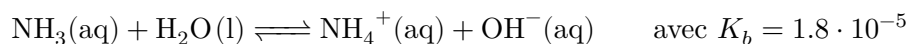


La concentration des ions hydroxyde dépend donc du degré de protonation de la base faible. Pour calculer le pH, il est nécessaire de connaître la constante de basicité (K_b) de la base faible, qui est définie par l'équation :

$$K_b = \frac{|\text{BH}^+| \cdot |\text{OH}^-|}{|\text{B}|}$$

Pour calculer la concentration en ions hydroxyde, on utilise un tableau de variations pour déterminer les concentrations à l'équilibre.

Prenons l'exemple d'une solution d'ammoniaque NH_3 0.2 M, une **base faible**, dont on souhaite déterminer le pH. La démarche est la même que pour un acide faible.



Les conditions initiales, les variations et les conditions d'équilibre peuvent être synthétisées dans le tableau ci-dessous.

	$\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	$\text{OH}^-(\text{aq})$
Poportions	1	1	1
C_{initiale}	0.2	0	0
ΔC	-x	+x	+x
C_{finale}	0.2-x	x	x

À nouveau, on néglige l'autoprotolyse de l'eau.

La variable x représente la quantité de la base qui accepte un proton. Déterminons maintenant l'expression de la constante de basicité K_b :

$$K_b = \frac{|\text{NH}_4^+| \cdot |\text{OH}^-|}{|\text{NH}_3|} = \frac{x \cdot x}{0.2 - x} = \frac{x^2}{0.2 - x}$$

À nouveau, on peut simplifier la constante :

$$K_b = \frac{x^2}{0.2 - \cancel{x}} = \frac{x^2}{0.2} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

On obtient une équation du second degré. Il suffit de résoudre cette équation en x pour déterminer la valeur de $|\text{OH}^-|$:

$$\frac{x^2}{0.2} = 1.8 \cdot 10^{-5} \quad \sqrt{\frac{x^2}{0.2}} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5}} \\ x = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.2} = 1.90 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Nous trouvons donc une valeur de $|\text{OH}^-|$ égale à $1.90 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

L'approximation est bien valide puisque $x \ll 0.2 \text{ M}$.

Le rapport entre la quantité protonnée et la concentration initiale de base doit être inférieur à 5% pour utiliser l'approximation.

Dans cet exemple, nous avons :

$$\frac{1.90 \cdot 10^{-3}}{0.2} = 0.95\%$$

Finalement, on calcule le pH en prenant $|\text{OH}^-| = 1.90 \cdot 10^{-3} \text{ M}$:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log |\text{OH}^-| = 14 + \log 1.90 \cdot 10^{-3} = 11.279$$

Exercice 18.15

Déterminez la concentration en OH^- et le pH d'une solution de méthylamine (CH_3NH_2) 0.33 mol/L .

Exercice 18.16

Une solution d'acide faible HA 0.100 mol/L a un pH de 4.25. Déterminez la valeur de la constante d'acidité.

Exercice 18.17

Déterminez la concentration en OH^- , le pH et le pOH d'une solution de carbonate 0.125 mol/L.

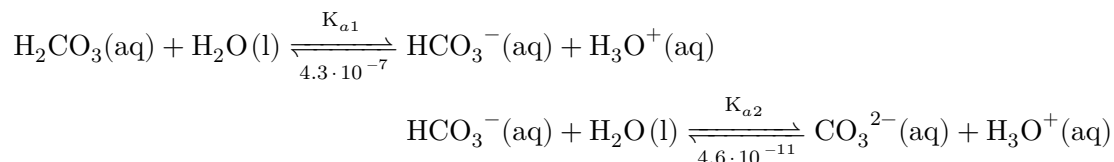
Exercice 18.18

Une solution d'une base faible à 0.135 mol/L a un pH de 11.23. Déterminez la valeur de la constante de basicité.

18.3 pH des acides polyprotiques

Certains acides, comme l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou encore l'acide phosphorique (H_3PO_4) peuvent céder plus d'un proton. On les appelle des **polyacides**. Un polyacide se dissocie toujours de façon graduelle, **soit un proton à la fois**.

Par exemple, l'acide carbonique se dissocie en 2 temps :



On remarque que la base conjuguée HCO_3^- de la première réaction devient l'acide de la deuxième réaction.

Pour un polyacide faible typique, on a $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \dots$

Les problèmes de calcul de pH de solutions contenant un polyacide se simplifient du fait que seule une des réactions contribue notablement à la formation de H_3O^+ . De plus, la quantité de H_3O^+ produite à la première étape empêche la deuxième étape de produire davantage d'ion hydronium, selon le principe de Le Chatelier.

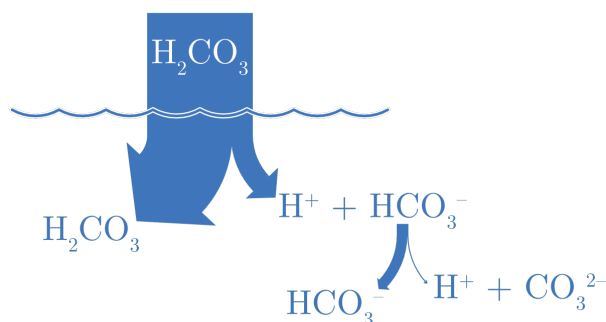


FIGURE 18.1 – Dissociation de l'acide carbonique.

On pourra donc traiter les polyacides comme des monoacides, en ne prenant en compte que les protons libérés par le premier équilibre de déprotonation qui aura la plus grande constante d'équilibre K_a . Dans le cas particulier de l'acide sulfurique, le premier proton est entièrement libéré mais la deuxième déprotonation est non négligeable. Les deux déprotonations devront être prises en compte.

Exercice 18.19

Écrivez les équations d'ionisation en trois étapes de l'acide phosphorique et donnez les constantes d'équilibre correspondantes.

Exercice 18.20

Calculez le pH des solutions d'acides polyprotiques suivantes :

a. H_3PO_4 0.350 M

b. H_2SO_4 0.125 M

18.4 Les solutions tampons

Une solution tampon est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée, ou d'une base faible et de son acide conjugué, capable de maintenir le pH pratiquement constant lors de l'ajout modéré d'acide ou de base.

Ce sont des solutions qui s'opposent aux variations de pH lorsqu'on y ajoute une petite quantité d'acide fort, de base forte ou d'eau. Elles permettent de maintenir un pH stable et de prévenir les variations brusques de pH dans un système chimique ou biologique.

Prenons l'exemple d'un tampon préparé à l'aide d'acide acétique (CH_3COOH) et d'acétate de sodium (CH_3COONa), sa base conjuguée, dissous dans de l'eau.

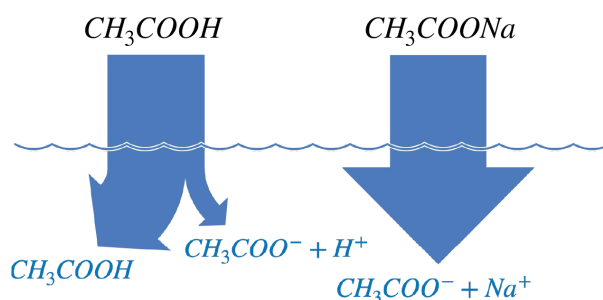
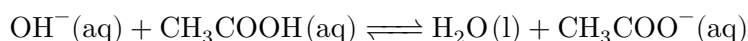


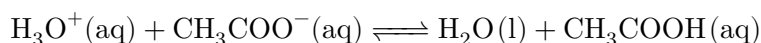
FIGURE 18.2 – Solution tampon acide acétique / acétate de sodium

Si l'on ajoute une base forte (NaOH par exemple) à ce tampon, l'acide acétique neutralisera l'ajout de cette base :



Le pH variera donc peu, pour autant que la quantité de base ajoutée ne soit pas supérieure à la quantité d'acide présent.

De la même manière, si l'on ajoute un acide fort à ce tampon, l'anion acétate neutralisera l'ajout de cet acide :



Le pH variera donc peu, pour autant que la quantité d'acide ajoutée ne soit pas supérieure à la quantité de base présente.

Exercice 18.21

Parmi les solutions suivantes, laquelle est une solution tampon ? Justifiez.

- HNO_2 0.100 M et HCl 0.100 M
- HNO_2 0.100 M et NaNO_2 0.100 M
- HNO_2 0.100 M et NaCl 0.100 M
- HNO_3 0.100 M et NaNO_3 0.100 M

18.5 Le pH des solutions tampons

Le pH d'une solution tampon peut être calculé de deux manières :

1. **Par la méthode de l'équilibre** (tableau de variation). Cette méthode est similaire à celle utilisée pour les acides et bases faibles, en tenant compte des concentrations initiales de l'acide faible et de sa base conjuguée.
2. Par l'**équation de Henderson-Hasselbalch** :

$$pH = pK_a + \log \frac{|A^-|}{|HA|}$$

Où $|A^-|$ est la concentration de la base conjuguée et $|HA|$ est la concentration de l'acide faible.

Cette équation est applicable lorsque l'approximation de x est valide et que les concentrations des constituants du tampon sont au moins 100 fois supérieures à la valeur de K_a .

Pour un tampon formé d'une base faible et de son acide conjugué, le pK_a peut être déduit du pK_b par la relation :

$$pK_a + pK_b = 14 \quad \text{avec } pK_b = -\log K_b$$

Exercice 18.22

Calculez le pH d'une solution tampon constituée d'une solution de HF 0.15 M et de NaF 0.15 M.

Exercice 18.23

Calculez le pH d'une solution tampon constituée d'une solution de NH_3 0.12 M et de NH_4Cl 0.18 M.

Exercice 18.24

Un tampon contient un acide faible HA (dont le pK_a est de 4.82) et sa base conjuguée A^- . Le pH du tampon est de 4.25. Parmi les énoncés suivants concernant les concentrations relatives de l'acide et de la base conjuguée dans la solution tampon, lequel est vrai ?

- a. $[HA] > [A^-]$
- b. $[HA] = [A^-]$
- c. $[HA] < [A^-]$

Exercice 18.25

Calculez le pH d'une solution résultant du mélange de 60.0 mL de $HCOOH$ 0.250 M et de 15 mL de $HCOONa$ 0.500 M.

Exercice 18.26

Calculez le pH d'une solution tampon constituée d'une solution de HCN 0.250 M et de KCN 0.170 M. Utilisez la méthode basée sur l'équilibre et la méthode basée sur l'équation de Henderson-Hasselbalch.

Exercice 18.27

- a. Calculez le pH d'une solution HNO_2 0.5 mol/L et KNO_2 0.1 mol/L.
- b. Calculez le pH si l'on ajoute 0.3 g de NaOH dans 20 mL de solution tampon.

18.6 Calculer le pH (résumé)

Arbre de décision pour identifier la nature d'une solution chimique (acide/base, fort/faible, mélange) et appliquer la bonne méthode pour calculer son pH.

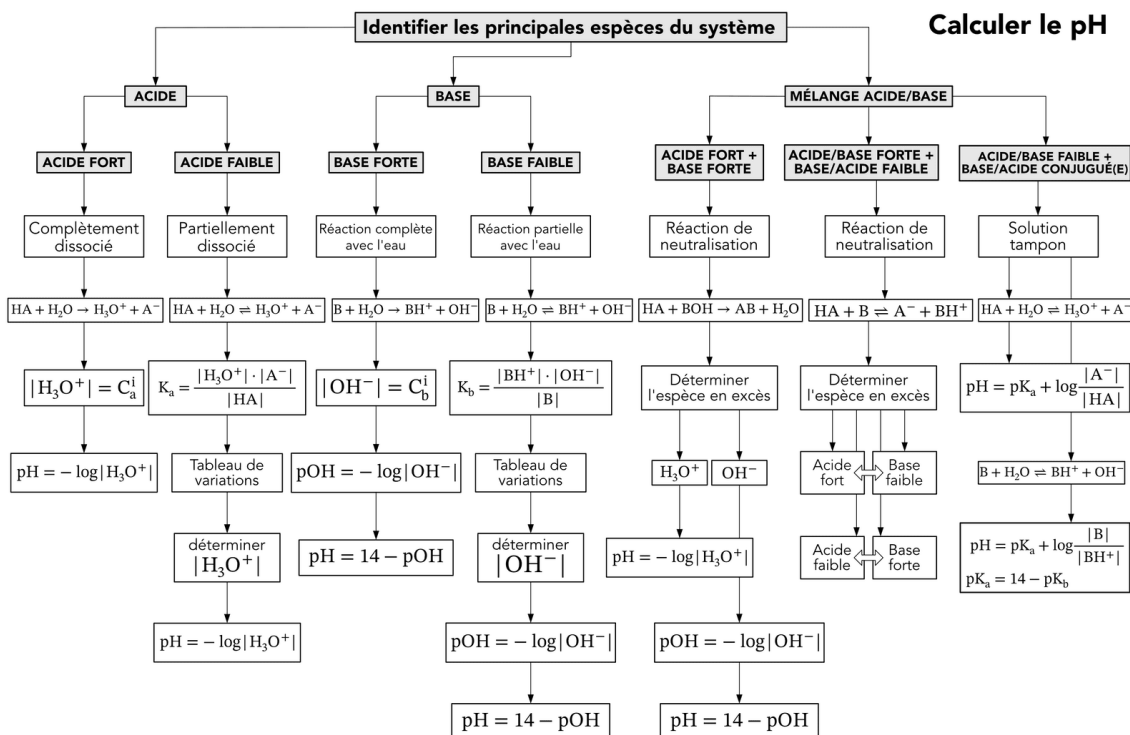


FIGURE 18.3 – Guide méthodologique pour la détermination du pH

18.7 Titrages et courbes de pH

Un titrage acide-base est une technique de dosage basée sur une réaction de neutralisation entre une solution de concentration connue et une solution de concentration inconnue. Le point d'équivalence, repéré par un indicateur coloré, est atteint lorsque les réactifs sont présents dans les proportions stœchiométriques.

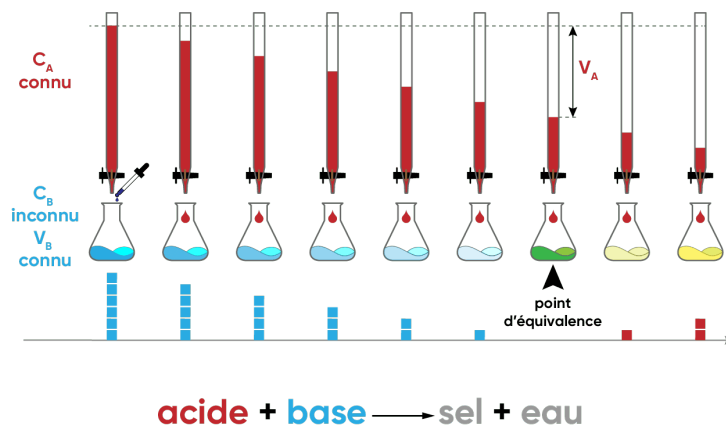


FIGURE 18.4 – Titrage acide-base et courbe de titrage

18.7.1 Titrage d'un acide fort par une base forte

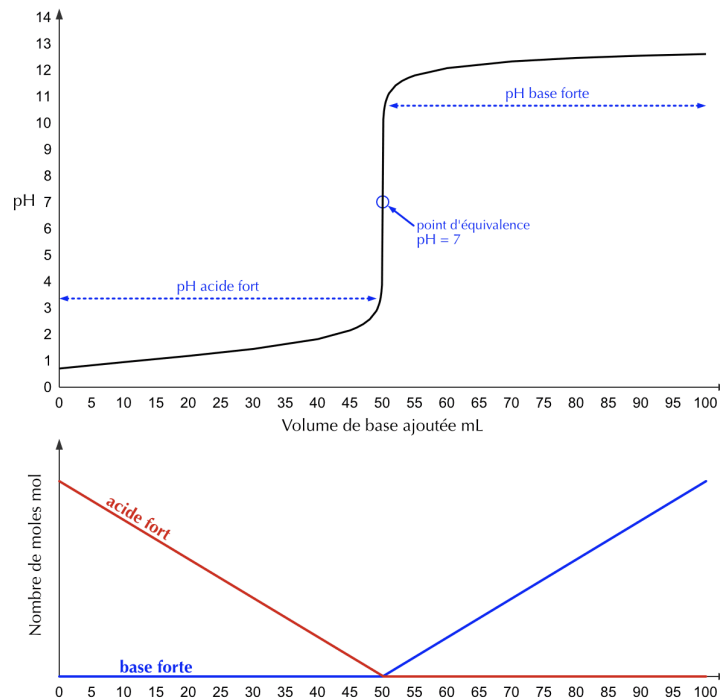
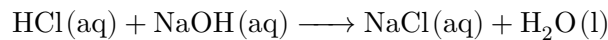


FIGURE 18.5 – Neutralisation d'un acide fort par une base forte

Avant l'ajout de base

Seul l'acide fort est présent dans le bécher. Le calcul du pH sera :

$$pH = -\log C_a$$

Avant le point équivalent

Le pH est fixé par l'acide fort, dont la concentration exacte doit être recalculée en tenant compte de la dilution.

$$pH = -\log C_a^* \quad C_a^* = \frac{n_a^*}{V_{tot}} \quad \text{avec } n_a^* = n_a - n_b = C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b$$

Au point équivalent

Tous les ions H^+ ont été neutralisés par les ions OH^- d'où un pH égal à 7 (Na^+ et Cl^- sont inertes).

Après le point équivalent

Le pH est fixé par la base forte, dont la concentration exacte doit être recalculée en tenant compte de la dilution :

$$pH = 14 + \log C_b^* \quad C_b^* = \frac{n_b^*}{V_{tot}} \quad \text{avec } n_b^* = n_b - n_a = C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a$$

Exercice 18.28

On titre 20.0 mL d'acide chlorhydrique (HCl) 0.10 M par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0.10 M.

1. Quel volume de NaOH faut-il ajouter pour atteindre le point d'équivalence ?
2. Calculez le pH initial (avant tout ajout de base).
3. Calculez le pH après ajout de 10.0 mL de NaOH.
4. Quel est le pH au point d'équivalence ? Justifiez.
5. Calculez le pH après ajout de 30.0 mL de NaOH.

18.7.2 Titrage d'une base forte par un acide fort

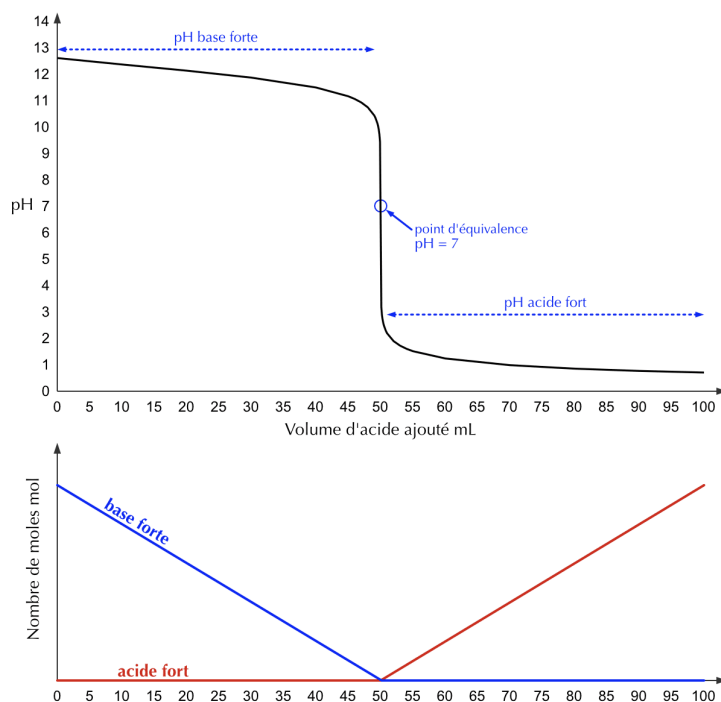
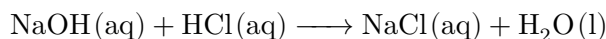


FIGURE 18.6 – Neutralisation d'une base forte par un acide fort

Avant l'ajout d'acide

Seule la base forte est présente dans le bécher. Le calcul du pH sera :

$$pH = 14 + \log C_b$$

Avant le point équivalent

Le pH est fixé par la base forte, dont la concentration exacte doit être recalculée en tenant compte de la dilution.

$$pH = 14 + \log C_b^* \quad C_b^* = \frac{n_b^*}{V_{tot}} \quad \text{avec } n_b^* = n_b - n_a = C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a$$

Au point équivalent

Tous les ions OH^- ont été neutralisés par les ions H^+ d'où un pH égal à 7 (Na^+ et Cl^- sont inertes).

Après le point équivalent,

Le pH est fixé par l'acide fort, dont la concentration exacte doit être recalculée en tenant compte de la dilution :

$$pH = -\log C_a^* \quad C_a^* = \frac{n_a^*}{V_{tot}} \quad \text{avec } n_a^* = n_a - n_b = C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b$$

18.7.3 Titrage d'un acide faible par une base forte

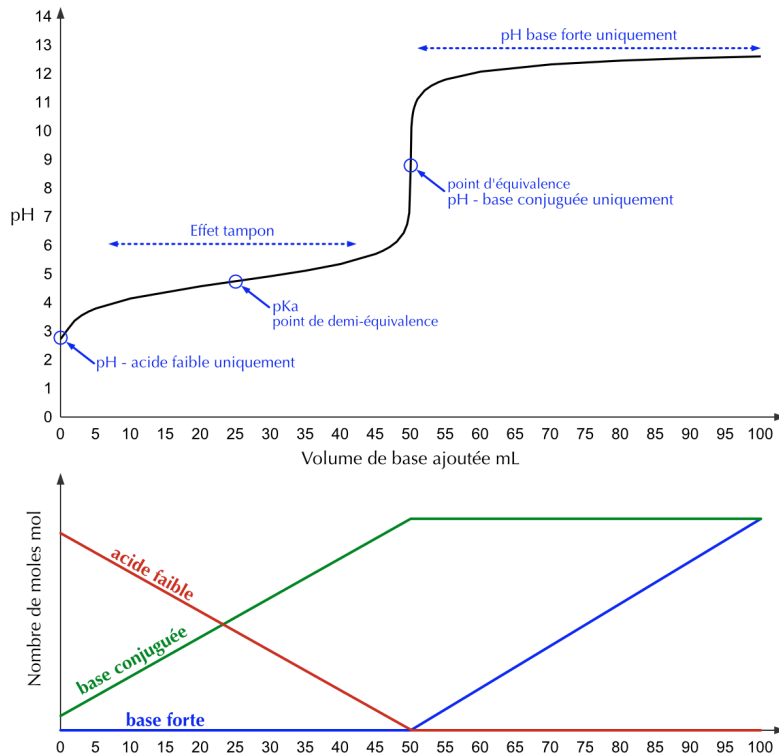
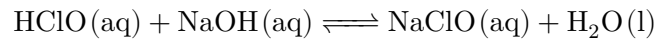


FIGURE 18.7 – Neutralisation d'un acide faible par une base forte

Avant ajout de base Seul l'acide faible est présent dans le bécher. Le calcul du pH sera :

$$pH = -\log |\text{H}_3\text{O}^+|$$

La concentration en hydronium se calcule à l'aide d'un tableau d'équilibre (ou tableau de variation, voir pH des acides faibles).

Avant le point équivalent

L'acide et sa base conjuguée étant tous deux présents, il s'agit d'une **solution tampon**. Le calcul du pH sera :

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA^*]} \text{ ou simplement } pH = pKa + \log \frac{n_b}{n_a^*}$$

Le volume contenant la base et l'acide est le même. Le nombre de moles d'acide faible restant et de base conjuguée créée devra être calculé :

$$n_b = C_b \cdot V_b \quad n_a^* = n_a - n_b = C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b$$

Le moment où la quantité de base conjuguée créée est exactement équivalente à la quantité d'acide faible restant. On atteint le **point de demi-équivalence**. On aura alors **pH = pKa**.

Au point équivalent

Au point d'équivalence, tout l'acide faible est converti en sa base conjuguée. La base conjuguée va influencer le pH qui sera donc un peu basique. Le calcul du pH sera :

$$pH = 14 + \log |\text{OH}^-|$$

La concentration en OH^- se calcule à l'aide d'un tableau de variation (voir pH des bases faibles) en prenant comme concentration initiale en base faible, la concentration initiale en acide faible.

Après le point équivalent

Le pH est fixé par la base forte (la contribution de la base conjuguée est négligeable face à la base forte), dont la concentration exacte doit être recalculée en tenant compte de la dilution :

$$pH = 14 + \log C_b^*$$

$$C_b^* = \frac{n_b^*}{V_{total}} \quad n_b^* = n_b - n_a = C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a$$

Exercice 18.29

On titre un acide faible HA de constante $pK_a = 4.8$ par une base forte.

1. Au point de demi-équivalence, que vaut le pH ? Justifiez.
2. À un moment du titrage (avant l'équivalence), il reste $n_a^* = 3.0 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide faible et il s'est formé $n_b = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mol de base conjuguée. Calculez le pH (relation de Henderson-Hasselbalch).
3. Le pH au point d'équivalence sera-t-il acide, neutre ou basique ? Justifiez.

18.7.4 Titrage d'une base faible par un acide fort

La courbe observée lorsque l'on ajoute dans une base faible, petit à petit, un acide fort afin d'en effectuer la courbe de pH découle du même raisonnement que celle de la neutralisation d'un acide faible par une base forte que l'on vient de décrire.

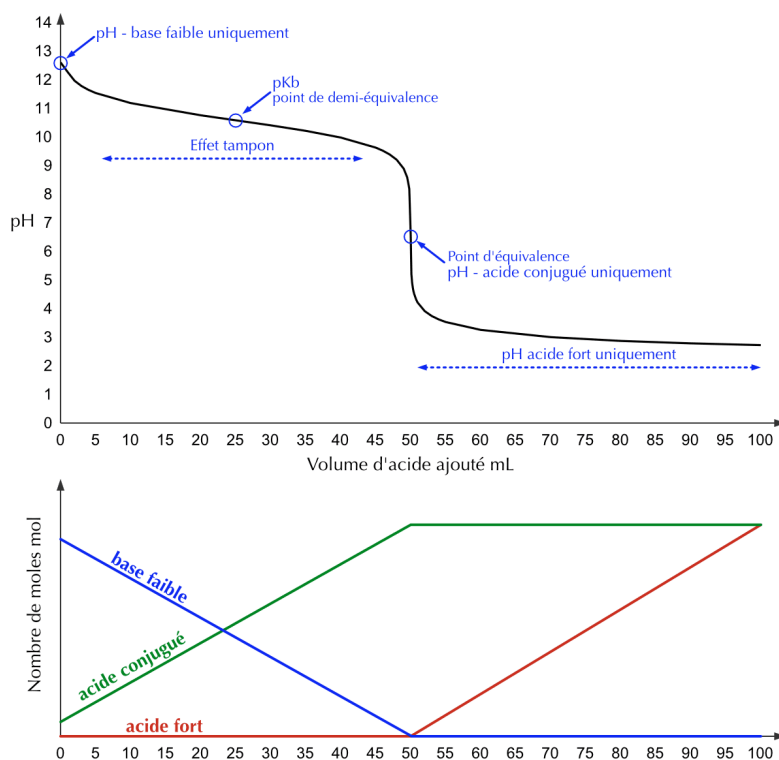
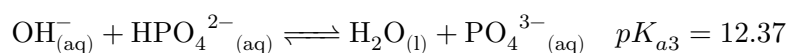
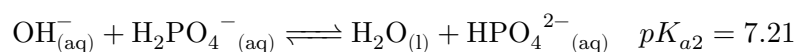
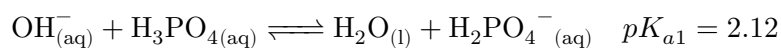


FIGURE 18.8 – Neutralisation d'une base faible par un acide fort

18.7.5 Titrage d'une polyacide faible par une base forte

Le titrage d'un polyacide faible par une base forte révèle **plusieurs sauts de pH**, chacun correspondant à un point d'équivalence distinct pour la neutralisation successive de chaque proton. Pour l'acide phosphorique (H_3PO_4), trois points d'équivalence théoriques sont attendus, correspondant aux trois déprotonations successives.



La visibilité de ces points dépend de la distinction suffisante entre les valeurs de K_a .

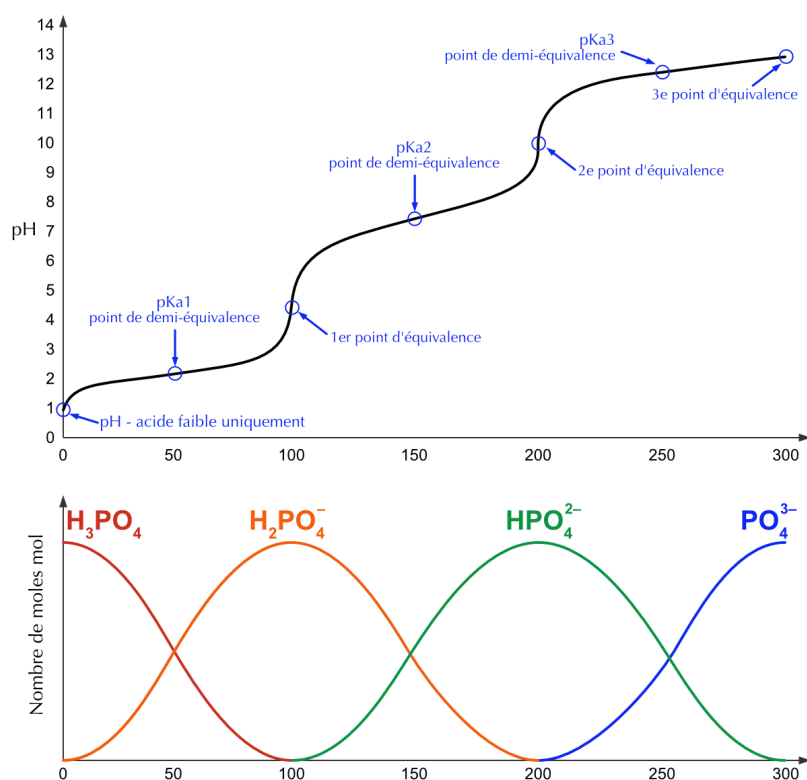


FIGURE 18.9

18.7.6 Méthode des tangentes

La méthode des tangentes est une technique graphique pour déterminer le **point d'équivalence** d'un titrage, qui correspond au point d'inflexion de la courbe de pH.

1. **Tracez deux tangentes** : De chaque côté du saut de pH, tracez une droite tangente à la courbe. Ces deux tangentes doivent être **parallèles** l'une à l'autre.
2. **Tracez la médiatrice** : Dessinez une troisième droite qui est perpendiculaire aux deux tangentes et qui les relie.
3. **Localisez le point d'équivalence** : Trouvez le milieu du segment de cette droite perpendiculaire. Ensuite, tracez une quatrième droite passant par ce milieu et parallèle aux deux tangentes initiales. Le point où cette dernière droite croise la courbe de titrage est le **point d'équivalence**.

À partir de ce point, vous pouvez déterminer le **volume équivalent** (V_e) en le projetant sur l'axe des abscisses et le **pH à l'équivalence** (pH_e) en le projetant sur l'axe des ordonnées.

Exercice 18.30

On titre 25.0 mL d'un acide en lui ajoutant progressivement de la soude NaOH 0.10 M. La courbe de pH obtenue présente un unique saut de pH pour un volume de base ajouté de 25.0 mL, et le pH au point d'équivalence vaut 7.

1. Combien de points d'équivalence observe-t-on ? S'agit-il d'un monoacide ou d'un polyacide ?
2. L'acide titré est-il un acide fort ou un acide faible ? Justifiez à l'aide du pH à l'équivalence.
3. Déterminez la concentration de l'acide.

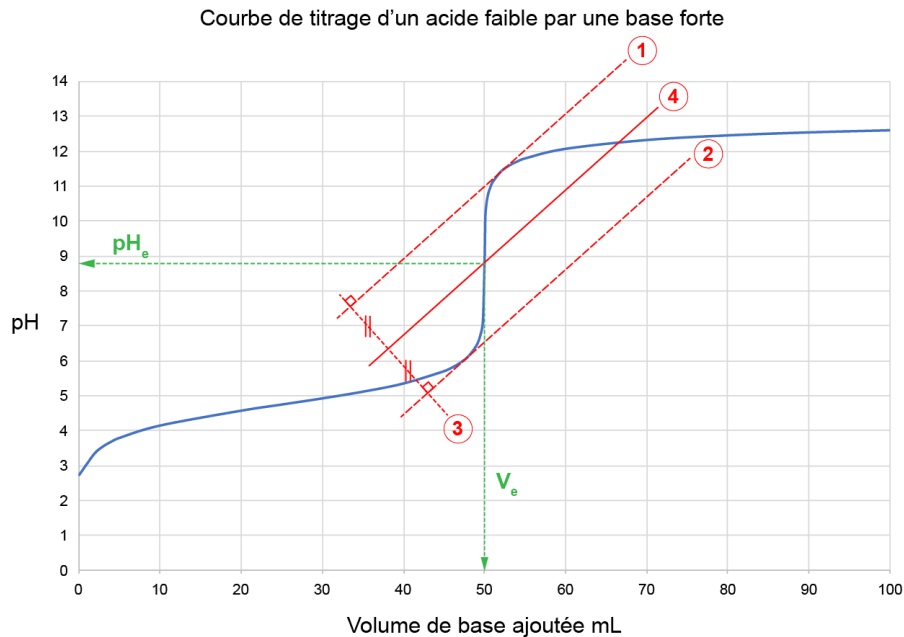


FIGURE 18.10 – Détermination graphique du point d'équivalence

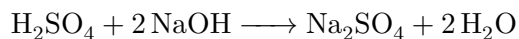
18.8 Résumé

- Le pH mesure l'acidité d'une solution : $pH = -\log [H_3O^+]$ et $[H_3O^+] = 10^{-pH}$.
- Acides forts et bases fortes : dissociation complète.
- Acide faible : dissociation partielle. On calcule $[H_3O^+]$ par un tableau de variations et K_a , avec l'approximation. De même pour une base faible avec K_b .
- Un polyacide libère ses protons un à un ; en général seule la première déprotonation contribue notablement au pH.
- Une solution tampon maintient un pH quasi constant. On calcule son pH par la relation de Henderson-Hasselbalch.
- Un titrage repose sur une neutralisation ; au point d'équivalence, les réactifs sont en proportions stœchiométriques. Le long d'une courbe de titrage, on calcule le pH selon la zone (acide ou base en excès, tampon, équivalence).
- Le point d'équivalence donne le volume équivalent V_e et permet de déterminer une concentration inconnue.

18.9 Exercices supplémentaires

Exercice 18.31

Pour déterminer la concentration d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 , on en titre 25.0 mL par de la soude NaOH 0.20 M. Le point d'équivalence est atteint après avoir ajouté 30.0 mL de soude. La réaction est :



1. Combien de moles de NaOH ont été ajoutées à l'équivalence ?
2. Combien de moles de H_2SO_4 ont réagi ?
3. Quelle est la concentration de la solution d'acide sulfurique ?

Exercice 18.32

Pour chacune des solutions suivantes, identifiez sa nature (acide fort, base forte, acide faible ou base faible) et calculez son pH.

1. HNO_3 0.010 M (acide fort).
2. KOH 0.050 M (base forte).
3. CH_3COOH 0.10 M, acide faible, $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

18.10 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 18.1

1. $pH = -\log [H_3O^+]$, la concentration étant exprimée en mol/L.
2. La solution de pH 3 est la plus acide. L'échelle étant logarithmique, une différence de 3 unités de pH correspond à un facteur $10^3 = 1000$: sa concentration en H_3O^+ est 1000 fois plus grande.
3. $pH = -\log(10^{-9}) = 9$. Comme $pH > 7$, la solution est basique.

Solution de l'exercice 18.2

a.

$$[H_3O^+] = 0.002 \text{ M} \quad pH = -\log 0.002 \cong 2.7$$

b. pH = 3 (échelle logarithmique)

Solution de l'exercice 18.3

a.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1.6} = 0.025 \text{ M} \quad [HNO_3] = [H_3O^+] \quad (\text{acide fort})$$

b.

$$[HCl] = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} \text{ M} \quad \text{dilution 5x} \Rightarrow \frac{10^{-3}}{5} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Solution de l'exercice 18.4

a.

$$\begin{aligned} [HCl] &= [H_3O^+] = 10^{-1.3} \text{ M} = 5.01 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\ n_{HCl} &= C \cdot V = 5.01 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 10^{-1} \text{ L} = 5.01 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ m_{HCl} &= n \cdot M = 5.01 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 36.45 \text{ g/mol} \cong 0.182 \text{ g} \end{aligned}$$

b. Cela revient à diluer 2 fois.

$$\begin{aligned} [HCl] &= [H_3O^+] = \frac{5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}{2} = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\ pH &= -\log [H_3O^+] = -\log 2.5 \cdot 10^{-2} \cong 1.6 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 18.5

$$\begin{aligned}
[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{initial}} &= 10^{-2.5} \cong 3.16 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\
n_{\text{H}_3\text{O}^+} &= C \cdot V = 3.16 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cong 7.91 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\
[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{final}} &= \frac{n}{V} = \frac{7.91 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{V} = 10^{-3} \text{ M} \\
V &= \frac{7.91 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{10^{-3} \text{ mol/L}} = 7.91 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 79.1 \text{ mL} \cong 79 \text{ mL}
\end{aligned}$$

Il faut ajouter $79 \text{ mL} - 25 \text{ mL} = 54 \text{ mL}$ d'eau.

Solution de l'exercice 18.6

$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(2 \cdot 10^{-3}) \cong 2.7$$

Solution de l'exercice 18.7

a.

$$\begin{aligned}
[\text{OH}^-] &= [\text{KOH}] = 0.001 \text{ M (base forte)} \\
pH = 14 - pOH &= 14 - (-\log 0.001) & \text{ou} & \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 10^{-11} \\
&= 11 & & \quad pH = -\log 10^{-11} = 11
\end{aligned}$$

Solution de l'exercice 18.8

$$\begin{aligned}
[\text{OH}^-] &= \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \\
[\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-9.3} & & \quad = \frac{10^{-14}}{10^{-9.3}} = 10^{-4.7} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\
[\text{NaOH}] &= [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M (base forte)}
\end{aligned}$$

Solution de l'exercice 18.9

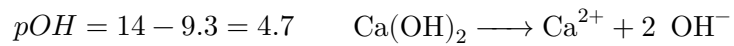
$$\begin{aligned}
[\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-12} \text{ M} & \text{et} & \quad [\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M} \\
n_{\text{OH}^-} &= C \cdot V = 10^{-2} \text{ M} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}
\end{aligned}$$

Après dilution :

$$\begin{aligned}
[\text{OH}^-] &= \frac{n}{V} = \frac{2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{270 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \cong 7.41 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\
pH &= 14 + \log([\text{OH}^-]) = 14 + \log(7.41 \cdot 10^{-5}) \cong 9.87
\end{aligned}$$

Solution de l'exercice 18.10

$$pH = 14 + \log(|OH^-|) = 14 + \log(2 \cdot 10^{-3}) \cong 11.3$$

Solution de l'exercice 18.11

$$|OH^-| = 10^{-4.7} = 2 \cdot 10^{-5} M \Rightarrow |Ca(OH)_2| = \frac{1}{2} \cdot |OH^-| = 10^{-5} M$$

Solution de l'exercice 18.12

a.

$$pH = -\log 0.025 \cong 1.6$$

b.

$$|OH^-| = 2 \cdot |Ca(OH)_2| = 0.006 \Rightarrow pH = 14 + \log(0.006) = 11.78$$

c.

$$2 \text{ g/L} = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$pH = 14 + \log(0.05) \cong 12.7$$

d.

$$n_{HNO_3} = \frac{0.315 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{63 \text{ g/mol}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

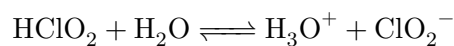
$$|HNO_3| = \frac{n}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-4} M$$

$$pH = -\log |H_3O^+| = -\log 5 \cdot 10^{-4} \cong 3.301$$

Solution de l'exercice 18.13

a. $|HCl| = 10^{-4} M$

b. $|H_3O^+| = 10^{-12} M$ et $|KOH| = |OH^-| = 10^{-2} M$

Solution de l'exercice 18.14

$HClO_2$	H_3O^+	ClO_2^-
$C_i = 0.100 M$	$C_i = 0 M$	$C_i = 0 M$
$\Delta C = -x M$	$\Delta C = +x M$	$\Delta C = +x M$
$C_f = 0.100 - x M$	$C_f = x M$	$C_f = x M$

$$K_a = \frac{|H_3O^+| \cdot |ClO_2^-|}{|HClO_2|} = \frac{x \cdot x}{0.100 - x} = \frac{x^2}{0.100 - x}$$

On approxime en négligeant le x :

$$K_a = \frac{x^2}{0.100 - x} = \frac{x^2}{0.100} \quad \Rightarrow 1.1 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{0.100}$$

$$x = \sqrt{1.1 \cdot 10^{-2} \cdot 0.100} = 3.32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

L'approximation n'est pas valide : $\frac{0.033}{0.100} \cdot 100\% = 33\% > 5\%$

Sans appliquer d'approximation :

$$K_a = \frac{x^2}{0.100 - x} \quad \Rightarrow 1.1 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{0.100 - x}$$

$$1.1 \cdot 10^{-2} \cdot (0.100 - x) = x^2$$

$$0.0011 - 0.011 \cdot x = x^2$$

$$x^2 + 0.011 \cdot x - 0.0011 = 0$$

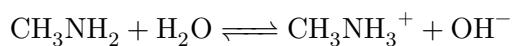
Après résolution :

$$x = 0.028 \text{ M} \quad x = -0.039 \text{ M} \text{ non valable}$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = x = 0.028 \text{ M} \quad pH = -\log |\text{H}_3\text{O}^+|$$

$$= -\log 0.028 \cong 1.55$$

Solution de l'exercice 18.15



CH_3NH_2	CH_3NH_3^+	OH^-
$C_i = 0.33 \text{ M}$	$C_i = 0 \text{ M}$	$C_i = 0 \text{ M}$
$\Delta C = -x \text{ M}$	$\Delta C = +x \text{ M}$	$\Delta C = +x \text{ M}$
$C_f = 0.33 - x \text{ M}$	$C_f = x \text{ M}$	$C_f = x \text{ M}$

$$K_b = \frac{|\text{CH}_3\text{NH}_3^+| \cdot |\text{OH}^-|}{|\text{CH}_3\text{NH}_2|} = \frac{x \cdot x}{0.33 - x}$$

On approxime en négligeant le x :

$$K_b = \frac{x \cdot x}{0.33 - x} = \frac{x^2}{0.33} = 4.4 \cdot 10^{-4} \quad \Rightarrow x = \sqrt{4.4 \cdot 10^{-4} \cdot 0.33}$$

$$= 0.012 \text{ M}$$

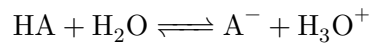
L'approximation est valide : $\frac{0.012}{0.33} \cdot 100\% \cong 3.65\% < 5\%$

$$|\text{OH}^-| = x = 0.012 \text{ M} \quad pOH = -\log |\text{OH}^-| = -\log 0.012 = 1.92$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1.92 = 12.08$$

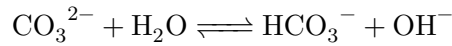
Solution de l'exercice 18.16

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.5} \cong 5.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



HA	A ⁻	ClO ₂ ⁻
$C_i = 0.100 \text{ M}$	$C_i = 0 \text{ M}$	$C_i = 0 \text{ M}$
$\Delta C = -5.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$\Delta C = +5.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$\Delta C = +5.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
$C_f \approx 0.100 \text{ M}$	$C_f = 5.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$C_f = 5.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{5.6 \cdot 10^{-5} \cdot 5.6 \cdot 10^{-5}}{0.100} \cong 3.1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$		

Solution de l'exercice 18.17



CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	OH ⁻
$C_i = 0.125 \text{ M}$	$C_i = 0 \text{ M}$	$C_i = 0 \text{ M}$
$\Delta C = -x \text{ M}$	$\Delta C = +x \text{ M}$	$\Delta C = +x \text{ M}$
$C_f = 0.125 - x \text{ M}$	$C_f = x \text{ M}$	$C_f = x \text{ M}$
$K_b = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{x \cdot x}{0.125 - x}$		

On approxime en négligeant le x :

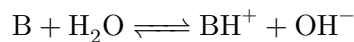
$$K_b = \frac{x \cdot x}{0.125 - x} \approx \frac{x^2}{0.125} = 1.8 \cdot 10^{-4} \quad \Rightarrow \quad x = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-4} \cdot 0.125} = 0.0047 \text{ M}$$

L'approximation est valide : $\frac{0.0047}{0.125} \cdot 100\% \cong 3.83\% < 5\%$

$$[\text{OH}^-] = x = 0.0047 \text{ M} \quad \begin{aligned} pOH &= -\log [\text{OH}^-] = -\log 0.0047 = 2.32 \\ pH &= 14 - pOH = 14 - 2.32 = 11.68 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 18.18

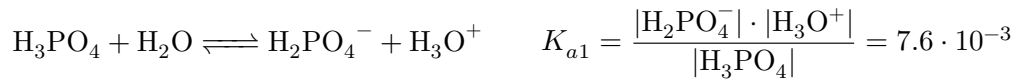
$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 10^{-pOH} && \text{avec} \\ &= 10^{-2.77} && pOH = 14 - pH \\ &= 0.0017 \text{ M} && = 14 - 11.23 = 2.77 \end{aligned}$$



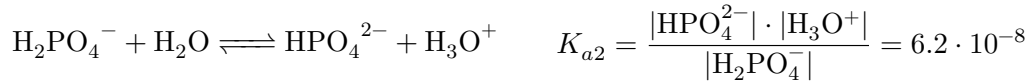
B	BH ⁺	OH ⁻
$C_i = 0.135 \text{ M}$	$C_i = 0 \text{ M}$	$C_i = 0 \text{ M}$
$\Delta C = -x \text{ M}$	$\Delta C = +x \text{ M}$	$\Delta C = +x \text{ M}$
$C_f \approx 0.135 \text{ M}$	$C_f = 0.0017 \text{ M}$	$C_f = 0.0017 \text{ M}$
$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{0.0017 \cdot 0.0017}{0.135} = 2.14 \cdot 10^{-5}$		

Solution de l'exercice 18.19

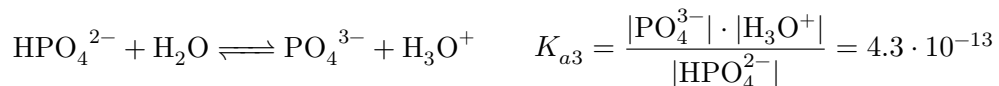
1.



2.

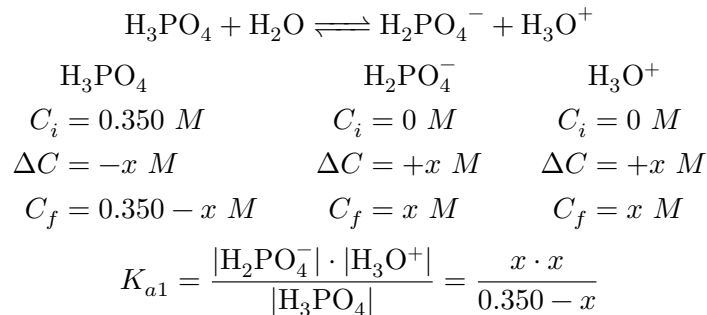


3.



Solution de l'exercice 18.20

a.



On approxime en négligeant le x :

$$K_{a1} = \frac{x \cdot x}{0.350 - x} = \frac{x^2}{0.350} = 7.5 \cdot 10^{-3} \quad \Rightarrow x = \sqrt{7.5 \cdot 10^{-3} \cdot 0.350} = 0.051 \text{ M}$$

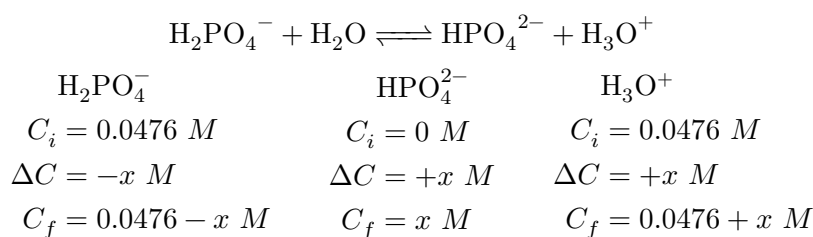
L'approximation n'est pas valide : $\frac{0.051}{0.350} \cdot 100\% \cong 14.57\% > 5\%$

Sans appliquer d'approximation :

$$\begin{aligned} K_{a1} &= \frac{x^2}{0.350 - x} \\ \Rightarrow 7.5 \cdot 10^{-3} &= \frac{x^2}{0.350 - x} \\ 7.5 \cdot 10^{-3} \cdot (0.350 - x) &= x^2 \\ 2.625 \cdot 10^{-3} - 7.5 \cdot 10^{-3} \cdot x &= x^2 \\ x^2 + 7.5 \cdot 10^{-3} \cdot x - 2.625 \cdot 10^{-3} &= 0 \end{aligned}$$

Après résolution :

$$x = 0.0476 \text{ M} \quad x = \cancel{0.055} \text{ M} \quad \text{non valable}$$



$$K_{a2} = \frac{|\text{HPO}_4^{2-}| \cdot |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_2\text{PO}_4^-|} = \frac{x \cdot (0.0476 + x)}{0.0476 - x}$$

On approxime en négligeant le x :

$$K_{a2} = \frac{x \cdot (0.0476 + x)}{0.0476 - x} = \frac{x \cdot 0.0476}{0.0476} \Rightarrow 6.2 \cdot 10^{-8} = \frac{x \cdot 0.0476}{0.0476}$$

$$x = 6.2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

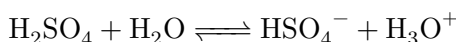
L'approximation est valide : $\frac{6.2 \cdot 10^{-8}}{0.0476} \cdot 100\% \approx 0\% < 5\%$

$$|\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{total}} = 0.0476 \text{ M} + \cancel{6.2 \cdot 10^{-8}} \quad (\text{négligeable})$$

$$= 0.0476 \text{ M}$$

$$pH = -\log |\text{H}_3\text{O}^+| = -\log 0.0476 = 1.32$$

b.



Première protonation, acide fort, $|\text{H}_3\text{O}^+| = 0.125 \text{ M}$.

Seconde protonation, acide faible.

$$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$$

HSO_4^-	SO_4^{2-}	H_3O^+
$C_i = 0.125 \text{ M}$	$C_i = 0 \text{ M}$	$C_i = 0.125 \text{ M}$
$\Delta C = -x \text{ M}$	$\Delta C = +x \text{ M}$	$\Delta C = +x \text{ M}$
$C_f = 0.125 - x \text{ M}$	$C_f = x \text{ M}$	$C_f = 0.125 + x \text{ M}$

$$K_{a2} = \frac{|\text{SO}_4^{2-}| \cdot |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{HSO}_4^-|} = \frac{x \cdot (0.125 + x)}{0.125 - x} = 1.2 \cdot 10^{-2}$$

Après résolution :

$$x = 0.0102 \text{ M} \quad x = \cancel{0.147} \text{ M} \quad \text{non valable}$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{total}} = 0.125 \text{ M} + 0.0102 \text{ M}$$

$$= 0.1352 \text{ M}$$

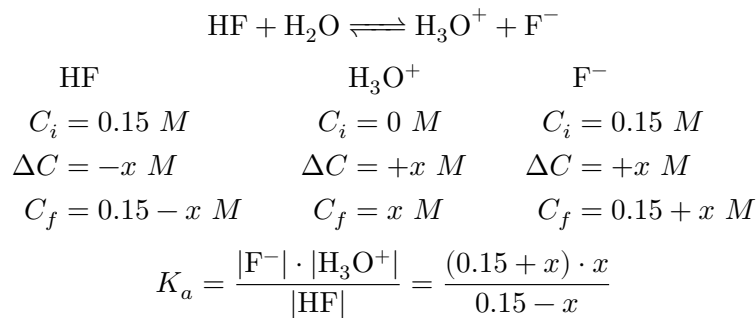
$$pH = -\log |\text{H}_3\text{O}^+| = -\log 0.1352 = 0.869$$

Solution de l'exercice 18.21

- HNO_2 0.100 M et HCl 0.100 M
 Cl^- n'est pas la base conjuguée de HNO_2 et est une base inerte.
- HNO_2 0.100 M et NaNO_2 0.100 M
 Solution tampon. Cette solution contient des quantités significatives d'un acide faible et de sa base conjuguée.
- HNO_2 0.100 M et NaCl 0.100 M
 Cl^- n'est pas la base conjuguée de HNO_2 et est une base inerte.
- HNO_3 0.100 M et NaNO_3 0.100 M
 HNO_3 est un acide fort.

Solution de l'exercice 18.22

Méthode basée sur l'équilibre :



On approxime en négligeant le x :

$$K_a = \frac{(0.15 + \cancel{x}) \cdot x}{0.15 - \cancel{x}} = \frac{0.15 \cdot x}{0.15} = 6.8 \cdot 10^{-4}$$

$$x = 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

L'approximation est valide : $\frac{6.8 \cdot 10^{-4}}{0.15} \cdot 100\% \cong 0.45\% < 5\%$

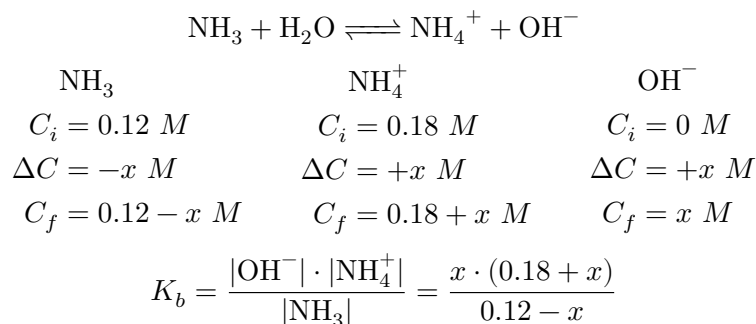
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \begin{aligned} pH &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log 6.8 \cdot 10^{-4} \cong 3.17 \end{aligned}$$

Méthode basée sur l'équation de Henderson-Hasselbalch :

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \begin{aligned} \text{HA} &\Rightarrow \text{HF} \\ \text{A}^- &\Rightarrow \text{F}^- \\ K_a &= 6.8 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \quad \begin{aligned} pH &= pK_a + \log \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \\ &= -\log 6.8 \cdot 10^{-4} + \log \frac{0.15}{0.15} = 3.17 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 18.23

Méthode basée sur l'équilibre :



On approxime en négligeant le x :

$$K_b = \frac{x \cdot (0.18 + \cancel{x})}{0.12 - \cancel{x}} = \frac{x \cdot 0.18}{0.12} = 1.66 \cdot 10^{-5}$$

$$x = 1.66 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0.12}{0.18} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

L'approximation est valide : $\frac{1.1 \cdot 10^{-5}}{0.12} \cdot 100\% \cong 0.01\% < 5\%$

$$|\text{OH}^-| = x = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \begin{aligned} pOH &= -\log |\text{OH}^-| = -\log 1.1 \cdot 10^{-5} = 4.96 \\ pH &= 14 - pOH = 14 - 4.96 = 9.04 \end{aligned}$$

Méthode basée sur l'équation de Henderson-Hasselbalch :

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log \frac{|\text{A}^-|}{|\text{HA}|} & \begin{aligned} \text{HA} &\Rightarrow \text{NH}_4^+ \\ \text{A}^- &\Rightarrow \text{NH}_3 \end{aligned} & pH &= pK_a + \log \frac{|\text{NH}_3|}{|\text{NH}_4^+|} \\ pK_b &= -\log(K_b) = 4.78 & & = 9.22 + \log \frac{0.12}{0.18} = 9.04 \\ pK_a &= 14 - 4.78 = 9.22 & & \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 18.24

Quand l'acide et sa base conjuguée sont présents en mêmes quantités, $pH = pK_a$. Ici, le pH est plus acide ($4.25 < 4.82$) ce qui signifie que $|\text{HA}| > |\text{A}^-|$.

Solution de l'exercice 18.25

$$\begin{aligned} |\text{HCOOH}| &= \frac{0.06 \text{ L} \cdot 0.250 \text{ mol/L}}{0.075 \text{ L}} = 0.200 \text{ mol/L} \\ |\text{HCOO}^-| &= \frac{0.015 \text{ L} \cdot 0.500 \text{ mol/L}}{0.075 \text{ L}} = 0.100 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Méthode basée sur l'équilibre :

$$\begin{array}{ccc} \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^- \\ \text{HCOOH} & & \text{H}_3\text{O}^+ & & \text{HCOO}^- \\ C_i = 0.200 \text{ M} & & C_i = 0 \text{ M} & & C_i = 0.100 \text{ M} \\ \Delta C = -x \text{ M} & & \Delta C = +x \text{ M} & & \Delta C = +x \text{ M} \\ C_f = 0.200 - x \text{ M} & & C_f = x \text{ M} & & C_f = 0.100 + x \text{ M} \\ K_a = \frac{|\text{HCOO}^-| \cdot |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{HCOOH}|} & = & \frac{x \cdot (0.100 + x)}{0.200 - x} \end{array}$$

On approxime en négligeant le x :

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{x \cdot (0.100 + x)}{0.200 - x} = \frac{0.100 \cdot x}{0.200} = 1.8 \cdot 10^{-4} \\ x &= 1.8 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0.200}{0.100} = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

L'approximation est valide : $\frac{3.6 \cdot 10^{-4}}{0.200} \cdot 100\% \cong 0.18\% < 5\%$

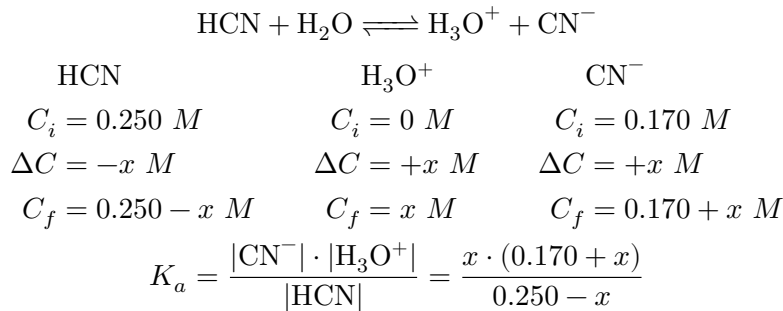
$$|\text{H}_3\text{O}^+| = x = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \begin{aligned} pH &= -\log |\text{H}_3\text{O}^+| \\ &= -\log 3.6 \cdot 10^{-4} \cong 3.44 \end{aligned}$$

Méthode basée sur l'équation de Henderson-Hasselbalch :

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log \frac{|\text{A}^-|}{|\text{HA}|} & \begin{aligned} \text{HA} &\Rightarrow \text{HCOOH} \\ \text{A}^- &\Rightarrow \text{HCOO}^- \end{aligned} & pH &= pK_a + \log \frac{|\text{HCOO}^-|}{|\text{HCOOH}|} \\ & & K_a &= 1.8 \cdot 10^{-4} & & = -\log 1.8 \cdot 10^{-4} + \log \frac{0.100}{0.200} = 3.44 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 18.26

Méthode basée sur l'équilibre :



On approxime en négligeant le x :

$$K_a = \frac{x \cdot (0.170 + \cancel{x})}{0.250 - \cancel{x}} = \frac{0.170 \cdot x}{0.250} = 6.0 \cdot 10^{-10}$$

$$x = 6.0 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0.250}{0.170} = 8.8 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

L'approximation est valide : $\frac{8.8 \cdot 10^{-10}}{0.250} \cdot 100\% \cong 3.52 \cdot 10^{-7}\% < 5\%$

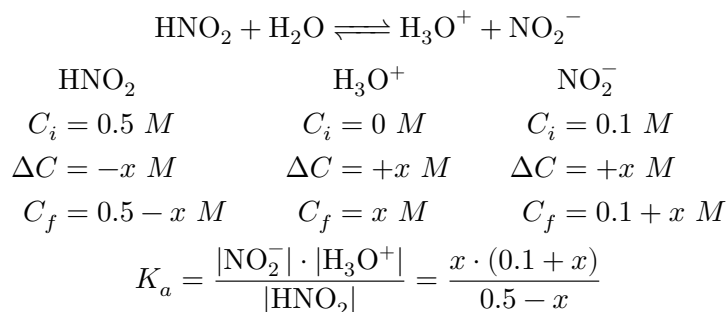
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 7.1 \cdot 10^{-10} \text{ M} \quad \begin{aligned} pH &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log 8.8 \cdot 10^{-10} \cong 9.056 \end{aligned}$$

Méthode basée sur l'équation de Henderson-Hasselbalch :

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \begin{aligned} \text{HA} &\Rightarrow \text{HCN} \\ \text{A}^- &\Rightarrow \text{CN}^- \\ K_a &= 6.0 \cdot 10^{-10} \end{aligned} \quad \begin{aligned} pH &= pK_a + \log \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \\ &= -\log 6.0 \cdot 10^{-10} + \log \frac{0.17}{0.25} = 9.054 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 18.27

a. Méthode basée sur l'équilibre :



On approxime en négligeant le x :

$$K_a = \frac{x \cdot (0.1 + \cancel{x})}{0.5 - \cancel{x}} = \frac{0.1 \cdot x}{0.5} = 4.6 \cdot 10^{-4}$$

$$x = 4.6 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0.5}{0.1} = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

L'approximation est valide : $\frac{2.3 \cdot 10^{-3}}{0.5} \cdot 100\% \cong 0.46\% < 5\%$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \begin{aligned} pH &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log 2.3 \cdot 10^{-3} \cong 2.6 \end{aligned}$$

Méthode basée sur l'équation de Henderson-Hasselbalch :

$$\begin{array}{lll}
 pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} & \begin{array}{l} HA \Rightarrow HNO_2 \\ A^- \Rightarrow NO_2^- \\ K_a = 4.6 \cdot 10^{-4} \end{array} & \begin{array}{l} pH = pK_a + \log \frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]} \\ = -\log 4.6 \cdot 10^{-4} + \log \frac{0.1}{0.5} = 2.6 \end{array}
 \end{array}$$

b.

$$\begin{aligned}
 M_{NaOH} &= 40.008 \text{ g/mol} & n_{NaOH} &= \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} = \frac{0.3 \text{ g}}{40.008 \text{ g/mol}} = 0.0075 \text{ mol} \\
 & & [NaOH] &= \frac{n_{NaOH}}{V_{solution}} = \frac{0.0075 \text{ mol}}{0.020 \text{ L}} = 0.375 \text{ M} \\
 [HNO_2] &= 0.5 - 0.375 = 0.125 \text{ M} \\
 [NO_2^-] &= 0.1 + 0.375 = 0.475 \text{ M} \\
 pH &= pK_a + \log \frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]} \\
 &= -\log 4.6 \cdot 10^{-4} + \log \frac{0.475}{0.125} = 3.92
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 18.28

1. À l'équivalence, $n(NaOH) = n(HCl)$, soit $C_b V_b = C_a V_a$:

$$V_b = \frac{C_a V_a}{C_b} = \frac{0.10 \cdot 20.0}{0.10} = 20.0 \text{ mL}$$

2. Seul l'acide fort est présent : $pH = -\log C_a = -\log 0.10 = 1.0$.
 3. Avant l'équivalence : $n_a^* = C_a V_a - C_b V_b = 0.10 \cdot 0.0200 - 0.10 \cdot 0.0100 = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$;
 $V_{tot} = 30.0 \text{ mL}$.

$$C_a^* = \frac{1.0 \cdot 10^{-3}}{0.0300} = 0.033 \text{ M} \quad pH = -\log 0.033 = 1.48$$

4. $pH = 7$: tous les ions H^+ ont été neutralisés par les ions OH^- ; il ne reste que Na^+ et Cl^- , inertes.
 5. Après l'équivalence : $n_b^* = C_b V_b - C_a V_a = 0.10 \cdot 0.0300 - 0.10 \cdot 0.0200 = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$;
 $V_{tot} = 50.0 \text{ mL}$.

$$C_b^* = \frac{1.0 \cdot 10^{-3}}{0.0500} = 0.020 \text{ M} \quad pH = 14 + \log 0.020 = 12.30$$

Solution de l'exercice 18.29

1. Au point de demi-équivalence, $[A^-] = [HA]$, donc $pH = pK_a + \log 1 = pK_a = 4.8$.
 2.

$$pH = pK_a + \log \frac{n_b}{n_a^*} = 4.8 + \log \frac{1.0 \cdot 10^{-3}}{3.0 \cdot 10^{-3}} = 4.8 + \log(0.333) = 4.8 - 0.48 = 4.32$$

3. Basique : au point d'équivalence, tout l'acide faible est converti en sa base conjuguée, qui est une base faible et rend la solution basique ($pH > 7$).

Solution de l'exercice 18.30

1. Un seul saut de pH, donc un seul point d'équivalence : c'est un monoacide.
2. Le pH à l'équivalence vaut 7 (neutre) : c'est un acide fort. Pour un acide faible titré par une base forte, le pH à l'équivalence serait basique (> 7).
3. À l'équivalence, $n_a = n_b$, soit $C_a V_a = C_b V_b$:

$$C_a = \frac{C_b V_b}{V_a} = \frac{0.10 \cdot 25.0}{25.0} = 0.10 \text{ M}$$

Solution de l'exercice 18.31

1. $n(\text{NaOH}) = C_b V_b = 0.20 \cdot 0.0300 = 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
2. D'après l'équation, il faut 2 NaOH pour 1 H_2SO_4 :

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{NaOH})}{2} = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

3.

$$C_a = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_a} = \frac{3.0 \cdot 10^{-3}}{0.0250} = 0.12 \text{ M}$$

Solution de l'exercice 18.32

1. Acide fort : $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a = 0.010 \text{ M}$, donc $pH = -\log 0.010 = 2.0$.
2. Base forte : $[\text{OH}^-] = C_b = 0.050 \text{ M}$, donc $pOH = -\log 0.050 = 1.30$ et $pH = 14 - 1.30 = 12.70$.
3. Acide faible : $K_a = \frac{x^2}{0.10 - x} \approx \frac{x^2}{0.10}$, donc $x = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.10} = 1.34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (approximation valable : $1.3\% < 5\%$).

$$pH = -\log(1.34 \cdot 10^{-3}) = 2.87$$

Chapitre 19

Le produit de solubilité

- Définir le produit de solubilité (K_{ps}) d'un composé ionique.
- Écrire l'expression du produit de solubilité pour une réaction donnée.
- Calculer le produit de solubilité à partir de données de solubilité et la solubilité à partir de la valeur de K_{ps} .
- Décrire l'effet d'un ion commun sur la solubilité d'un sel peu soluble.
- Effectuer des calculs de solubilité lors de l'ajout d'un ion commun.
- Comparer le quotient de réaction Q et K_{ps} pour déterminer si une précipitation va se produire.

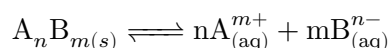
Nous avons décrit certains composés ioniques comme insolubles dans l'eau. Ces composés possèdent néanmoins une légère solubilité. Cette solubilité relativement faible implique qu'une petite portion du composé se dissout en se dissociant. La solution atteint alors très rapidement la limite de solubilité.

Une **solution saturée** qui contient un soluté non dissous est un exemple d'équilibre chimique. Ce chapitre étudie cet équilibre et décrit la dynamique de dissolution et de précipitation de ces composés.

19.1 Produit de solubilité (K_{ps})

Le **produit de solubilité** (K_{ps}) est une constante d'équilibre qui représente le produit des concentrations molaires des ions d'un composé ionique légèrement soluble, à la saturation, et à une température donnée.

Pour un sel générique de formule A_nB_m , l'équilibre de sa dissolution dans l'eau s'écrit :



L'expression de la constante de solubilité (K_{ps}) pour ce sel est alors donnée par :

$$K_{ps} = \frac{|A^{m+}|^n \cdot |B^{n-}|^m}{\cancel{A_nB_{m(s)}}} \Rightarrow K_{ps} = |A^{m+}|^n \cdot |B^{n-}|^m$$

Dans cette expression, chaque concentration ionique est élevée à la puissance de son coefficient stœchiométrique tel qu'il apparaît dans l'équation chimique équilibrée. Pour rappel, lors du calcul des constantes d'équilibre, les solides et les liquides purs ne sont pas inclus dans l'expression.

Exercice 19.1

Répondez aux questions suivantes sur le produit de solubilité.

1. Qu'est-ce que le produit de solubilité K_{ps} d'un composé ionique peu soluble ?
2. Pourquoi le solide n'apparaît-il pas dans l'expression de K_{ps} ?
3. Le produit de solubilité et la solubilité sont-ils la même grandeur ? Expliquez.

Exercice 19.2

Exprimer le produit de solubilité (K_{ps}) pour les sels peu solubles suivants :

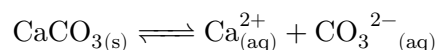
1. FePO_4
2. $\text{Cr}(\text{OH})_3$
3. MgF_2
4. Li_2CO_3

19.2 La solubilité (s)

Pour rappel, la solubilité d'un composé est la quantité maximale de soluté qui peut être dissous dans un solvant à une température donnée.

On utilisera la notation s pour représenter la solubilité molaire d'un sel peu soluble, exprimée en mol/L.

Par exemple, le carbonate de calcium (CaCO_3 , calcaire) est très peu soluble dans l'eau pure. Son équilibre de dissolution s'écrit :



Si la concentration de carbonate de calcium dissous est représentée par s , alors à l'équilibre :

$$s = |\text{CaCO}_{3(aq)}| \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} |\text{Ca}_{(aq)}^{2+}| &= s \\ |\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}| &= s \end{aligned}$$

L'expression de la constante d'équilibre devient alors :

$$K_{ps} = |\text{Ca}_{(aq)}^{2+}| \cdot |\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}| = s \cdot s = s^2$$

La littérature rapporte que la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau pure à 20°C est de 47 mg par litre d'eau. Pour convertir cette valeur en solubilité molaire (s), on utilise la masse molaire du carbonate de calcium, qui est de 100.086 g/mol.

$$s = \frac{0.047 \text{ g/L}}{100.086 \text{ g/mol}} = 4.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

On peut ainsi calculer le produit de solubilité à partir de la solubilité :

$$K_{ps} = s^2 = (4.7 \cdot 10^{-4})^2 = 2.2 \cdot 10^{-7}$$

Exercice 19.3

La solubilité (s) de l'iodate de calcium ($\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$) est de $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Quelle est la valeur du produit de solubilité (K_{ps}) ?

Exercice 19.4

Le produit de solubilité (K_{ps}) du phosphate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) est de $2.07 \cdot 10^{-33}$. Quelle est sa solubilité en mol/L ?

19.2.1 Différentes situations envisagées

	C_{cation}	C_{anion}	K_{ps}
$\text{AB} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{A}^+ + \text{B}^-$	$ \text{A}^+ = s$	$ \text{B}^- = s$	$K_{ps} = s \cdot s = s^2$
$\text{AB}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{A}^{2+} + 2 \text{B}^-$	$ \text{A}^{2+} = s$	$ \text{B}^- = 2s$	$K_{ps} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$
$\text{AB}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{A}^{3+} + 3 \text{B}^-$	$ \text{A}^{3+} = s$	$ \text{B}^- = 3s$	$K_{ps} = s \cdot (3s)^3 = 27s^4$
$\text{A}_3\text{B}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 3 \text{A}^{2+} + 2 \text{B}^{3-}$	$ \text{A}^{2+} = 3s$	$ \text{B}^{3-} = 2s$	$K_{ps} = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108s^5$

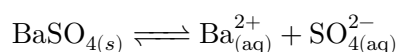
19.2.2 Comparer le produit de solubilité (K_{ps}) et la solubilité (s)

Le terme “produit de solubilité” suggère une relation directe avec la solubilité d’un soluté. Cependant, le **produit de solubilité et la solubilité ne sont pas équivalents**. La solubilité (s) est la concentration d’un soluté dans une solution saturée, tandis que le produit de solubilité (K_{ps}) est le produit des concentrations des ions dissociés à l’équilibre.

Pour comparer la solubilité de différents sels, il n’est possible de comparer directement leurs produits de solubilité (K_{ps}) que si ces sels possèdent le même rapport molaire entre cation et anion.

Dans tous les autres cas, il faut calculer leurs solubilités respectives pour effectuer une comparaison valide.

Par exemple, pour le sulfate de baryum, BaSO_4 , l’équilibre de dissolution s’écrit :



Si la concentration de sulfate de baryum dissous est représentée par s , alors à l’équilibre :

$$s = |\text{BaSO}_{4(aq)}| \Rightarrow \begin{aligned} |\text{Ba}_{(aq)}^{2+}| &= s \\ |\text{SO}_{4(aq)}^{2-}| &= s \end{aligned}$$

L'expression de la constante d'équilibre devient alors :

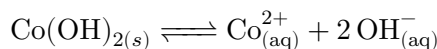
$$K_{ps} = |Ba_{(aq)}^{2+}| \cdot |SO_{4(aq)}^{2-}| = s \cdot s = s^2$$

On peut ainsi calculer le produit de solubilité à partir de la solubilité :

$$s = 1.04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} = s^2 = (1.04 \cdot 10^{-5})^2 = 1.08 \cdot 10^{-10}$$

Dans le cas de l'hydroxyde de cobalt II, $Co(OH)_2$, l'équilibre de dissolution s'écrit :



Si la concentration de sulfate de baryum dissous est représentée par s , alors à l'équilibre :

$$s = |Co(OH)_{2(aq)}| \Rightarrow \begin{aligned} |Co_{(aq)}^{2+}| &= s \\ |OH_{(aq)}^{-}| &= 2 \cdot s \end{aligned}$$

L'expression de la constante d'équilibre devient alors :

$$K_{ps} = |Co_{(aq)}^{2+}| \cdot |OH_{(aq)}^{-}|^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2 = 4s^3$$

On peut ainsi calculer le produit de solubilité à partir de la solubilité :

$$s = 1.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} = 4 \cdot s^3 = 4 \cdot (1.14 \cdot 10^{-5})^3 = 5.9 \cdot 10^{-15}$$

En résumé :

	BaSO ₄	Co(OH) ₂
s	$1.04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$	$1.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
K_{ps}	$1.08 \cdot 10^{-10}$	$5.9 \cdot 10^{-15}$

Bien que ces deux sels aient des solubilités similaires, leurs produits de solubilité diffèrent considérablement.

Le produit de solubilité (K_{ps}) est lié à la solubilité (s) par une relation qui dépend du rapport stœchiométrique des ions dans l'équation de dissolution. Les K_{ps} ne sont pas directement comparables entre différents sels à moins qu'ils n'aient des coefficients stœchiométriques identiques dans leur équation de dissolution.

Exercice 19.5

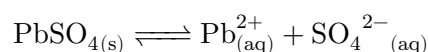
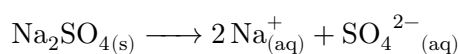
Comparez la solubilité de l'hydroxide de calcium et du phosphate de cuivre II. Indiquez lequel des deux composés est le plus soluble.

$$K_{ps}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5.02 \cdot 10^{-6} \quad \text{et} \quad K_{ps}(\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2) = 1.4 \cdot 10^{-37}$$

19.3 Effet d'un ion commun

L'ajout d'un ion commun à une solution contenant un sel peu soluble a un impact sur l'équilibre de solubilité. Conformément au principe de Le Châtelier, la solubilité d'un composé ionique peu soluble **diminue** lorsque l'on ajoute à la solution un second soluté qui contient un ion commun.

Prenons une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4), un sel soluble, à une solution saturée de sulfate de plomb II (PbSO_4), qui est peu soluble.



L'ion SO_4^{2-} est l'ion commun introduit par le sulfate de sodium. Selon le principe de Le Châtelier, l'ajout de cet ion commun déplacera l'équilibre de dissolution de PbSO_4 vers la gauche, c'est-à-dire vers la formation du solide non dissous. En conséquence :

- La concentration en ions Pb^{2+} diminue.
- La concentration en ions SO_4^{2-} diminue.
- Le phénomène observé sera la précipitation de $\text{PbSO}_{4(s)}$.

Cette réduction de la solubilité est une conséquence directe de l'augmentation de la concentration d'un des produits de la dissolution, ce qui force l'équilibre à se déplacer dans le sens inverse de la dissolution.

Exercice 19.6

Calculez la solubilité de PbSO_4 dans l'eau et dans une solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ 1 M ($K_{ps} = 2.53 \cdot 10^{-8}$ à 25°C).

19.4 Prédiction de la précipitation

Pour déterminer si la précipitation d'un solide ionique peu soluble aura lieu lors du mélange de solutions contenant des ions susceptibles de précipiter, on compare le quotient réactionnel (Q) au produit de solubilité (K_{ps}).

Pour rappel, le quotient réactionnel (Q) est une grandeur qui caractérise un système chimique à un instant donné (par exemple, les conditions initiales) et qui est définie de manière similaire à K_{ps} à chaque instant.

$$Q_r(t) = \frac{|C(t)|^c \cdot |D(t)|^d}{|A(t)|^a \cdot |B(t)|^b}$$

Dans le cas d'un sel peu soluble, le quotient réactionnel est défini comme suit :

$$Q_r(t) = |A^{m+}(t)|^n \cdot |B^{n-}(t)|^m$$

Les règles générales pour prédire si une précipitation se produira sont les suivantes :

$Q < K_{ps}$	$Q = K_{ps}$	$Q > K_{ps}$
sens direct favorisé	système à l'équilibre	sens indirect favorisé
pas de précipitation	la solution est saturée	précipitation

Exercice 19.7

On mélange 200 mL d'une solution de nitrate de plomb (II) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) à 0.02 M avec 300 mL d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 0.1 M.

Est-ce qu'un précipité de chlorure de plomb (II) (PbCl_2) va se former ?

Le produit de solubilité de PbCl_2 est $K_{ps} = 1.7 \cdot 10^{-5}$.

19.5 Résumé

- Le produit de solubilité K_{ps} est la constante d'équilibre de dissolution d'un composé ionique peu soluble.
- La solubilité molaire s est reliée au K_{ps} par une relation qui dépend de la stœchiométrie. On calcule K_{ps} à partir de s , et inversement.
- On ne peut comparer directement les K_{ps} de deux sels que s'ils ont le même rapport cation : anion.
- L'ajout d'un ion déjà présent dans l'équilibre de dissolution déplace celui-ci vers le solide, ce qui diminue la solubilité du sel peu soluble.
- Pour prévoir une précipitation, on compare le quotient de réaction Q au K_{ps} : $Q < K_{ps} \rightarrow$ pas de précipité ; $Q = K_{ps} \rightarrow$ solution saturée ; $Q > K_{ps} \rightarrow$ précipitation.

19.6 Exercices supplémentaires

Exercice 19.8

Les valeurs de K_{ps} du CuCO_3 et du ZnCO_3 sont respectivement $1.4 \cdot 10^{-10}$ et $1.4 \cdot 10^{-11}$. Cela signifie-t-il que la solubilité de CuCO_3 est 10 fois plus grande que celle de ZnCO_3 ? Justifiez votre réponse.

Exercice 19.9

Un ouvrage de référence donne pour la solubilité du chromate de baryum $1.4 \cdot 10^{-10}$ g de BaCrO_4 pour 100 mL d'eau. Calculez la valeur de K_{ps} de BaCrO_4 .

Exercice 19.10

Calculez la solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans MgCl_2 0.10 M. ($K_{ps} = 5.61 \cdot 10^{-12}$)

Exercice 19.11

Dans le cadre d'une étude sur les pigments historiques, un laboratoire d'archéométrie analyse la stabilité du phosphate d'argent (Ag_3PO_4), un composé utilisé dans certains procédés photographiques anciens. On s'intéresse à l'équilibre de saturation de ce sel dans l'eau pure afin de modéliser sa dégradation en milieu humide.

1. Ecrivez l'équation chimique (avec les indices d'état) qui représente cet équilibre.
2. Déterminez la relation mathématique entre la solubilité molaire (s) du sel et son K_{ps} .

Exercice 19.12

Le fluorure de magnésium (MgF_2) est utilisé en optique de précision pour le traitement antireflet des lentilles. Lors du rinçage industriel des composants, une solution saturée est obtenue. Le service de sécurité environnementale doit déterminer la concentration exacte en ions fluorure rejetés dans les eaux de rinçage.

1. Calculez la solubilité molaire (s) du MgF_2 à 25°C , sachant que la solubilité massique mesurée à 25°C est de 0.076 g/L .
2. Calculez la valeur du produit de solubilité (K_{ps}) à cette température.

Exercice 19.13

Pour protéger les canalisations contre la corrosion, un technicien de piscine souhaite réduire la solubilité du carbonate de calcium (CaCO_3) par l'ajout de carbonate de sodium (Na_2CO_3), un sel très soluble. Il s'agit de quantifier l'impact de cet ajout sur la concentration résiduelle en ions calcium. $K_{ps}(\text{CaCO}_3) = 3.36 \cdot 10^{-9}$ à 25°C .

1. Calculez la solubilité molaire du CaCO_3 dans l'eau pure.
2. La concentration de la solution de carbonate de sodium ajoutée est de 0.05 mol/L . Calculez la solubilité molaire du CaCO_3 en présence de carbonate de sodium.

Exercice 19.14

En médecine légale, on suspecte une intoxication par des sels de baryum. Un chimiste mélange un échantillon de sérum physiologique contenant des ions sulfate avec une solution de chlorure de baryum. Il doit déterminer si l'apparition d'un trouble (précipité) est théoriquement prévisible, $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1.08 \cdot 10^{-10}$.

- Solution A : 150mL de BaCl_2 à $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L.
 - Solution B : 350mL de Na_2SO_4 à $2.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L.
1. Calculez les concentrations initiales des ions Ba^{2+} et SO_4^{2-} après mélange, mais avant toute réaction éventuelle.
 2. Calculez le quotient réactionnel (Q) et déterminez si un précipité de BaSO_4 se forme.

Exercice 19.15

Une usine de traitement de métaux à Renens rejette des effluents contenant des ions plomb (Pb^{2+}). La législation impose une concentration résiduelle en plomb inférieure à $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Le procédé consiste à faire précipiter le plomb sous forme d'iodure de plomb(II) (PbI_2), un solide jaune intense.

$K_{ps}(\text{PbI}_2) = 7.1 \cdot 10^{-9}$ à 25°C .

1. Écrivez l'expression du produit de solubilité pour PbI_2 .
2. Calculez la solubilité molaire du PbI_2 dans l'eau pure. Ce sel permet-il à lui seul de respecter la norme légale ?
3. On ajoute de l'iodure de potassium (KI), un sel soluble, pour atteindre une concentration de 0.1 mol/L en ions I^- . Calculez la nouvelle concentration résiduelle en ions Pb^{2+} .
4. Lors d'un contrôle, un échantillon de 250mL d'effluent contenant $|\text{Pb}^{2+}| = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ est mélangé accidentellement avec 250mL d'une solution de KI à $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Un précipité se formera-t-il ? Justifiez par le calcul de Q .

Exercice 19.16

On donne : $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1.8 \cdot 10^{-10}$ et $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \cdot 10^{-12}$.

1. Peut-on comparer directement ces deux K_{ps} pour déterminer le sel le plus soluble ? Justifiez.
2. Calculez la solubilité molaire de chaque sel.
3. Lequel des deux sels est le plus soluble ?

Exercice 19.17

Une solution contient des ions Ca^{2+} à la concentration de $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. On y ajoute progressivement des ions fluorure F^- . Le fluorure de calcium CaF_2 a pour produit de solubilité $K_{ps} = 3.5 \cdot 10^{-11}$.

1. Écrivez l'expression du quotient de réaction Q pour CaF_2 .
2. Calculez la concentration en ions F^- à partir de laquelle un précipité de CaF_2 commence à se former.

19.7 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 19.1

1. Le K_{ps} est la constante d'équilibre de la dissolution : le produit des concentrations molaires des ions du composé à saturation, chaque concentration étant élevée à la puissance de son coefficient stœchiométrique, à une température donnée.
2. Comme pour toute constante d'équilibre, les solides (et les liquides purs) n'y figurent pas : leur « concentration » ne varie pas au cours de la réaction.
3. Non. La solubilité s est la quantité maximale de composé qui se dissout (en mol/L) ; le K_{ps} est le produit des concentrations ioniques à l'équilibre. Ils sont reliés par une relation qui dépend de la stœchiométrie (par exemple $K_{ps} = s^2$ pour un sel AB, $4s^3$ pour un sel AB₃).

Solution de l'exercice 19.2

1. $K_{ps} = |\text{Fe}^{3+}| \cdot |\text{PO}_4^{3-}|$
2. $K_{ps} = |\text{Cr}^{3+}| \cdot |\text{OH}^-|^3$
3. $K_{ps} = |\text{Mg}^{2+}| \cdot |\text{F}^-|^2$
4. $K_{ps} = |\text{Li}^+|^2 \cdot |\text{CO}_3^{2-}|$

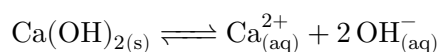
Solution de l'exercice 19.3

$$\begin{aligned}
 |\text{Ca}^{2+}| &= s \\
 |\text{IO}_3^-| &= 2 \cdot s \\
 K_{ps} &= |\text{Ca}^{2+}| \cdot |\text{IO}_3^-|^2 = (1.2 \cdot 10^{-2}) \cdot (2.4 \cdot 10^{-2})^2 = 6.91 \cdot 10^{-6}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 19.4

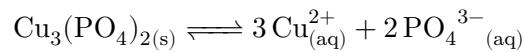
$$\begin{aligned}
 K_{ps} &= |\text{Ca}^{2+}|^3 \cdot |\text{PO}_4^{3-}|^2 & s &= \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}} \\
 &= (3s)^3 \cdot (2s)^2 & &= \sqrt[5]{\frac{2.07 \cdot 10^{-33}}{108}} \\
 &= 108s^5 & &= 1.14 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 19.5



$$K_{ps} = |\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}| \cdot |\text{OH}_{(\text{aq})}^-|^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5.02 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1.08 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$



$$K_{ps} = |\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}|^3 \cdot |\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})|^2 = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108s^5$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}} = \sqrt[5]{\frac{1.4 \cdot 10^{-37}}{108}} = 1.67 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

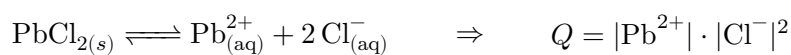
L'hydroxide de calcium est donc beaucoup plus soluble que le phosphate de cuivre II.

Solution de l'exercice 19.6

$\text{PbSO}_4(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$	+	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
init.		0		1
Δ		+s		+s
final		s		1+s

$$\begin{aligned}
 K_{ps} &= |\text{Pb}^{2+}| \cdot |\text{SO}_4^{2-}| = s \cdot (1+s) && \text{sans le ion commun} \\
 &= s \cdot (1+s) && K_{ps} = |\text{Pb}^{2+}| \cdot |\text{SO}_4^{2-}| = s \cdot s = s^2 \\
 \Rightarrow s = K_{ps} = 2.53 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} && \Rightarrow s = \sqrt[2]{K_{ps}} = \sqrt[2]{2.53 \cdot 10^{-8}} = 1.59 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 19.7

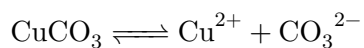


$$\begin{aligned}
 \text{moles de Pb}^{2+} &= 0.200 \text{ L} \cdot 0.02 \text{ mol/L} = 0.004 \text{ mol} && V_{\text{total}} = 200 \text{ mL} + 300 \text{ mL} \\
 \text{moles de Cl}^{-} &= 0.300 \text{ L} \cdot 0.1 \text{ mol/L} = 0.03 \text{ mol} && = 500 \text{ mL} = 0.5 \text{ L}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |\text{Pb}^{2+}| &= \frac{0.004 \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 0.008 \text{ M} \\
 |\text{Cl}^{-}| &= \frac{0.03 \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 0.06 \text{ M}
 \end{aligned}
 \Rightarrow
 \begin{aligned}
 Q &= 0.008 \cdot (0.06)^2 \\
 &= 0.008 \cdot 0.0036 = 2.88 \cdot 10^{-5}
 \end{aligned}
 \Rightarrow
 \begin{aligned}
 Q &= 2.88 \cdot 10^{-5} \\
 K_{ps} &= 1.7 \cdot 10^{-5}
 \end{aligned}$$

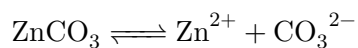
$Q > K_{ps}$, le sens indirect (la formation de solide) est favorisé. Oui, un précipité de PbCl_2 va se former.

Solution de l'exercice 19.8



$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = s^2$$

$$s = \sqrt{1.4 \cdot 10^{-10}} = 1.18 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$K_{ps} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = s^2$$

$$s = \sqrt{1.4 \cdot 10^{-11}} = 3.74 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Un K_{ps} 10× plus grand n'implique pas une solubilité 10× plus grande.

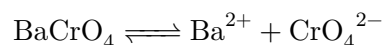
Solution de l'exercice 19.9

$$n_{\text{BaCrO}_4} = \frac{m_{\text{BaCrO}_4}}{MM_{\text{BaCrO}_4}}$$

$$= \frac{1.4 \cdot 10^{-10} \text{ g}}{253.3 \text{ g/mol}} = 5.53 \cdot 10^{-13} \text{ mol}$$

$$[\text{BaCrO}_4] = \frac{n_{\text{BaCrO}_4}}{V_{\text{sol}}}$$

$$= \frac{5.53 \cdot 10^{-13} \text{ mol}}{0.1 \text{ L}} = 5.53 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = s^2$$

$$= (5.53 \cdot 10^{-12})^2 = 3.06 \cdot 10^{-23}$$

Solution de l'exercice 19.10

	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 \text{OH}^-(\text{aq})$
init.			0.1		0
Δ			+s		+2s
final			0.1+s		2s

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = (0.1 + s) \cdot (2s)^2$$

$$= (0.1 + s) \cdot (2s)^2$$

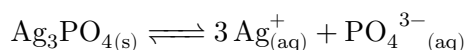
$$K_{ps} = 0.4s^2$$

$$\Rightarrow s = \sqrt[2]{\frac{K_{ps}}{0.4}} = \sqrt[2]{\frac{5.61 \cdot 10^{-12}}{0.4}}$$

$$= 3.745 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Solution de l'exercice 19.11

1.



2.

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$[\text{Ag}^+] = 3s \text{ et } [\text{PO}_4^{3-}] = s$$

$$K_{ps} = (3s)^3 \cdot s = 27s^3 \cdot s = 27s^4$$

Solution de l'exercice 19.12

1.

$$\begin{aligned}
 M(\text{MgF}_2) &= M(\text{Mg}) + 2 \cdot M(\text{F}) \\
 &= 24.305 \text{ g/mol} + 2 \cdot 18.998 \text{ g/mol} \\
 &= 62.301 \text{ g/mol}
 \end{aligned}$$

$$s = \frac{T}{M} = \frac{0.076 \text{ g/L}}{62.301 \text{ g/mol}} = 1.22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

2.

$$\begin{aligned}
 \text{MgF}_{2(s)} &\rightleftharpoons \text{Mg}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{F}_{(aq)}^{-} \\
 |\text{Mg}^{2+}| &= s \text{ et } |\text{F}^{-}| = 2s \\
 K_{ps} &= |\text{Mg}^{2+}| \cdot |\text{F}^{-}|^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \\
 &= 4 \cdot (1.22 \cdot 10^{-3})^3 = 4 \cdot 1.816 \cdot 10^{-9} \\
 &= 7.26 \cdot 10^{-9}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 19.13

1.

$$K_{ps} = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{3.36 \cdot 10^{-9}} = 5.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

2. En présence de Na_2CO_3 , l'ion carbonate CO_3^{2-} est l'ion commun.

$$\begin{aligned}
 |\text{CO}_3^{2-}|_{\text{total}} &= s' + 0.05 \approx 0.05 \text{ mol/L} \quad (s' \text{ est négligeable devant } 0.05) \\
 K_{ps} &= |\text{Ca}^{2+}| \cdot |\text{CO}_3^{2-}| = s' \cdot 0.05 \\
 s' &= \frac{3.36 \cdot 10^{-9}}{0.05} = 6.72 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

La solubilité a diminué d'environ 860 fois.

Solution de l'exercice 19.14

1.

$$\begin{aligned}
 V &= 150 + 350 = 500 \text{ mL} = 0.5 \text{ L} \\
 n_{\text{Ba}^{2+}} &= 0.150 \text{ L} \cdot 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\
 n_{\text{SO}_4^{2-}} &= 0.350 \text{ L} \cdot 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} = 7.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \\
 |\text{Ba}^{2+}| &= \frac{1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \\
 |\text{SO}_4^{2-}| &= \frac{7.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned}
 Q &= |\text{Ba}^{2+}| \cdot |\text{SO}_4^{2-}| = (3.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}) \cdot (1.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}) \\
 &= 4.2 \cdot 10^{-11} \quad (K_{ps} = 1.08 \cdot 10^{-10})
 \end{aligned}$$

Puisque $Q < K_{ps}$, la solution est insaturée et aucun précipité ne se forme.

Solution de l'exercice 19.15

1.

$$K_{ps} = |\text{Pb}^{2+}| \cdot |\text{I}^-|^2$$

2.

$$K_{ps} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{7.1 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1.21 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Puisque $1.21 \cdot 10^{-3} > 1.0 \cdot 10^{-6}$, la norme n'est pas respectée.

3.

$$K_{ps} = |\text{Pb}^{2+}| \cdot (0.1)^2 = 7.1 \cdot 10^{-9}$$

$$|\text{I}^-| = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$|\text{Pb}^{2+}| = \frac{7.1 \cdot 10^{-9}}{0.01} = 7.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Cette valeur étant inférieure à $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, la norme est désormais respectée.

4.

$$V_{tot} = 500 \text{ mL} = 0.5 \text{ L}$$

$$|\text{Pb}^{2+}| = \frac{5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}}{2} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$|\text{I}^-| = \frac{1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{2} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$Q = |\text{Pb}^{2+}| \cdot |\text{I}^-|^2 = (2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}) \cdot (5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})^2$$

$$= 2.5 \cdot 10^{-4} \cdot 2.5 \cdot 10^{-7}$$

$$= 6.25 \cdot 10^{-11} \quad (K_{ps} = 7.1 \cdot 10^{-9})$$

Conclusion : $Q < K_{ps}$, donc aucun précipité ne se forme dans ces conditions.

Solution de l'exercice 19.16

- Non : les deux sels n'ont pas le même rapport cation : anion (1 : 1 pour AgCl, 2 : 1 pour Ag_2CrO_4). On ne peut donc pas comparer directement leurs K_{ps} ; il faut calculer les solubilités.
- AgCl : $K_{ps} = s^2$, donc $s = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-10}} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Ag_2CrO_4 : $K_{ps} = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$, donc $s = \sqrt[3]{\frac{1.1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.
- Ag_2CrO_4 est le plus soluble, bien que son K_{ps} soit plus petit : cela confirme qu'on ne peut pas comparer directement les K_{ps} de sels de stœchiométries différentes.

Solution de l'exercice 19.17

- $Q = |\text{Ca}^{2+}| \cdot |\text{F}^-|^2$.
- La précipitation commence lorsque $Q = K_{ps}$:

$$|\text{F}^-|^2 = \frac{K_{ps}}{|\text{Ca}^{2+}|} = \frac{3.5 \cdot 10^{-11}}{1.0 \cdot 10^{-3}} = 3.5 \cdot 10^{-8}$$

$$|\text{F}^-| = \sqrt{3.5 \cdot 10^{-8}} = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Chapitre 20

Les réactions d'oxydoréduction

- Attribuer les nombres d'oxydations aux différents éléments d'un composé.
- Distinguer une réaction d'oxydoréduction.
- Décrire les différents termes en lien avec les réactions d'oxydoréduction.
- Déterminer la réaction spontanée entre deux couples oxred.
- Équilibrer les équations d'oxydoréduction.

Nous avons rencontré deux types de réactions qui peuvent se produire lorsque deux solutions d'électrolytes sont mélangées : la précipitation, dans laquelle deux composés ioniques échangent des ions, et la neutralisation acide-base, dans laquelle un proton est transféré d'un acide à une base. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux **réactions d'oxydoréduction (ou réactions oxred)**.

Réaction d'oxydoréduction

Réaction chimique dans laquelle des électrons sont transférés d'un réactif à un autre.

Nous avons vu que de nombreuses substances sont des composés ioniques. Le chlorure de sodium, par exemple, peut être obtenu par la réaction du sodium élémentaire et du dichlore :



Dans cette réaction, le sodium solide (Na), qui contient des atomes de sodium neutres, réagit avec le dichlore, formé de molécules diatomiques (Cl_2) neutres, pour former le solide ionique NaCl, qui contient les ions Na^+ et Cl^- . De même, lorsque le calcium élémentaire réagit avec le dibrome il forme le solide ionique CaBr_2 , qui contient les ions Ca^{2+} et Br^- .

De telles réactions, dans lesquelles un ou plusieurs électrons sont transférés, sont des exemples de réaction d'oxydoréduction.

20.1 Le nombre d'oxydation

Comment savoir si l'on est en présence d'une réaction d'oxydoréduction ? Le **nombre d'oxydation**, ou état d'oxydation, permet de suivre les électrons dans une réaction d'oxydoréduction.

Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation est la **charge électrique fictive** qu'aurait un atome si les électrons de liaison étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

Le nombre d'oxydation représente le nombre d'électrons que possède un atome dans un composé. Les nombres d'oxydation sont représentés par des nombres entiers, qui peuvent être positifs, négatifs ou nuls. Dans certains cas, l'état d'oxydation peut être une fraction, car il résulte d'une moyenne.

Prenons par exemple les composés covalents suivants :

TABLE 20.1 – Exemples de nombres d'oxydation.

H_2O	CO_2	NaHSO_4	CH_4
$ \begin{array}{c} 2\delta- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \delta+ \text{H} \quad \text{H} \delta+ \end{array} $	$ \begin{array}{c} 2\delta- \quad 4\delta+ \quad 2\delta- \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} = \text{C} = \text{O} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{Na}^{\oplus} \quad \ominus \delta- \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \delta+ \text{H} \quad \text{S} \quad 6\delta+ \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{O} \quad 2\delta- \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $
oxygène : -2	oxygène : -2	sodium : +1	hydrogène : +1
hydrogène : +1	carbone : +4	hydrogène : +1	carbone : -4
		oxygène : -2	
		soufre : +6	

20.1.1 Attribuer les nombres d'oxydation

L'application d'une série de règles simples permet d'attribuer les états d'oxydation des atomes de la plupart des composés.

TABLE 20.2 – Règles pour l'attribution des nombres d'oxydation.

Règles	Exemples	NO
Un atome à l'état élémentaire a un nombre d'oxydation de 0.	Na, Fe, O ₂ , Cl ₂	0
Un ion monatomique a un nombre d'oxydation égal à sa charge.	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺	+1,+2,+3
L' hydrogène a généralement un NO de +1 dans ses composés	toujours, sauf hydrures (H ⁻)	+1
L' oxygène a généralement un NO de -2 dans ses composés	toujours, sauf peroxydes (O ⁻)	-2
Le fluor a généralement un NO de -1 dans ses composés	toujours, sauf exception	-1

Un élément peut porter un nombre d'oxydation différent selon l'espèce chimique dans laquelle il se trouve. Vous trouverez dans le tableau périodique, les nombres d'oxydation courants pour un élément, avec en gras, les nombres d'oxydation les plus stables.

La somme des nombres d'oxydation de toute espèce chimique doit correspondre à la charge globale de l'espèce. En d'autres termes, la somme des nombres d'oxydation pour toute molécule doit être égale à zéro et doit être égale à la charge de l'ion polyatomique.

Exercice 20.1

Déterminez le nombre d'oxydation de chaque élément des espèces suivantes :

a.



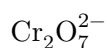
b.



c.

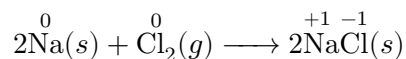


d.

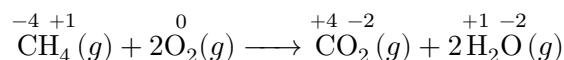


20.2 Distinguer une réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est caractérisée par un transfert d'électrons. Dans certains cas, le transfert se fait au sens propre pour former des ions, comme dans la réaction :



Cependant, le transfert d'électrons est parfois moins évident. Prenons, par exemple, la réaction de combinaison de méthane.



Le nombre d'oxydation est un moyen pratique de mettre en évidence les transferts électrons dans les réactions d'oxydoréduction. Au sein d'une substance, on définit le nombre d'oxydation de chaque atome qui nous indique si l'atome est neutre, riche ou pauvre en électrons. En comparant le nombre d'oxydation d'un atome avant et après une réaction, on peut déterminer si l'atome a gagné ou perdu des électrons et donc, si on est en présence d'une réaction d'oxydoréduction.

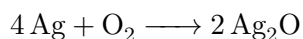
Dans le cas de la combustion du méthane :

- Le carbone est passé de l'état d'oxydation **-4** à l'état d'oxydation **+4**, il y a eu une perte d'électrons.
- L'oxygène est passé de l'état d'oxydation **0** à l'état d'oxydation **-2**, il y a eu un gain d'électrons.

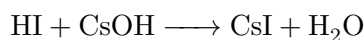
Exercice 20.2

Parmi les réactions suivantes, indiquez lesquelles sont des réactions d'oxydoréduction :

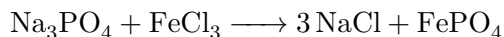
a.



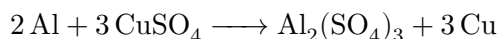
b.



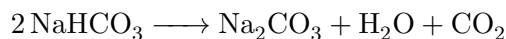
c.



d.



e.



20.3 Définitions de termes

Le transfert d'électrons caractérise la réaction d'oxydoréduction, il y a donc un donneur d'électrons et un accepteur d'électrons. Toute réaction d'oxydoréduction est composée de deux demi-réactions : la demi-réaction d'oxydation et la demi-réaction de réduction.

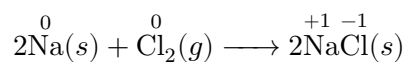
- L'**oxydation** est une augmentation de l'état d'oxydation (une perte d'électrons).
- La **réduction** est une diminution de l'état d'oxydation (un gain d'électrons).
- L'**oxydant** est l'espèce qui provoque l'oxydation (accepteur d'électrons).
- Le **réducteur** est l'espèce qui provoque la réduction (donneur d'électrons).
- L'**espèce oxydée** est l'espèce qui subit l'oxydation (donneur d'électrons).
- L'**espèce réduite** est l'espèce qui subit la réduction (accepteur d'électrons).

TABLE 20.3 – Résumé des termes liés à l'oxydoréduction.

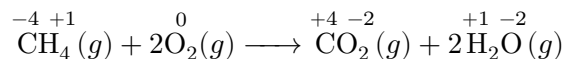
réducteur	$\Rightarrow$	oxydant
espèce oxydée		espèce réduite
donne des électrons		accepte des électrons
état d'oxydation augmente		état d'oxydation diminue

Notez que lorsqu'on nomme l'oxydant ou le réducteur, c'est le composé entier qui est spécifié, et pas seulement l'élément qui subit le changement d'état d'oxydation.

Dans les exemples vu précédemment :



Na		Cl ₂
réducteur	$\Rightarrow$	oxydant
espèce oxydée		espèce réduite
donne des électrons		accepte des électrons
état d'oxydation augmente		état d'oxydation diminue



CH ₄		O ₂
réducteur	⇒	oxydant
espèce oxydée		espèce réduite
donne des électrons		accepte des électrons
état d'oxydation augmente		état d'oxydation diminue

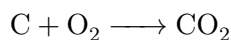
Exercice 20.3

La réaction entre le magnésium et le dioxygène donne de l'oxyde de magnésium. Écrivez l'équation de cette réaction, identifiez l'oxydant et le réducteur.

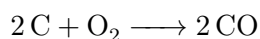
Exercice 20.4

Pour chacune des combustions ci-dessous, déterminez l'élément oxydant et l'élément réducteur.

a.

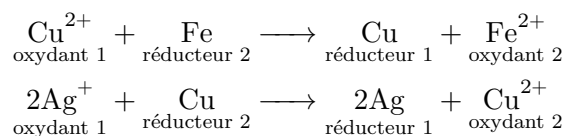


b.

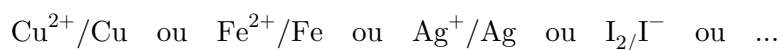


20.3.1 Couples oxred

Prenons en exemple deux équations d'oxydoréduction :



Dans ces réactions, à chaque demi-réaction correspond un réducteur et un oxydant. Ces deux espèces forment ensemble un couple d'oxydoréduction ou **couple oxred**. Un couple est un couple oxred si on peut passer d'une espèce à l'autre par transfert d'électrons.



Par convention, on fait figurer l'oxydant en premier dans le couple oxred.

20.4 Potentiels standards et spontanéité

De manière générale, le sens d'une réaction d'oxydoréduction dépend de la force relative des oxydants et des réducteurs qui participent à la réaction. Les expériences faites permettent de classer les couples rédox selon ce critère, de l'oxydant le plus faible à l'oxydant le plus fort ce qui revient à les classer du réducteur le plus fort au réducteur le plus faible (Table des **potentiels standards de réduction**).

- Dans un couple où l'oxydant est fort, le réducteur sera un réducteur faible.
- Dans un couple où le réducteur est fort, l'oxydant du couple sera un oxydant faible.
- Un couple fortement oxydant est un couple faiblement réducteur et inversement.

La réaction rédox qui se produit spontanément est celle qui transforme l'oxydant et le réducteur les plus forts en réducteur et oxydant les plus faibles.

Exemple :



- Cu^{2+} est un oxydant plus fort que Zn^{2+} .
- Zn est un réducteur plus fort que Cu.

20.4.1 Règle du gamma

Cette règle du gamma permet, dès lors que l'on dispose des espèces présentes avant réaction ainsi que leurs potentiels standards, de prévoir si la réaction va avoir lieu de manière spontanée.

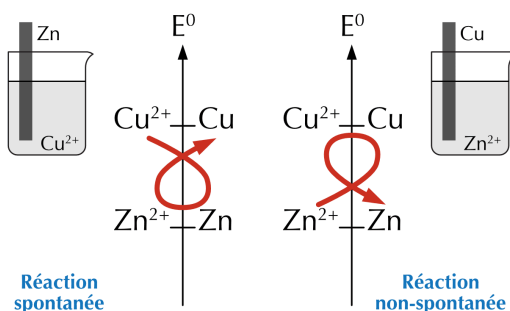
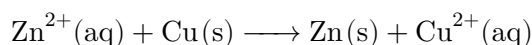


FIGURE 20.1 – Illustration de la règle du gamma.

En plaçant les couples sur une échelle par potentiel décroissant, l'oxydant le plus fort (Cu^{2+}) réagira avec le réducteur le plus fort (Zn) pour donner le réducteur et l'oxydant les plus faibles (respectivement, Cu et Zn^{2+}) :

La réaction :



ne sera donc pas spontanée.

Exercice 20.5

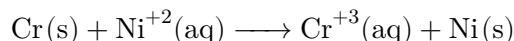
On donne les potentiels standards de réduction : Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = +0.34 \text{ V}$) et Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0.76 \text{ V}$).

1. Quel est l'oxydant le plus fort ? Quel est le réducteur le plus fort ?
2. À l'aide de la règle du gamma, écrivez l'équation de la réaction spontanée.
3. Que se passe-t-il si l'on plonge une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre (II) ?

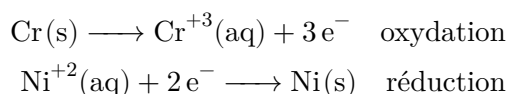
20.5 Équilibrer les équations d'oxydoréduction

Précédemment, nous avons vu comment équilibrer des équations de réactions en équilibrant le nombre d'atomes de chaque type des deux côtés de la flèche de l'équation. Pour équilibrer des équations d'oxydoréduction, il est de plus nécessaire d'équilibrer les électrons transférés.

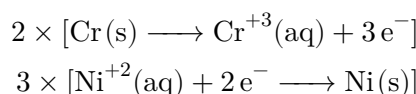
Prenons par exemple, la réaction entre le chrome métallique et le nickel (II) en solution aqueuse :



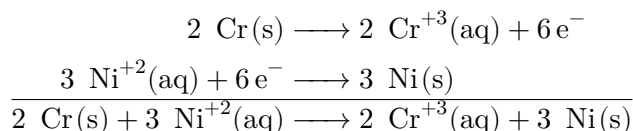
Bien que cette équation comporte un nombre égal de chaque atome des deux côtés, elle n'est pas équilibrée car il y a une charge de +2 du côté du réactif et une charge de +3 du côté du produit. Pour équilibrer cette équation, nous pouvons la séparer en deux demi-réactions.



Lorsque l'on additionne les demi-réactions pour obtenir la réaction globale, le nombre d'électrons donnés doit être égal au nombre d'électrons acceptés. Par conséquent, avant d'additionner ces deux demi-réactions, nous devons multiplier chaque demi-réaction par un facteur qui équilibre le nombre d'électrons échangés.

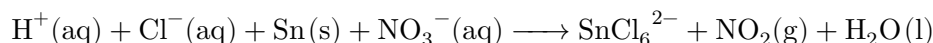


On peut ensuite additionner les demi-réactions, pour obtenir l'équation globale équilibrée.

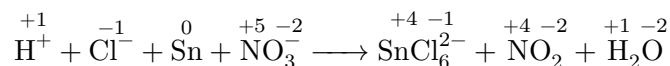


De cette manière, l'équation de la réaction est équilibrée en considérant les masses aussi bien que les électrons échangés.

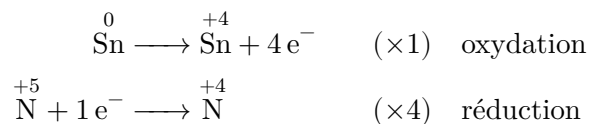
Considérons maintenant une réaction plus complexe :



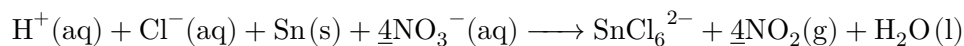
Pour équilibrer cette équation, nous devons d'abord attribuer les états d'oxydation à chaque atome des réactifs et des produits.



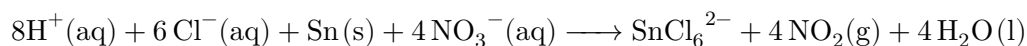
On note que l'hydrogène, le chlore et l'oxygène ne changent pas d'état d'oxydation, ils ne sont donc pas impliqués dans l'échange d'électrons. Concentrons donc notre attention sur Sn et N :



Chaque atome d'étain va libérer 4 électrons qui seront acceptés chacun par un atome d'azote. Cela signifie qu'il faut multiplier par un coefficient de 4 les espèces contenant de l'azote.



On peut ensuite équilibrer le chlore, l'oxygène et l'hydrogène :

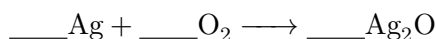


Les masses et les électrons échangés sont maintenant équilibrés dans l'équation de la réaction.

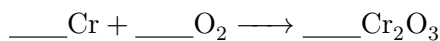
Exercice 20.6

Équilibrez les électrons échangés et les masses de chacune des équations chimiques suivantes en mettant en évidence le transfert d'électrons.

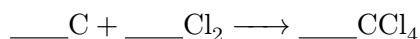
a.



b.



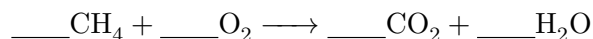
c.



d.



e.



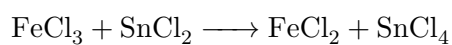
Exercice 20.7

Le cuivre élémentaire se transforme en oxyde de cuivre (II), ou vert de gris, en présence d'oxygène. Donnez les demi-équations de réduction et d'oxydation, identifiez l'oxydant et le réducteur et donnez l'équation globale de la réaction.

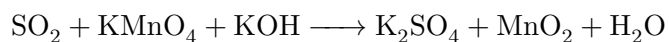
Exercice 20.8

Équilibrez les équations et identifiez dans chaque cas l'oxydant et le réducteur :

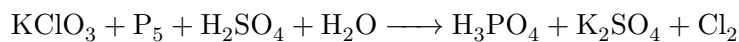
a.



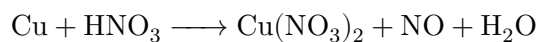
b.



c.

**Exercice 20.9**

Équilibrez l'équation et identifiez l'oxydant et le réducteur :



20.6 Résumé

- Une réaction d'oxydoréduction est une réaction avec transfert d'électrons d'un réactif à un autre.
- Le nombre d'oxydation (NO) est la charge fictive d'un atome si les électrons de liaison étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.
- On reconnaît une réaction d'oxydoréduction si le NO d'au moins un élément change entre les réactifs et les produits.
- L'oxydation est une augmentation du NO ; la réduction une diminution du NO. Le réducteur donne des électrons ; l'oxydant en accepte.
- La table des potentiels standards de réduction classe les couples : plus E° est élevé, plus l'oxydant est fort. La réaction spontanée fait réagir l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort.
- Pour équilibrer une équation d'oxydoréduction, on équilibre les masses et les électrons échangés : on écrit les deux demi-réactions, on les multiplie pour égaliser les électrons, puis on les additionne.

20.7 Exercices supplémentaires

Exercice 20.10

Déterminez le nombre d'oxydation de chaque élément des espèces suivantes :

- K_2CO_3
- Fe
- AlCl_3
- HPO_4^{2-}
- NH_4^+
- O_2

Exercice 20.11

Équilibrez les électrons échangés et les masses de chacune des équations chimiques suivantes en mettant en évidence le transfert d'électrons.

- $\text{H}_3\text{BO}_3 \longrightarrow \text{H}_4\text{B}_6\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu} + \text{S}_8 \longrightarrow \text{Cu}_2\text{S}$
- $\text{Cd} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \longrightarrow \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}$
- $\text{HClO}_2 \longrightarrow \text{ClO}_2 + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Al} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$

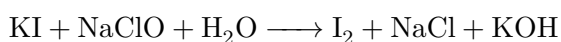
Exercice 20.12

Le fer qui se transforme en rouille en présence d'oxygène forme notamment de l'oxyde de fer (III). Donnez les demi-équations de réduction et d'oxydation, identifiez l'oxydant et le réducteur et donnez l'équation globale de la réaction.

Exercice 20.13

Équilibrez les équations et identifiez dans chaque cas l'oxydant et le réducteur :

a.



b.

**Exercice 20.14**

Équilibrez l'équation et identifiez l'oxydant et le réducteur :

**Exercice 20.15**

- Quels sont les métaux attaqués par l'eau ?
- Quels sont les métaux attaqués par HCl et non attaqués par l'eau ?
- Quels sont les métaux attaqués par HNO₃ et non attaqués par HCl ?
- Y a-t-il une réaction oxred lorsqu'on mélange les solutions suivantes ? Si oui, donnez l'équation chimique.
 - une solution de NaCl et une solution de LiF.
 - une solution de CuSO₄ et une solution de Br₂.
 - une solution de KI et une solution de Br₂.

Exercice 20.16

On donne les potentiels standards de réduction : Cu^{2+}/Cu (+0.34 V), Pb^{2+}/Pb (−0.13 V), Fe^{2+}/Fe (−0.45 V).

1. Classez les trois oxydants du plus faible au plus fort.
2. La réaction $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$ est-elle spontanée ? Justifiez.
3. La réaction $\text{Pb}^{2+} + \text{Cu} \longrightarrow \text{Pb} + \text{Cu}^{2+}$ est-elle spontanée ? Justifiez.

Exercice 20.17

On plonge une lame de fer dans une solution de nitrate d'argent. On observe la formation d'un dépôt d'argent métallique. Données : Ag^+/Ag (+0.80 V), Fe^{2+}/Fe (−0.45 V).

1. Écrivez les deux demi-équations (oxydation et réduction).
2. Écrivez l'équation globale équilibrée.
3. Identifiez l'oxydant et le réducteur.
4. Cette réaction est-elle spontanée ? Justifiez à l'aide des potentiels.

20.8 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 20.1

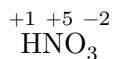
a.



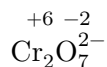
b.



c.

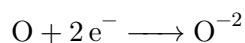
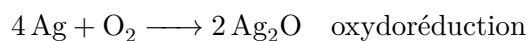


d.

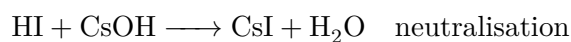


Solution de l'exercice 20.2

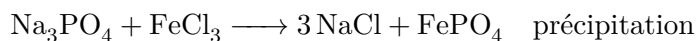
a.



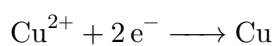
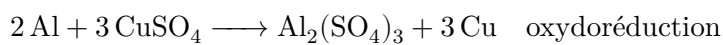
b.



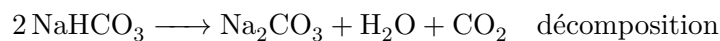
c.



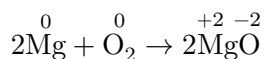
d.



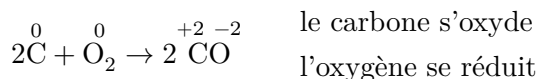
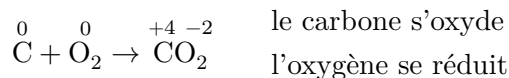
e.



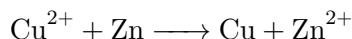
Solution de l'exercice 20.3



Le magnésium s'oxyde. L'oxygène se réduit.

Solution de l'exercice 20.4**Solution de l'exercice 20.5**

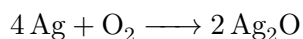
1. L'oxydant le plus fort appartient au couple de plus haut potentiel : Cu^{2+} . Le réducteur le plus fort appartient au couple de plus bas potentiel : Zn.
2. La réaction spontanée fait réagir l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort :



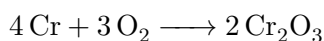
3. Le zinc (réducteur fort) réduit les ions Cu^{2+} : la lame de zinc se dissout ($\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$) et du cuivre métallique se dépose ($\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}$). La réaction est spontanée.

Solution de l'exercice 20.6

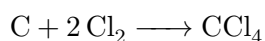
a.



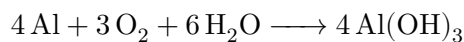
b.



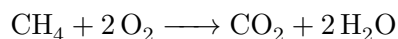
c.



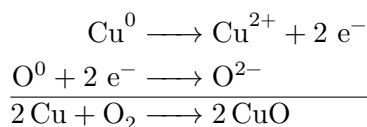
d.



e.

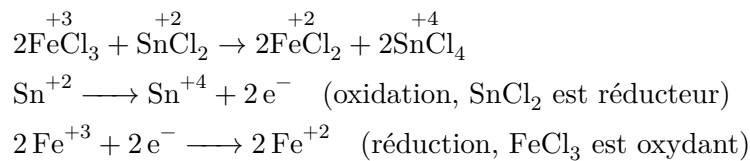
**Solution de l'exercice 20.7**

Le cuivre s'oxyde. L'oxygène se réduit.

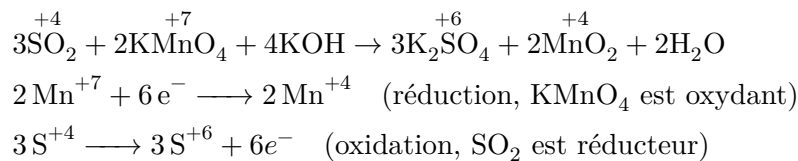


Solution de l'exercice 20.8

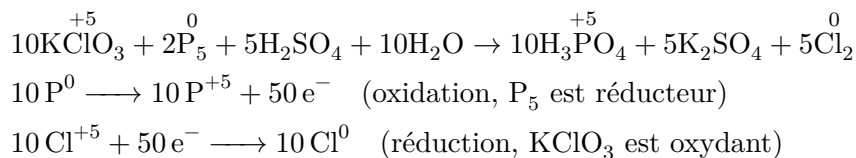
a.



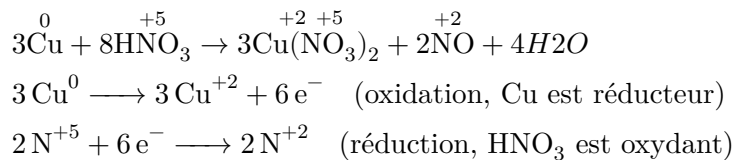
b.



c.

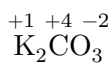


Solution de l'exercice 20.9



Solution de l'exercice 20.10

a.



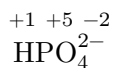
b.



c.



d.



e.



f.

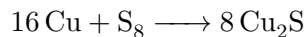


Solution de l'exercice 20.11

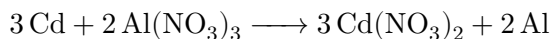
a.



b.



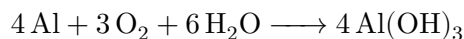
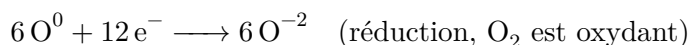
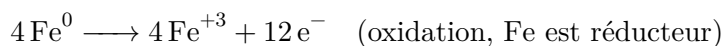
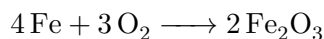
c.



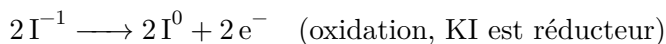
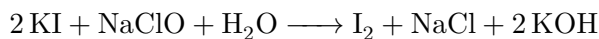
d.



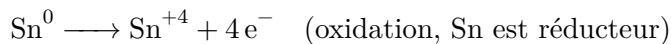
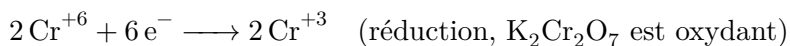
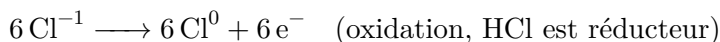
e.

**Solution de l'exercice 20.12****Solution de l'exercice 20.13**

a.

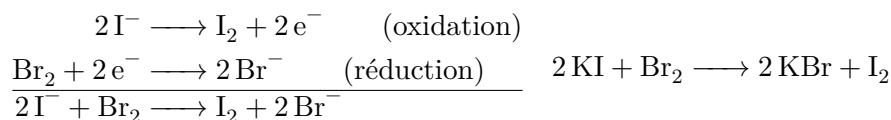


b.

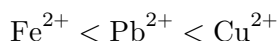
**Solution de l'exercice 20.14**

Solution de l'exercice 20.15

- Mn, Al, Mg, Na, Ca, K, Li.
- Fe, Pb, Sn, Ni, Cr, Zn.
- Hg, Ag, Cu.
- Réactions oxred.
 - une solution de NaCl et une solution de LiF.
Non. Na^+ et Li^+ , très mauvais oxydants. Cl^- et F^- , très mauvais réducteurs.
 - une solution de CuSO_4 et une solution de Br_2 .
Non. Br_2 et Cu^{2+} sont oxydants mais SO_4^{2-} est très mauvais réducteur.
 - une solution de KI et une solution de Br_2 .
Oui. Règle de l'oméga, réaction spontanée entre les meilleurs oxydant et réducteur.

**Solution de l'exercice 20.16**

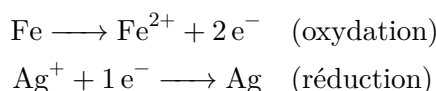
1. Plus le potentiel E° est élevé, plus l'oxydant est fort :



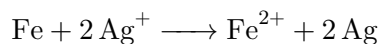
2. Oui : Cu^{2+} est l'oxydant le plus fort (potentiel le plus élevé) et Fe le réducteur le plus fort (potentiel le plus bas). Selon la règle du gamma, ils réagissent spontanément.
3. Non : pour que Pb^{2+} oxyde Cu, il faudrait que Pb^{2+} soit un oxydant plus fort que Cu^{2+} . Or Cu^{2+}/Cu (+0.34 V) a un potentiel supérieur à Pb^{2+}/Pb (−0.13 V) : la réaction spontanée est au contraire $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Pb}^{2+}$.

Solution de l'exercice 20.17

- 1.



2. On multiplie la réduction par 2 pour équilibrer les électrons :



3. L'oxydant est Ag^+ (il est réduit) ; le réducteur est Fe (il est oxydé).
4. Oui : Ag^+ appartient au couple de plus haut potentiel (+0.80 V), c'est l'oxydant le plus fort ; Fe appartient au couple de plus bas potentiel (−0.45 V), c'est le réducteur le plus fort. Leur réaction est donc spontanée (règle du gamma).

Chapitre 21

Électrochimie

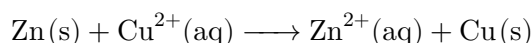
- Décrire la constitution et le fonctionnement d'une pile électrochimique.
- Décrire comment sont définis les potentiels standards de réduction.
- Définir le potentiel électrique d'une pile.
- Utiliser les potentiels standards pour prédire la spontanéité d'une réaction.
- Décrire la constitution et le fonctionnement d'une cellule électrolytique.
- Prédire la réaction d'électrolyse d'un milieu réactionnel.
- Utiliser la loi de Faraday pour effectuer des calculs stœchiométriques.

L'électricité qui circule dans les lignes électriques est consommée lorsqu'elle est produite, mais pour bien d'autres applications, l'énergie électrique doit être stockée. Dans de tels cas, l'énergie électrique est convertie en énergie chimique, qui peut être stockée et transportée, puis reconvertie en électricité. Les batteries sont les dispositifs les plus utilisés pour stocker l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique. L'électrochimie est le champ d'étude de la chimie qui étudie les relations entre l'électricité et les réactions chimiques.

21.1 Les piles électrochimique

Dans une pile électrochimique, une réaction d'oxydoréduction spontanée permet de produire de l'électricité. Les demi-réactions ont lieu dans deux compartiments séparés que l'on appelle des demi-piles. Les électrodes de ces demi-piles sont reliées par un fil, et les solutions d'électrolytes, par un pont salin.

Lorsque du zinc métallique est placé dans une solution contenant des ions cuivre (II), le Zn est oxydé en ions Zn^{2+} tandis que les ions Cu^{2+} sont réduits en Cu, ou cuivre métallique. Ceci peut être représenté par l'équation de réaction suivante :



Des électrons sont transférés dans la réaction Zn/Cu^{2+} , mais le système ne génère pas d'énergie électrique car l'oxydant (Cu^{2+}) et le réducteur (Zn) se trouvent dans le même béccher. Cependant, si nous séparons physiquement les demi-réactions et les connectons par un circuit externe, les électrons perdus par le zinc produisent un courant électrique lorsqu'ils se déplacent dans le circuit vers les ions cuivre qui les gagnent.

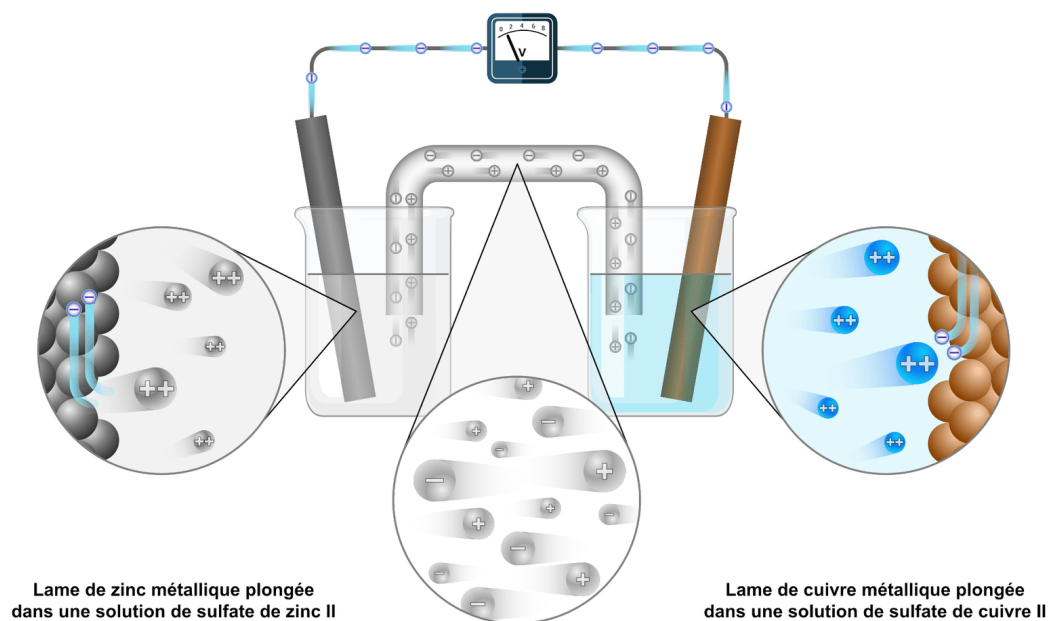
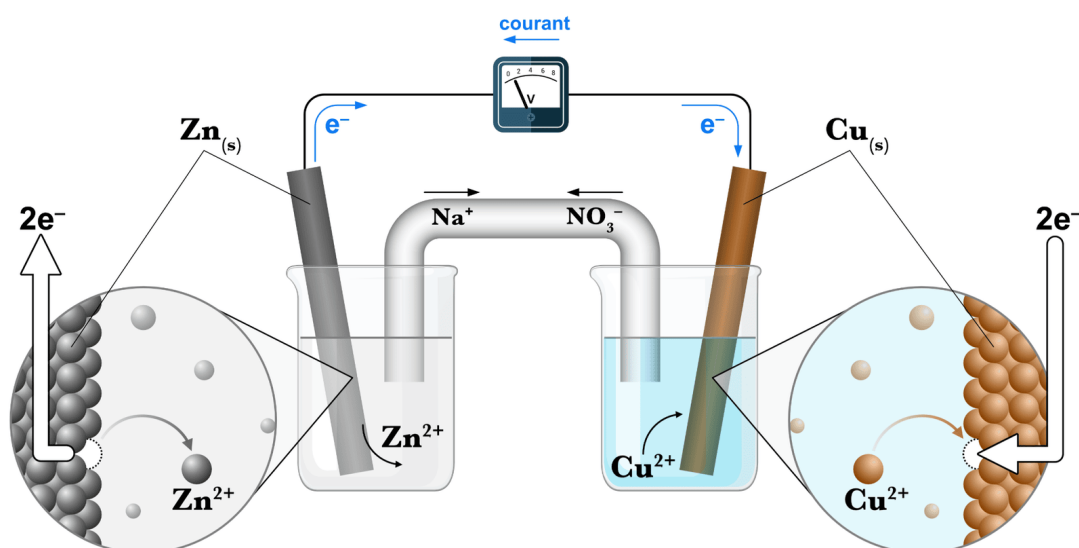


FIGURE 21.1 – Schéma simplifié d'une pile Cu/Zn

21.1.1 Constitution d'une pile

- Une plaque d'un métal M, appelée électrode, plongeant dans une solution contenant des cations M^{n+} constitue une demi-pile.
- Une pile est formée par deux demi-piles reliées par un pont salin.
- Le pont salin permet le passage du courant entre les deux demi-piles en autorisant le déplacement d'ions entre les deux piles.



21.1.2 Fonctionnement d'une pile

- **L'anode (-)**
 - La demi-pile où a lieu l'oxydation est appelée compartiment anodique et toujours représentée à gauche.
 - Le compartiment anodique consiste en une barre de zinc métallique (l'anode) immergée dans une solution aqueuse de Zn^{2+} (ZnSO_4 , par exemple).
 - Le zinc métallique va céder deux électrons qui circuleront dans l'anode. Les ions Zn^{2+} ainsi formés se dissolvent dans la solution.
- **La cathode (+)**
 - La demi-pile où a lieu la réduction est appelée compartiment cathodique et toujours représentée à droite.
 - Le compartiment cathodique consiste en une barre de cuivre métallique (la cathode) immergée dans une solution aqueuse de Cu^{2+} (CuSO_4 , par exemple).
 - Les ions Cu^{2+} vont accepter deux électrons qui circuleront dans la cathode. Le cuivre métallique ainsi formé va s'agréger à la cathode.
- **Signes des électrodes**
 - La charge des électrodes est déterminée par la source des électrons et la direction du flux d'électrons dans le circuit.
 - Dans cette pile, les atomes de Zn sont oxydés à l'anode en ions Zn^{2+} et constituent la source d'électrons.
 - Les ions Zn^{2+} entrent dans le pont salin tandis que les électrons se déplacent à travers l'anode et le fil.
 - Les électrons circulent de gauche à droite dans le fil jusqu'à la cathode, où les ions Cu^{2+} présents dans la solution sont réduits en cuivre métallique.
 - Lorsque la pile fonctionne, les électrons sont continuellement générés à l'anode et consommés à la cathode. Par conséquent, l'anode a un excès d'électrons et la cathode un déficit d'électrons.
 - L'anode porte le signe négatif.
 - La cathode porte le signe positif.
- **Le pont salin**
 - Une pile ne peut fonctionner que si le circuit est complété par un pont salin.
 - Le pont salin est un tube en U inversé contenant des ions spectateurs (NaNO_3 , par exemple) dissous dans un gel qui permet aux ions de diffuser entre les demi-piles.
 - Lorsque les ions Cu^{2+} se réduisent en cuivre métallique, les ions Na^+ passent du pont salin à la solution électrolytique.
 - Lorsque le zinc métallique s'oxyde en ions Zn^{2+} , les ions SO_4^{2-} passent du pont salin à la solution électrolytique.

Le fil électrique et le pont salin complètent le circuit :

- Les électrons se déplacent de gauche à droite à travers le fil.
- Les anions se déplacent de droite à gauche à travers le pont salin.
- Les cations se déplacent de gauche à droite à travers le pont salin.
- **Le sens du courant est l'inverse du sens de déplacement des électrons.**

21.1.3 Notation simplifiée d'une pile

Il existe une notation abrégée utile qui décrit les composants d'une pile électrique. La notation pour la cellule Zn/Cu^{2+} est la suivante :



- Les composants du compartiment anodique sont écrits à gauche et les composants du compartiment cathodique à droite.
- Un double trait vertical indique que les demi-piles sont physiquement séparées.
- Une ligne verticale simple représente une limite entre deux phases.
- Si nécessaire, les concentrations des composants dissous sont indiquées entre parenthèses.
- Les ions du pont salin peuvent figurer dans la notation.

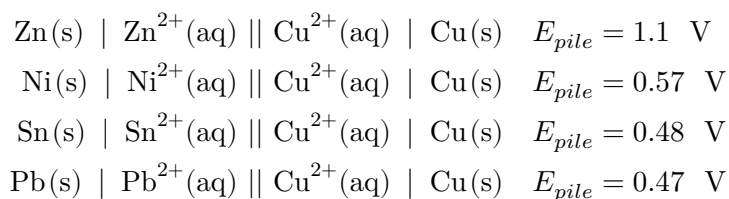
21.2 Potentiels standards de réduction

Entre l'anode et la cathode, l'intensité de l'attraction exercée sur les électrons est appelée **potentiel électrochimique** (E_{pile}) ou **force électromotrice** de la pile. L'unité avec laquelle le potentiel électrique est exprimé est le volt V. Un des moyens de mesurer ce potentiel électrique est de relier un voltmètre entre les pôles de la pile électrique.

Quelle est la pile qui fournirait le plus d'énergie électrochimique ?

La réaction dans une pile est toujours une réaction d'oxydoréduction qui peut être décomposée en deux demi-réactions. Tout comme il est impossible qu'une seule des demi-réactions se produise indépendamment, il est impossible de mesurer le potentiel d'une seule demi-pile.

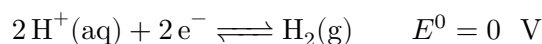
Le potentiel électrochimique d'une pile dépend des demi-piles (cathode et anode) qui la composent. Nous pourrions, en principe, établir un tableau des potentiels de pile pour toutes les combinaisons cathode-anode possibles, bien que cette tâche soit ardue.



...

Cependant, si nous définissons arbitrairement la valeur du potentiel d'une demi-pile particulière comme étant nulle, nous pouvons l'utiliser comme référence pour déterminer les potentiels relatifs des autres demi-piles. C'est l'électrode à hydrogène qui est arbitrairement choisie comme référence.

La demi-pile de référence est une électrode à hydrogène, qui consiste en une électrode de platine traversée par du dihydrogène gazeux (H_2) et immergée dans un acide fort. Ainsi, la demi-réaction de référence est :



Dans les conditions standards, avec une pression de H_2 de 1 atm et une concentration de la solution acide de 1 M, le potentiel de réduction de H^+ à 25°C (E^0) est défini comme étant

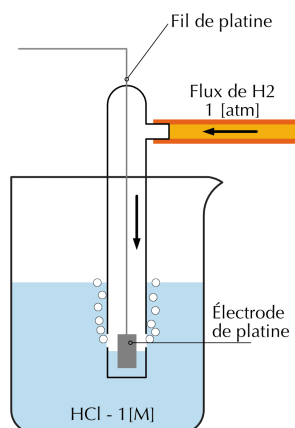
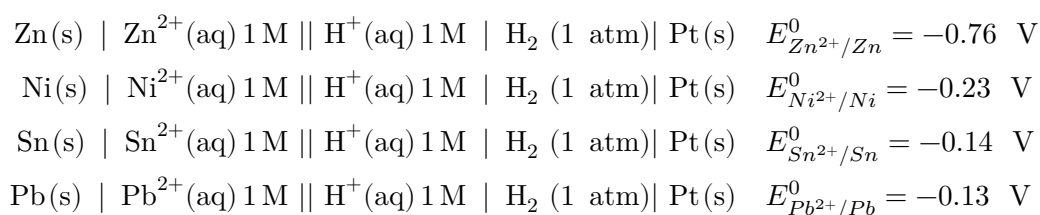


FIGURE 21.2 – Schéma de l'électrode standard à hydrogène.

exactement égal à 0 V. L'exposant ⁰ désigne les conditions à l'état standard et E^0 sera nommé **potentiel standard de réduction**.

Avec un électrode de référence, on peut mesurer le potentiel des autres électrodes :



...

On peut ainsi regrouper dans une table les valeurs de potentiel qui correspondent aux demi-réactions de réduction les plus courantes (**table des potentiels standards de réduction**).

Exercice 21.1

Répondez aux questions suivantes sur les potentiels standards de réduction.

1. Peut-on mesurer le potentiel d'une seule demi-pile isolée ? Pourquoi ?
2. Quelle demi-pile a été choisie comme référence, et quelle valeur de potentiel lui a-t-on attribuée ?
3. Que signifie l'exposant « 0 » dans la notation E^0 ?

21.2.1 Potentiel électrochimique ou force électromotrice (fem)

Une pile convertit l'énergie chimique d'une réaction **spontanée** en énergie cinétique des électrons qui se déplacent dans un circuit électrique. Cette énergie électrique est proportionnelle à la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes.

Par convention, le potentiel standard d'une pile, E_{pile}^0 est donné par la relation suivante :

$$\Delta E_{pile}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0$$

Pour la pile Zn/Cu^{2+} , pour des concentrations de 1 M, sous une pression de 1 atm et une température de 25°C, le voltmètre nous indiquera une tension (ΔE_{pile}^0) de 1.1 V.

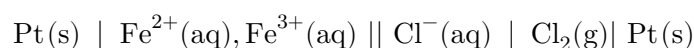
$$\begin{aligned}\Delta E_{pile}^0 &= E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \\ &= 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.1 \text{ V}\end{aligned}$$

Exercice 21.2

Une pile électrochimique est constituée d'une électrode de Mg dans une solution de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ à 1.0 M et d'une électrode de Sn dans une solution de $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ à 1.0 M. Déterminez les deux demi-réactions et la réaction globale de la pile et calculez le potentiel de cette pile aux conditions standard.

Exercice 21.3

Décrivez les demi-réactions et la réaction globale qui ont lieu dans la pile ci-dessous.



Exercice 21.4

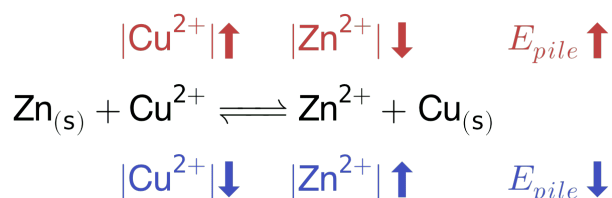
Dessinez un schéma de pile électrique dans laquelle une électrode de cuivre est plongée dans une solution de nitrate de cuivre (II) et une électrode en argent est plongée dans une solution de nitrate d'argent. Écrivez les demi-réaction et la réaction globale. Faites figurer les sens de déplacement des électrons et le sens du courant. Indiquez la f.e.m. obtenue si les conditions correspondent aux conditions standards.

21.3 Effet de la concentration sur la force électromotrice d'une pile

La plupart des mesures et calculs faisant intervenir des piles ont lieu dans des conditions non standard. La force électromotrice d'une pile varie en fonction de la concentration des solutions.

Qualitativement, la fem d'une pile :

- augmente si on augmente la concentration d'un réactif et
- diminue si on augmente la concentration d'un produit.



	$ Cu^{2+} $	$ Zn^{2+} $	
Non standard	1.5 M	0.075 M	$E_{pile} = 1.142 \text{ V}$
Standard	1 M	1 M	$E_{pile}^0 = 1.103 \text{ V}$
Non standard	0.075 M	1.5 M	$E_{pile} = 1.064 \text{ V}$

Lors de l'utilisation d'une pile, $|Cu^{2+}|$ diminue et $|Zn^{2+}|$ augmente ce qui entraîne une diminution régulière de la tension aux bornes de la pile, jusqu'à ce qu'elle ne soit plus suffisante pour alimenter l'appareil.

Les fabricants de piles cherchent à maximiser la tension. S'il fabrique une pile de Daniell, il va plutôt utiliser une solution qui ne contient pas d'ions Zn^{2+} , ni d'ions susceptibles d'interférer avec la réaction. Une solution de NaCl, par exemple, est un bon choix (pile saline).

Quantitativement, la force électromotrice (tension) d'une pile en fonction des concentrations peut être calculée grâce à l'équation de Nernst qui découle directement de la thermodynamique.

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q$$

avec :

- ΔE : tension aux bornes de la pile V
- ΔE^0 : tension aux bornes de la pile aux conditions standard V
- R : constante des gaz parfaits J/mol K
- T : température absolue K
- n : nombre de moles d'électrons échangés aux cours de la réaction
- F : charge d'une mole d'électrons C (= 96500 C)
- Q : quotient réactionnel

Exercice 21.5

Déterminez le potentiel électrique d'une pile Daniell dont $[\text{Zn}^{2+}] = 1.5 \text{ M}$ et $[\text{Cu}^{2+}] = 0.5 \text{ M}$ à 25°C .

La différence de potentiel de la pile devient nulle lorsque l'équilibre est atteint. La réaction s'arrête et la pile est complètement déchargée. À ce moment, la valeur du quotient réactionnel (Q) est égale à la valeur de la constante d'équilibre (K_c). On a alors :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln K_c = 0$$

$$\begin{aligned}\ln K_c &= \Delta E^0 \cdot \frac{nF}{RT} \\ K_c &= e^{\frac{\Delta E^0 \cdot nF}{RT}}\end{aligned}$$

On peut ainsi avoir accès à la valeur de la constante d'un équilibre rédox d'une réaction à partir de la mesure de la tension standard aux borne d'une pile ou en mesurant une différence de potentiel dans un processus biologique par exemple.

21.4 Électrolyse

Une pile électrochimique produit du courant lorsque la réaction d'oxydoréduction se produit **spontanément**. À l'inverse, une cellule **électrolytique**, utilise l'énergie électrique pour produire une transformation chimique. L'**électrolyse** consiste à forcer un courant à travers un système chimique pour produire une transformation **non spontanée**.

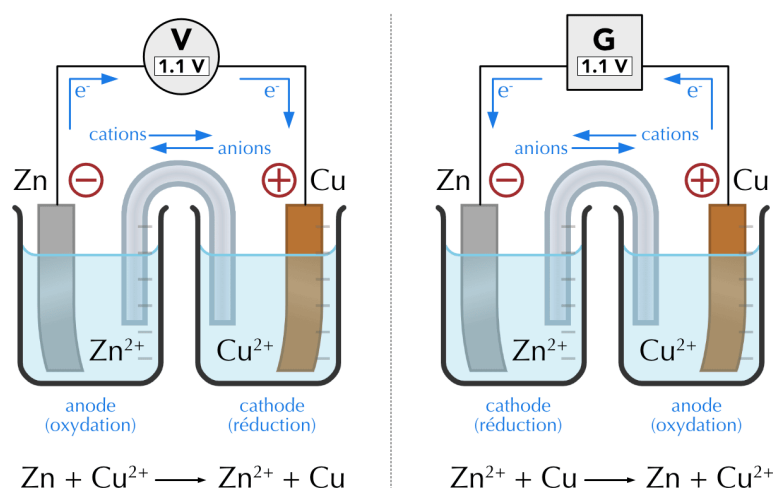


FIGURE 21.3 – Pile électrique et cellule électrolytique.

Une source d'énergie externe force les électrons à traverser la pile dans la direction opposée qui a lieu lors de la décharge d'une pile. Cela nécessite un potentiel externe supérieur au voltage fournis par la pile électrochimique. Le flux d'électrons étant opposé dans les deux cas, l'anode et la cathode sont inversées. De même, le flux des ions à travers le pont salin est opposé dans les deux systèmes.

Dans une cellule électrolytique :

- L'anode est l'électrode où a lieu l'oxydation.
- La cathode est l'électrode où a lieu la réduction.

L'électrolyse est une méthode qui permet de provoquer une transformation chimique en faisant passer un courant électrique à travers le milieu réactionnel. Elle utilise un courant électrique continu pour provoquer une réaction chimique qui n'est pas spontanée.

Les principaux composants nécessaires pour réaliser une électrolyse :

- Un électrolyte : une solution contenant des ions libres, qui sont porteurs du courant électrique dans l'électrolyte.
- Une alimentation en courant continu pour fournir l'énergie nécessaire à la réaction d'oxydoréduction.
- Deux électrodes : deux conducteurs électriques qui constituent l'interface physique entre le circuit électrique et l'électrolyte.

21.4.1 Exemples d'électrolyses de composés purs

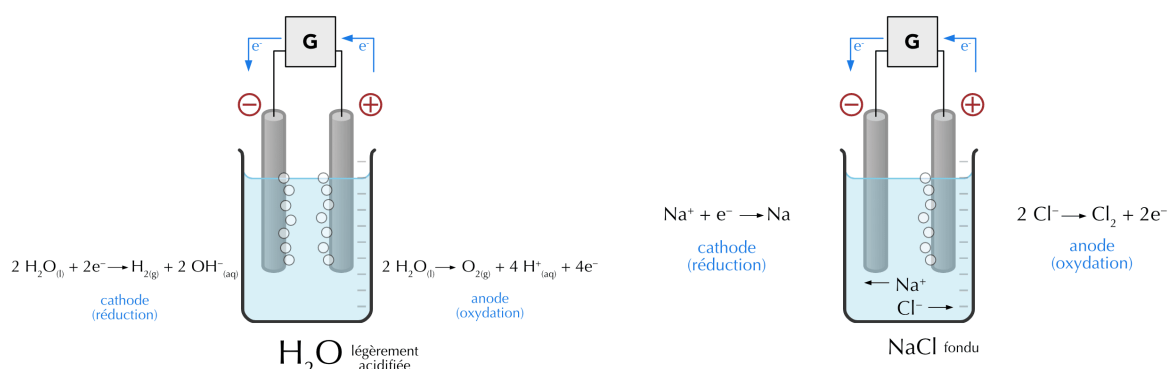


FIGURE 21.4 – Schéma de l'électrolyse de l'eau pure et du chlorure de sodium fondu.

L'eau doit également contenir des ions qui la rendent conductrice, même si ces ions ne participent pas aux réactions aux électrodes.

21.4.2 Prédiction des réactions d'électrolyse

Imaginons que nous faisons l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium dans l'eau. Cette solution serait donc le mélange des deux composés subissant l'électrolyse dans le chapitre précédent. Quelles sont les réactions d'oxydoréduction qui vont avoir lieu dans ce système ?

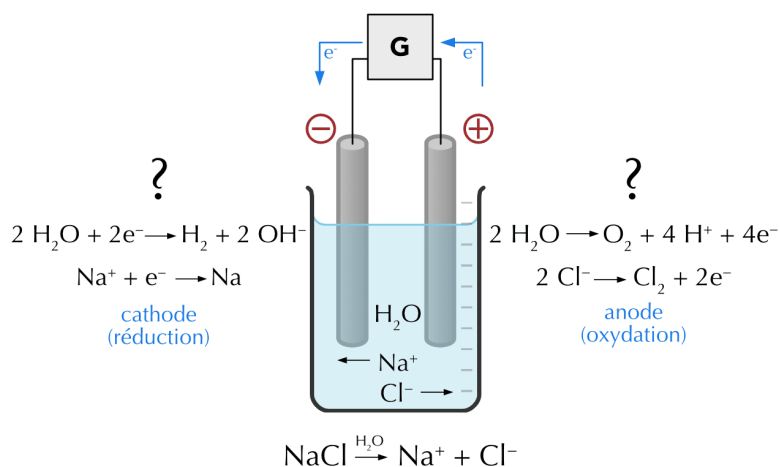


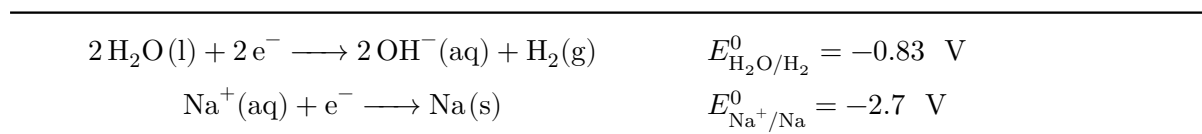
FIGURE 21.5 – Schéma de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium.

Le milieu réactionnel de ce système est composé d'eau (H_2O), de cations sodium (Na^+) et de chlorures (Cl^-). Quatre demi-réactions sont possibles, deux à l'anode et deux à la cathode.

Anode (oxydation) :

$2 \text{Cl}^-_{(aq)} \longrightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^-$	$E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.36 \text{ V}$
$2 \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 4 \text{H}^+_{(aq)} + \text{O}_{2(g)} + 4\text{e}^-$	$E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \text{ V}$

Cathode (réduction) :



Quelle que soit la combinaison de demi-réactions à l'anode et à la cathode, elles donnent toutes une valeur négative de différence de potentiel. Cela signifie simplement que la réaction d'électrolyse ne se produit pas spontanément.

La réaction la plus probable est celle dont la différence de potentiel est la plus faible. C'est celle qui va en premier lieu et spontanément consommer l'énergie fournie par la source d'électricité.

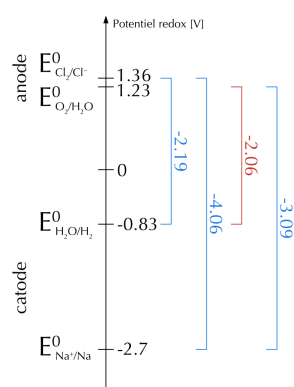
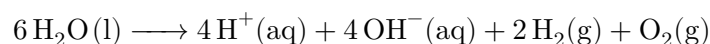


FIGURE 21.6 – Différences de potentiels oxred.

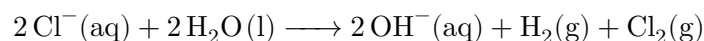
De manière théorique, la réaction d'électrolyse favorisée est celle qui réduit l'eau ($E^0 = -0.83 \text{ V}$) et qui oxyde l'eau ($E^0 = 1.23 \text{ V}$).



Toutefois, de manière pratique, différents facteurs viennent influencer les potentiels standard de réaction :

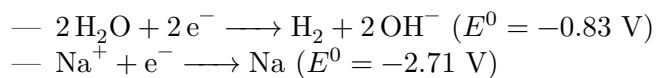
- différentes interactions à la surface des électrodes élèvent la tension requise pour l'électrolyse,
- le fait que les réactifs et les produits ne sont pas forcément dans leur état standard.

Ceci implique que dans l'électrolyse d'une solution de NaCl très diluée, c'est O_2 qui est produit tandis que, dans une solution plus concentrée, c'est presque exclusivement Cl_2 qui est produit. La réaction globale est la suivante :



Exercice 21.6

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse. Deux demi-réactions sont possibles à la cathode :



1. Dans une cellule électrolytique, à quelle électrode a lieu la réduction ? Cette électrode est-elle l'anode ou la cathode ?
2. Une électrolyse est-elle une transformation spontanée ou forcée ?
3. Parmi les deux demi-réactions ci-dessus, laquelle se produit préférentiellement à la cathode ? Justifiez.

21.4.3 Loi de Faraday

La quantité de réactif consommé ou de produit formé lors d'une électrolyse dépend de la quantité de charge transférée aux électrodes, laquelle dépend de l'intensité du courant électrique utilisé et du temps requis pour l'électrolyse. L'unité de charge électrique est le coulomb (C) et la charge portée par un électron est de $-1.6022 \cdot 10^{-19}$ C. Une mole d'électrons représentent donc une charge totale de 96'485 C.

Ces considérations nous permettent de définir une relation mathématique qui nous permet déterminer les quantités de réactif consommé et de produits formés à la fin d'une électrolyse en fonction de différents facteurs (loi de Faraday).

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot 96500}$$

avec

m : masse de la substance g

n : nombre d'électrons transférés

96500 : constante de Faraday C/mol

t : temps s

M : masse molaire de la substance g/mol

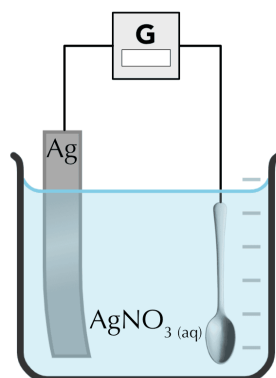


FIGURE 21.7 – Électrodéposition

Exercice 21.7

Électrodéposition

On peut utiliser l'électrolyse pour déposer une couche d'un métal sur un autre métal. L'objet à recouvrir, par exemple une cuillère, est moulé dans un métal bon marché et il est ensuite recouvert d'une mince couche d'un métal plus attrayant, plus résistant à la corrosion et plus coûteux. On imagine le montage ci-dessus.

- Indiquez sur le schéma le sens de déplacement des électrons dans le circuit.
- Indiquez sur le schéma le sens de déplacement des cations et anions dans la solution.
- Indiquez sur le schéma l'anode et la cathode.
- Combien de grammes d'argent se déposent sur la cuillère lors de l'électrolyse de $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ par un courant électrique de 1.73 A pendant 20 minutes ?

21.5 Résumé

- Une pile électrochimique convertit l'énergie d'une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique. Elle est formée de deux demi-piles reliées par un fil et un pont salin. L'oxydation a lieu à l'anode (pôle -) et la réduction à la cathode (pôle +).
- On ne peut pas mesurer le potentiel d'une demi-pile isolée ; on le définit par rapport à l'électrode standard à hydrogène. On obtient ainsi la table des potentiels standards de réduction.
- Le potentiel standard d'une pile est $\Delta E_{pile}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0$. Une valeur positive indique une réaction spontanée.
- Hors des conditions standard, la tension dépend des concentrations selon l'équation de Nernst.
- Une cellule électrolytique utilise une source de courant externe pour forcer une réaction non spontanée. L'oxydation a toujours lieu à l'anode et la réduction à la cathode. Les signes des électrodes sont inversés par rapport à la pile.
- Pour prédire les réactions d'électrolyse, on retient à chaque électrode la demi-réaction dont la différence de potentiel est la plus faible.
- La masse de substance transformée à une électrode vaut $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$.

21.6 Exercices supplémentaires

Exercice 21.8

On réalise l'électrolyse d'une solution de chlorure de cuivre (II) CuCl_2 . On souhaite déposer 5.0 g de cuivre à la cathode selon $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$. Données : $M(\text{Cu}) = 63.55 \text{ g/mol}$; $F = 96500 \text{ C/mol}$. Le courant utilisé est de 2.0 A.

1. Combien de moles d'électrons faut-il faire circuler ?
2. Pendant combien de temps (en minutes) faut-il maintenir le courant ?

Exercice 21.9

On dispose des couples Ag^+/Ag ($E^0 = +0.80 \text{ V}$) et Ni^{2+}/Ni ($E^0 = -0.23 \text{ V}$). On construit une pile avec ces deux demi-piles.

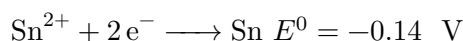
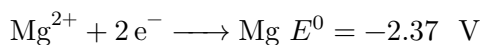
1. Quelle demi-pile est la cathode (réduction) ? Quelle demi-pile est l'anode ?
2. Écrivez l'équation globale spontanée de la pile.
3. Calculez le potentiel standard de la pile ΔE_{pile}^0 .

21.7 Solutions des exercices

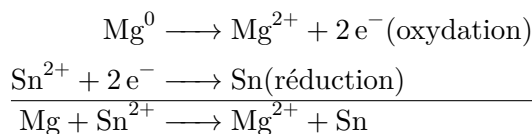
Solution de l'exercice 21.1

1. Non : une demi-réaction ne peut pas se produire seule (il faut toujours une oxydation et une réduction couplées). On ne peut mesurer qu'une différence de potentiel entre deux demi-piles.
2. L'électrode standard à hydrogène (couple H^+/H_2), à laquelle on attribue arbitrairement $E^0 = 0 \text{ V}$.
3. L'exposant « 0 » désigne les conditions standard : concentrations de 1 M, pression des gaz de 1 atm, à 25°C.

Solution de l'exercice 21.2



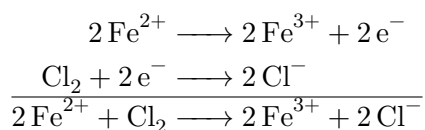
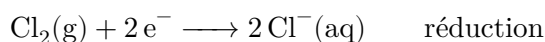
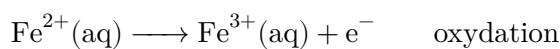
La demi-réaction de l'étain a un potentiel de réduction plus élevé, Sn^{2+} est l'oxydant, Mg^0 est le réducteur.



$$\begin{aligned} \Delta E_{pile}^0 &= E_{cathode}^0 - E_{anode}^0 \\ &= E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 \\ &= -0.14 - (-2.37) = 2.23 \text{ V} \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 21.3

Par convention, l'électrode située à gauche est l'anode, où a lieu l'oxydation. Fe^{2+} est oxydé en Fe^{3+} .



Solution de l'exercice 21.5

$$\begin{aligned}
 \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} &\longrightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+} & \Delta E &= \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q \\
 Q = \frac{|\text{Zn}^{2+}|}{|\text{Cu}^{2+}|} &= \frac{1.5 \text{ M}}{0.5 \text{ M}} = 3 & &= 1.103 \text{ V} - \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot 96500 \text{ C}} \cdot \ln 3 \\
 & & &= 1.089 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 21.6

1. La réduction a lieu à la cathode.
2. Une électrolyse est une transformation non spontanée : elle est forcée par une source de courant externe.
3. La réduction de l'eau ($E^0 = -0.83 \text{ V}$) : c'est la demi-réaction dont le potentiel est le moins négatif, donc celle qui demande le moins d'énergie ; elle se produit préférentiellement. On dégage ainsi du dihydrogène plutôt que du sodium.

Solution de l'exercice 21.7

- Électrons de gauche à droite.
- Cations de gauche à droite / anions de droite à gauche.
- Anode : lame de métal / Cathode : cuillère

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot 96500} \\
 &= \frac{107.9 \text{ g/mol} \cdot 1.73 \text{ A} \cdot 1200 \text{ s}}{1 \cdot 96500 \text{ C/mol}} \\
 &= 2.321 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 21.8

1.

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m}{M} = \frac{5.0}{63.55} = 0.0787 \text{ mol}$$

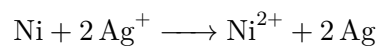
La réduction consomme 2 électrons par atome de cuivre : $n_{e^-} = 2 \cdot 0.0787 = 0.157 \text{ mol}$.

2. À partir de $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$:

$$t = \frac{m \cdot n \cdot F}{M \cdot I} = \frac{5.0 \cdot 2 \cdot 96500}{63.55 \cdot 2.0} = 7.59 \cdot 10^3 \text{ s} \approx 127 \text{ min}$$

Solution de l'exercice 21.9

1. Le couple de plus haut potentiel est réduit : Ag^+/Ag est la cathode. Ni^{2+}/Ni (potentiel plus bas) est l'anode.
2. Cathode : $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Ag}$; anode : $\text{Ni} \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$. Équation globale :



3.

$$\Delta E_{pile}^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0 = 0.80 - (-0.23) = 1.03 \text{ V}$$

La valeur est positive : la réaction est spontanée.

Chapitre 22

Thermochimie

- Définir les notions d'énergie, de travail et de chaleur.
- Énoncer la loi de la conservation de l'énergie ainsi que la première loi de la thermodynamique.
- Utiliser la capacité thermique pour calculer des pertes ou des gains de chaleur.
- Décrire le fonctionnement d'un calorimètre.
- Définir les notions d'enthalpie et de variation d'enthalpie.
- Décrire comment la quantité de chaleur d'une réaction est liée aux quantités de substances.
- Décrire comment l'enthalpie de réaction est liée à l'exo/endo-thermie.
- Calculer les variations d'enthalpie en utilisant les énergies de liaison.
- Utiliser la loi de Hess pour déduire la valeur d'une enthalpie inconnue.

L'énergie est à l'origine de toute transformation physique ou chimique. Aussi bien dans la transformation d'énergie lumineuse en énergie chimique lors de la photosynthèse, ou encore la libération d'énergie sous forme de lumière et de chaleur lors de la combustion d'une bûche, l'énergie rend la vie possible.

La thermodynamique est l'étude de l'énergie et de ses transformations. Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer sur la thermochimie, c'est-à-dire les transferts d'énergie, et en particulier de chaleur, au cours des réactions chimiques.

22.1 Énergie

Énergie

Capacité à fournir un travail ou à transférer de la chaleur.

Contrairement à la matière, l'énergie n'a pas de masse et ne peut être tenue dans nos mains, mais ses effets peuvent être observés et mesurés. L'énergie est une grandeur physique qui caractérise l'état d'un système et qui, de manière globale, est conservée au cours des transformations. **Le travail** est l'énergie utilisée pour déplacer un objet contre une force et **la chaleur** est l'énergie utilisée pour faire augmenter la température d'un objet.

En chimie, le travail est défini comme un transfert d'énergie, résultant d'une transformation.

Un objet peut posséder de l'énergie sous différentes formes :

- l'énergie cinétique, qui est l'énergie due au mouvement de l'objet,
- l'énergie potentielle, qui est l'énergie qu'un objet possède en vertu de sa position par rapport à d'autres objets,
- L'énergie de radiation, qui est l'énergie des ondes électromagnétiques,
- L'énergie thermique, associée au mouvement aléatoire des atomes et des molécules,
- L'énergie chimique, stockée dans les liaisons des composés chimiques.

L'unité du Système International de l'énergie est le joule (J) : $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$. Une autre unité d'énergie courante est la calorie (cal), définie comme la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter de 1°C la température de 1 gramme d'eau : **1 cal = 4.184 J**.

22.2 Système et environnement

Lorsque nous étudions les transferts d'énergie, nous devons nous concentrer sur une partie limitée et bien définie de l'univers. La partie isolée pour être étudiée est appelée **le système**, tout le reste est appelé **l'environnement**. Lorsque l'on étudie les transferts d'énergie qui accompagnent une réaction chimique, les réactifs et les produits constituent le système. Le récipient et tout ce qui se trouve au-delà sont considérés comme l'environnement.

Un système peut être ouvert, fermé ou isolé.

Un système est ouvert	S'il permet des échanges d'énergie et de matière avec l'environnement.
Un système est fermé	S'il peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec l'environnement
Un système est isolé	s'il ne peut échanger ni matière, ni énergie avec l'environnement

L'énergie peut être transférée entre le système et l'environnement sous forme de travail ou de chaleur.

- Le **travail** est l'action d'une force qui agit sur un objet à distance pour le déplacer.
- La **chaleur** est l'énergie qui est transférée d'un objet plus chaud à un objet plus froid.

Presque toutes les réactions chimiques absorbent ou libèrent de l'énergie, généralement sous forme de chaleur.

- La chaleur peut être transmise,
(*d'une substance qui est chaude vers une substance qui est froide.*)
- La chaleur peut être absorbée.
- La chaleur peut être libérée.

La température et la chaleur ne sont pas la même chose :

- La **température** est une mesure du degré d'agitation moyen des particules d'une substance.
- La **chaleur** est la quantité d'énergie qui est transférée lors d'une transformation.

22.3 Première loi de la thermodynamique

Loi de la conservation de l'énergie

Lors d'un changement physique ou chimique, il n'y a pas de création ou de destruction d'énergie.

La loi de la conservation de l'énergie stipule que l'énergie totale d'un système isolé est constante. Cela signifie qu'à l'intérieur d'un système isolé, l'énergie peut être modifiée ou transformée, mais qu'elle ne peut pas être créée ou détruite. La quantité totale d'énergie reste invariable.

Exercice 22.1

Répondez aux questions suivantes.

1. Quelle est la différence entre la chaleur et la température ?
2. Qu'appelle-t-on un système « isolé » ? Peut-il échanger de la matière ? de l'énergie ?
3. Énoncez la loi de conservation de l'énergie.
4. Que représente la variation d'enthalpie ΔH d'une réaction, et que signifie son signe ?

22.4 Calorimétrie

La quantité de chaleur transférée entre le système et son environnement est mesurée par **calorimétrie**.

La **capacité thermique**, ou **chaleur spécifique**, d'une substance (C) indique la capacité de cette substance d'absorber ou de dégager de la chaleur. C'est la quantité de chaleur qu'un gramme d'une substance doit absorber pour élever sa température d'un degré Celsius. Cette grandeur est exprimée en $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{g})$. Chaque substance a une capacité thermique qui lui est propre, celle de l'eau est de $4.184 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{g})$.

Plus la capacité thermique d'une substance est élevée, plus il faut la chauffer pour augmenter sa température. Une substance ayant une faible capacité thermique se réchauffe rapidement, mais se refroidit aussi rapidement.

La quantité de chaleur, q , absorbée par une substance est le produit de sa chaleur spécifique, C , de sa masse et de la variation de température :

$$q = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

q : quantité de chaleur J
 m : masse g
 C_p : capacité thermique $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{g})$
 ΔT : différence de température K

Exercice 22.2

800 g d'eau sont chauffés d'une température de 21°C à 85°C . Quelle quantité de chaleur l'eau a-t-elle absorbée ?

Exercice 22.3

Un morceau de métal inconnu pèse 348 g. Lorsque le morceau de métal absorbe 6.64 kJ de chaleur, sa température passe de 22.4°C à 43.6°C. Déterminez la chaleur spécifique de ce métal et déterminez de quel métal il s'agit.

Exercice 22.4

On mélange 25 mL d'eau à 23°C avec 35 mL d'eau à 80°C. Quelle sera la température finale du mélange, si aucune chaleur n'est transférée à l'environnement ?

22.4.1 Le calorimètre

Pour mesurer la quantité de chaleur libérée ou absorbée au cours d'une réaction chimique. On utilise un récipient spécial dans un système fermé appelé **calorimètre**.

Le transfert d'énergie thermique accompagnant une réaction chimique est responsable du changement de température qui a lieu dans un calorimètre. Si la réaction libère de la chaleur, la chaleur est absorbée par le calorimètre et sa température augmente. Inversement, si la réaction absorbe de la chaleur, alors la chaleur est transférée du calorimètre au système et la température du calorimètre diminue.

La quantité de chaleur absorbée ou libérée par le calorimètre est égale et de signe opposé à la quantité de chaleur produite ou consommée par la réaction.

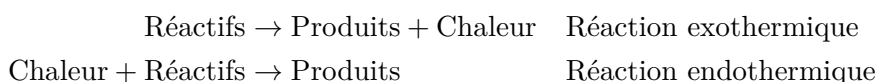
22.5 Réactions exothermiques et endothermiques

Certaines transformations chimiques dégagent de l'énergie alors que d'autres absorbent l'énergie. On parlera alors de réaction exothermique et endothermique.

Lorsqu'un processus se produit au cours duquel le système libère de la chaleur, le processus est dit **exothermique**. La chaleur est transférée du système à l'environnement.

Un processus dans lequel le système absorbe de la chaleur est dit **endothermique**. La chaleur est transférée au système par l'environnement.

En tenant compte de l'énergie échangée dans une équation chimique, on peut les écrire de la façon suivante :



22.6 L'enthalpie (H) et la variation d'enthalpie (ΔH)

Il existe deux types fondamentaux d'énergie : l'**énergie potentielle** et l'**énergie cinétique**. L'énergie potentielle est une énergie stockée qui attend d'être libérée. L'énergie cinétique, en revanche, est l'énergie transformée en mouvement. Lorsque l'eau tombe d'un barrage et fait tourner une turbine, l'énergie potentielle de l'eau est convertie en énergie cinétique. Une fois que toute l'énergie potentielle a été convertie, il ne se passe plus rien. L'eau au fond du barrage n'a plus d'énergie potentielle et ne subit plus de changement.

Dans les composés chimiques, l'énergie potentielle est contenue dans les forces d'attraction entre les ions ou les atomes qui forment les liaisons et la rupture de ces liaisons nécessite un apport d'énergie. Dans les réactions chimiques, certaines liaisons chimiques des réactifs sont rompues (apport d'énergie) pour que de nouvelles liaisons puissent se former dans les produits (libération d'énergie).

Si les produits de la réaction ont moins d'énergie potentielle que les réactifs, on dit que les produits sont plus stables que les réactifs. Le terme stable est utilisé en chimie pour décrire une substance dont l'énergie potentielle est faible et qui, par conséquent, aura peu tendance à subir d'autres transformations. Le fait qu'une réaction se produise, et la quantité d'énergie ou de chaleur associée à la réaction, dépendent de la différence de quantité d'énergie potentielle contenue dans les réactifs et les produits.

La somme des énergies cinétique et potentielle correspond à l'enthalpie de la substance, H .

Enthalpie - H

Énergie totale d'un système à pression constante. (Exprimée en joules J).

Cependant, il est difficile de déterminer expérimentalement l'énergie interne d'une substance. Mesurer des différences d'énergie par la chaleur absorbée ou dégagée lors de transformations est une grandeur plus facilement accessible.

Variation d'enthalpie - ΔH

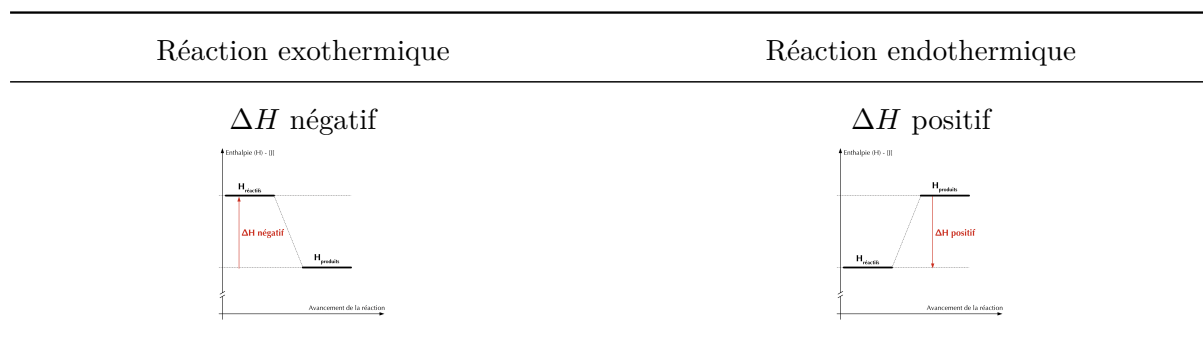
Variation de l'énergie totale du système lors d'une transformation, à pression constante.

La chaleur, dégagée ou absorbée, qui est mesurée lorsqu'une réaction est maintenue à pression constante est représentées par le symbole ΔH . Ainsi, la valeur de ΔH représente le changement

d'enthalpie qui se produit au cours d'une réaction. Les termes **enthalpie de réaction** et **chaleur de réaction** sont utilisés pour dénommer cette valeur.

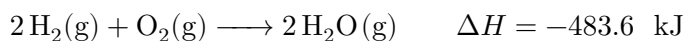
De manière générale, pour déterminer la variation d'enthalpie, on effectue la différence entre l'enthalpie des produits et celle des réactifs.

$$\Delta H = H_{\text{produits}} - H_{\text{réactifs}}$$



Si la valeur est positive, la réaction est endothermique alors que si la valeur obtenue est négative, la réaction est exothermique.

Lorsque l'on donne une valeur numérique de chaleur de réaction, il faut spécifier la réaction étudiée. Par exemple, lorsque 2 moles de dihydrogène brûlent pour former 2 moles d'eau à pression constante, le système libère 483.6 kJ.



Le signe négatif de ΔH indique que la réaction est exothermique. Le ΔH est écrit à la fin de l'équation équilibrée, sans spécifier les quantités de produits chimiques impliqués.

22.7 Échanges de chaleur et réactions chimiques

Pourquoi le chlore réagit-il fortement avec de nombreux éléments et composés, mais pas l'azote ? Quelle est la différence entre les molécules de Cl_2 et les molécules de N_2 qui explique cette différence de réactivité ? La réponse est que la triple liaison azote-azote est beaucoup plus forte que la liaison simple chlore-chlore et qu'elle ne peut pas être rompue aussi facilement dans les réactions chimiques.

Énergie de liaison

Quantité d'énergie qui doit être fournie pour rompre une liaison et séparer les atomes d'une mole de molécules à l'état gazeux.

Plus l'énergie de liaison est élevée, plus la liaison entre les atomes ou les ions est stable. La triple liaison du diazote, par exemple, a une énergie de liaison de 946 kJ/mol, alors que la liaison simple dans le dichlore a une énergie de liaison de 243 kJ/mol. La plus grande stabilité de la triple liaison dans N_2 explique pourquoi les molécules de diazote sont moins réactives que les molécules de Cl_2 .

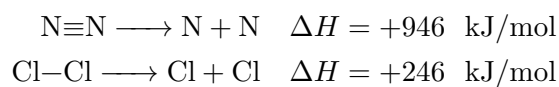
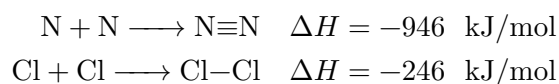


TABLE 22.1 – Énergies de liaison moyennes de liaisons communes

liaison	kJ/mol	liaison	kJ/mol	liaison	kJ/mol
C–H	413	N–H	391	C=C	614
C–C	347	N–N	160	C≡C	839
C–N	305	N–Cl	200	C=O	745 ¹
C–O	358	N–O	201	O=O	498
C–Cl	339	H–H	432	N=O	607
Cl–Cl	243	O–H	467	O≡N	891
H–Cl	427	O–Cl	203	N≡N	946

- La rupture de liaisons, un processus qui absorbe de la chaleur, est endothermique.
- La formation d'une liaison, un processus qui libère de la chaleur, est exothermique.

La quantité d'énergie libérée lors de la formation d'une liaison est égale à la quantité d'énergie absorbée lors de la rupture de cette liaison. La quantité de chaleur transférée lors d'un changement dans un sens est égale à la quantité de chaleur transférée dans le sens opposé.

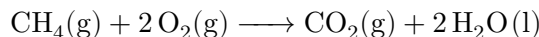


Dans toute réaction chimique, certaines liaisons des réactifs sont rompues et de nouvelles liaisons sont formées dans les produits. La différence entre l'énergie thermique absorbée lors de la rupture des liaisons et l'énergie thermique libérée lors de la formation des liaisons est la chaleur de réaction.

1. Énergie de la liaison C=O dans CO₂ est de 799 kJ/mol.

22.7.1 Bilan énergétique d'une réaction

Lorsque l'énergie totale des liaisons formées dans les produits **est supérieure** à l'énergie totale des liaisons rompues dans les réactifs, il en résulte que de l'énergie est libérée et la réaction est exothermique. Prenons par exemple la combustion d'une mole de méthane.



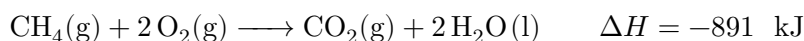
Calculons le ΔH de la réaction :

Réactifs	Produits
$(\text{C}-\text{H}) \times 4 = -413 \cdot 4 = -1652 \text{ kJ}$	$(\text{C}=\text{O}) \times 2 = -799 \cdot 2 = -1598 \text{ kJ}$
$(\text{O}=\text{O}) \times 2 = -498 \cdot 2 = -996 \text{ kJ}$	$(\text{H}-\text{O}) \times 4 = -467 \cdot 4 = -1868 \text{ kJ}$
<i>total</i> = -2648 kJ	<i>total</i> = -3466 kJ

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_{\text{produits}} - H_{\text{réactifs}} \\ &= -3466 - (-2648) = -818 \text{ kJ (valeur estimée)} \end{aligned}$$

La valeur mesurée de la variation d'enthalpie pour la combustion d'une mole de méthane est de 891 kJ.

Les énergies données dans la table Table 22.1 sont des énergies moyennes et peuvent varier en fonction de l'environnement chimique dans lequel se trouve la liaison. Le ΔH calculé pour une réaction en utilisant les énergies de liaison moyennes peut différer légèrement de la valeur obtenue expérimentalement.



Il est correct de dire :

- La combustion de 1 mole de méthane s'accompagne d'une perte de 891 kJ.
- La réaction de 2 moles de dioxygène avec le méthane s'accompagne d'une perte de 891 kJ.
- La réaction de 1 mole de dioxygène avec le méthane s'accompagne d'une perte de 446 kJ.
- La formation de 1 mole de gaz carbonique par combustion du méthane s'accompagne d'une perte de 891 kJ.
- La formation de 1 mole d'eau gazeuse par combustion du méthane s'accompagne d'une perte de 446 kJ.

On a donc le choix de la substance de référence, mais il faut le mentionner dans l'unité.

Exercice 22.5

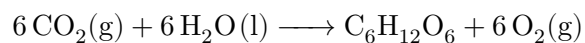
Estimer le ΔH , en kJ, de la réaction entre le dihydrogène et le dioxygène pour former de l'eau et indiquez si la réaction est endo- ou exothermique.

Exercice 22.6

Calculez la quantité de chaleur libérée lors de la combustion de 7.50 g de méthane.

Exercice 22.7

Durant la photosynthèse, les plantes convertissent le dioxyde de carbone et l'eau en glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) selon l'équation équilibrée suivante :



Estimez le ΔH de la réaction en utilisant les énergies de liaisons et indiquez si la réaction est endo- ou exothermique.

22.8 La variation d'enthalpie standard (ΔH°)

Les réactions pouvant se dérouler dans des conditions de température et de pression très variables, on définit une référence commune en utilisant les conditions standard. On considère que les réactifs et les produits se trouvent dans leur état aux conditions standard.

- température : 298 K (25°C)
- pression : 1 bar (100 kPa)
- concentration : 1 mol/l dans le cas de solutions

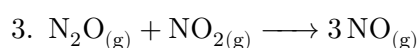
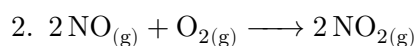
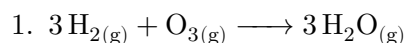
De cette manière, on peut définir la variation d'enthalpie standard de toute réaction à l'aide des variations d'enthalpies standard de formation des réactifs et des produits.

$$\Delta H^\circ = \sum n_p \cdot \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum n_r \cdot \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

n_p et n_r sont les coefficients stoechiométriques des réactifs et produits de la réaction étudiée.

Exercice 22.8

À l'aide de la table d'enthalpie de formation ci-dessous, calculez la différence d'enthalpie des réactions suivantes :

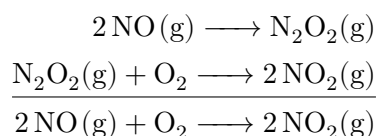


Substance	ΔH_f° kJ/mol	Substance	ΔH_f° kJ/mol
$\text{H}_{2(\text{g})}$	0	$\text{N}_{2(\text{g})}$	0
$\text{O}_{2(\text{g})}$	0	$\text{N}_{(\text{g})}$	472.704
$\text{O}_{3(\text{g})}$	142.7	$\text{NO}_{(\text{g})}$	90.25
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-241.82	$\text{NO}_{2(\text{g})}$	33.2
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-285.83	$\text{N}_2\text{O}_{(\text{g})}$	81.6

22.9 La loi de Hess

On représente généralement une réaction chimique par une équation équilibrée avec des réactifs qui se transforment en produits. Cette représentation est une représentations simplifiée. Dans la majorité des réactions chimiques, les réactifs forment un ou plusieurs intermédiaires qui mènent aux produits. Ainsi, on peut décomposer une réaction en une succession de réactions intermédiaires. C'est ce qu'on appelle un mécanisme réactionnel.

Par exemple, la formation du dioxyde d'azote à partir d'oxyde d'azote et de dioxygène est une réaction qui comporte deux étapes intermédiaires.

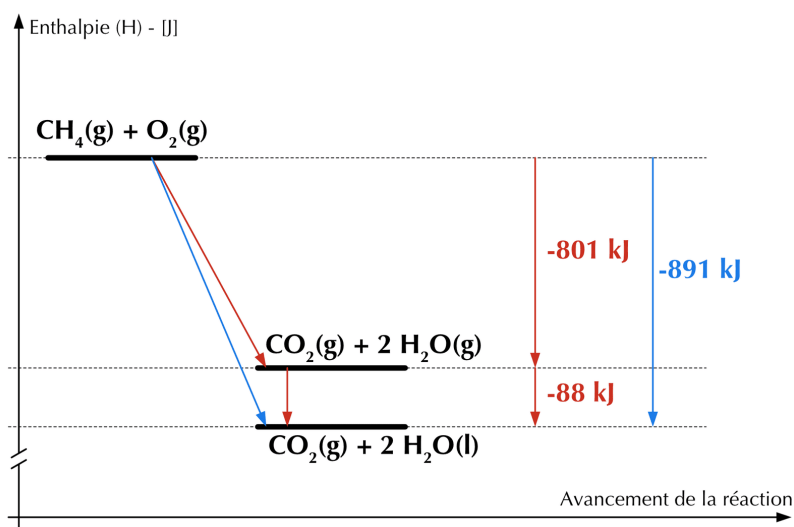
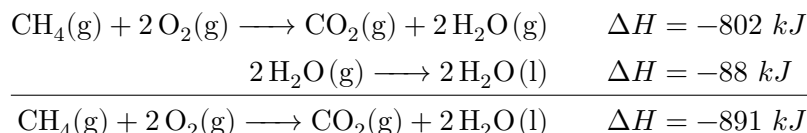


La variation d'enthalpie lors d'une réaction ne dépend que de l'état initial des réactifs et de l'état final des produits si la transformation s'effectue soit à volume constant, soit à pression constante.

Loi de Hess

Si une réaction se déroule en plusieurs étapes, la variation d'enthalpie de la réaction est égale à la somme des variations d'enthalpie des différentes étapes.

L'échange de chaleur lors d'une transformation chimique ne dépend pas du chemin parcouru pour aller de l'état initial à l'état final.



Pour déterminer la chaleur d'une réaction par la loi de Hess, on doit suivre certaines règles.

- Les termes identiques situés du même côté de l'équation s'additionnent.
- Les termes identiques situés de part et d'autre de l'équation se soustraient.
- Si on inverse une équation, on doit aussi inverser le signe du ΔH .
- Si on modifie les coefficients d'une équation chimique en les multipliant ou en les divisant par un facteur commun, on doit aussi multiplier ou diviser la valeur du ΔH par ce même facteur.

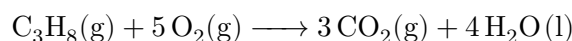
22.9.1 Enthalpie de formation et enthalpies de réaction

Nous pouvons utiliser la loi de Hess pour calculer les variations d'enthalpie pour un grand nombre de réactions à partir de valeurs référencées dans des tables. Il existe des tableaux de chaleurs de **vaporisation**, de **fusion**, de **combustion**, etc..

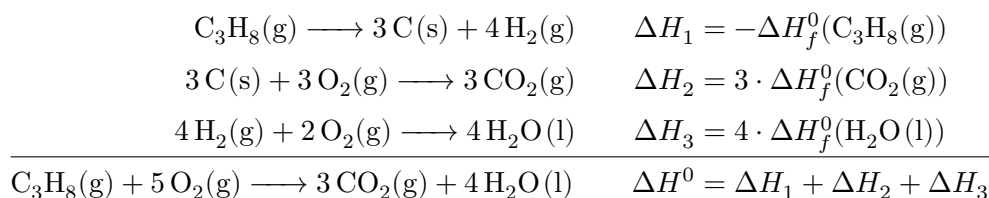
Une transformation importante utilisée en thermochimie est la **chaleur de formation** ou **enthalpie de formation**. Elle est représentée par le symboles ΔH_f^0 . L'indice "f" indique la réaction de formation du composé et l'indice "0", indique que cette valeur est mesurée aux conditions standard de température et pression. On parlera de l'**enthalpie standard de formation** d'un composé.

L'**enthalpie de formation** est importante dans la mesure où elle nous permet de calculer une **enthalpie de réaction**.

Prenons, par exemple, la combustion du propane aux conditions standards :



Nous pouvons écrire cette équation comme la somme de trois équations associées aux enthalpies standards de formation :



En remplaçant les enthalpies de formation par les valeurs contenues dans les tables :

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -\Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) + 3 \cdot \Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 4 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \\ &= -(-104.6 \text{ kJ}) + 3 \cdot (-393.5 \text{ kJ}) + 4 \cdot (-285.8 \text{ kJ}) \\ &= -2219 \text{ kJ} \end{aligned}$$

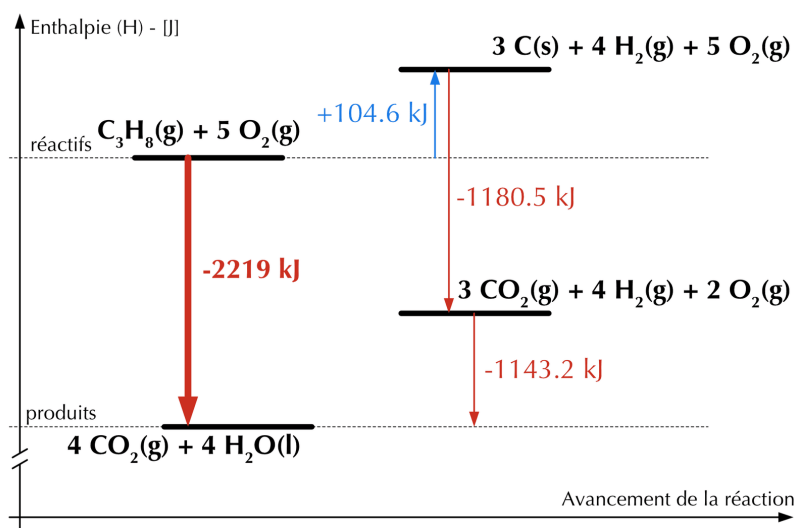
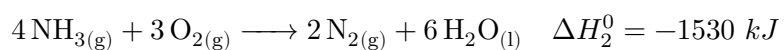
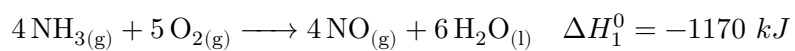


FIGURE 22.1 – Diagramme d'enthalpie de la combustion du propane.

Exercice 22.9

En utilisant les deux équations ci-dessous, déterminez l'enthalpie de formation (ΔH_f^0) du monoxyde d'azote, NO.



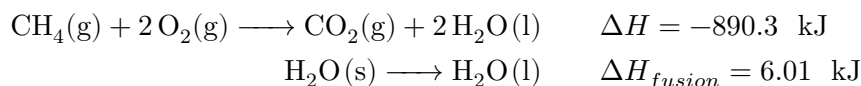
22.10 Résumé

- L'énergie est la capacité à fournir un travail ou à transférer de la chaleur. Le travail déplace un objet contre une force; la chaleur est l'énergie transférée d'un corps chaud vers un corps froid. La température et la chaleur sont des grandeurs distinctes
- Unité : le joule ($1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$).
- L'énergie ne peut être ni créée ni détruite; l'énergie totale d'un système isolé est constante.
- Un système est ouvert, fermé ou isolé selon qu'il échange matière et/ou énergie avec l'environnement.
- L'enthalpie H est l'énergie totale d'un système à pression constante; la variation d'enthalpie est la chaleur de réaction (à pression constante).
- $\Delta H < 0$: réaction exothermique; $\Delta H > 0$: réaction endothermique. La valeur de ΔH est proportionnelle aux quantités de matière : il faut préciser la substance de référence.
- L'énergie de liaison est l'énergie nécessaire pour rompre une mole de liaisons à l'état gazeux. Rompre une liaison est endothermique, en former une est exothermique.
- La variation d'enthalpie standard (ΔH^0) se calcule à partir des enthalpies standard de formation.
- ΔH ne dépend que des états initial et final, pas du chemin suivi.
- On peut combiner des réactions pour obtenir l'enthalpie d'une réaction inconnue.

22.11 Exercices supplémentaires

Exercice 22.10

Un calorimètre à glace permet de mesurer des quantités de chaleur en déterminant la quantité de glace fondue. Combien de grammes de glace peut-on faire fondre grâce à la chaleur libérée par la combustion de 875 mL de CH_4 gazeux, mesurés à 25°C et à 99.7 kPa ?



Exercice 22.11

On plonge un morceau de fer de 150 g, chauffé à 95°C , dans 200 g d'eau à 20°C , dans un calorimètre parfaitement isolé. Capacités thermiques : $C_p(\text{Fe}) = 0.449 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{g})$, $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4.184 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{g})$. Calculez la température finale du système.

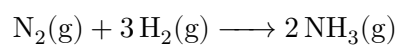
Exercice 22.12

Déterminez l'enthalpie de la réaction $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$ à partir des données suivantes :

- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta H_1 = -393.5 \text{ kJ}$
- $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta H_2 = -283.0 \text{ kJ}$

Exercice 22.13

Estimez, à l'aide des énergies de liaison, la variation d'enthalpie de la synthèse de l'ammoniac :



La réaction est-elle exo- ou endothermique ? Énergies de liaison : $\text{N}\equiv\text{N} = 946$, $\text{H}-\text{H} = 432$, $\text{N}-\text{H} = 391$ kJ/mol.

22.12 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 22.1

1. La température mesure le degré d'agitation moyen des particules ; la chaleur est la quantité d'énergie transférée d'un corps chaud vers un corps froid lors d'une transformation.
2. Un système isolé n'échange ni matière ni énergie avec l'environnement. (Un système fermé échange de l'énergie mais pas de matière ; un système ouvert échange les deux.)
3. Lors d'un changement physique ou chimique, l'énergie n'est ni créée ni détruite : l'énergie totale d'un système isolé reste constante.
4. $\Delta H = H_{\text{produits}} - H_{\text{réactifs}}$ est la chaleur échangée à pression constante. $\Delta H < 0$: réaction exothermique (le système libère de la chaleur) ; $\Delta H > 0$: réaction endothermique (le système absorbe de la chaleur).

Solution de l'exercice 22.2

$$\begin{aligned}
 q_{\text{H}_2\text{O}} &= m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{p, \text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T_{\text{H}_2\text{O}} \\
 &= 800 \text{ g} \cdot 4.184 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{g}) \cdot (85 - 21) \\
 &= 214221 \text{ J} = 214.2 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 22.3

$$\begin{aligned}
 q_{\text{m}} &= m_{\text{m}} \cdot C_{p, \text{m}} \cdot \Delta T_{\text{m}} \quad \Rightarrow \quad C_{p, \text{m}} = \frac{q_{\text{m}}}{m_{\text{m}} \cdot \Delta T_{\text{m}}} \\
 &= \frac{6.64 \cdot 10^3 \text{ J}}{348 \text{ g} \cdot (43.6 - 22.4)} \\
 &= 0.900 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{g})
 \end{aligned}$$

Le métal pourrait être de l'aluminium $C_{p, \text{Al}} = 0.897 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{g})$.

Solution de l'exercice 22.4

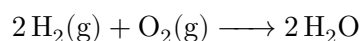
Le système n'échange pas de chaleur avec l'environnement :

$$\begin{aligned}
 q_{\text{dégagée}} + q_{\text{absorbée}} &= 0 \\
 q_{\text{dégagée}} &= -q_{\text{absorbée}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q_{\text{dégagée}} &= m_1 \cdot C_{p, 1} \cdot \Delta T_1 & q_{\text{absorbée}} &= m_2 \cdot C_{p, 2} \cdot \Delta T_2 \\
 &= 35 \text{ g} \cdot 4.184 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{g}) \cdot (T_f - 80) & &= 25 \text{ g} \cdot 4.184 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{g}) \cdot (T_f - 23) \\
 &= 146.44 \cdot T_f - 11715.2 & &= 104.6 \cdot T_f - 2405.8
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q_{\text{dégagée}} &= -q_{\text{absorbée}} \\
 146.44 \cdot T_f - 11715.2 &= -104.6 \cdot T_f + 2405.8 \\
 146.44 \cdot T_f + 104.6 \cdot T_f &= 11715.2 + 2405.8 \\
 T_f \cdot (146.44 + 104.6) &= 11715.2 + 2405.8 \\
 T_f &= \frac{11715.2 + 2405.8}{146.44 + 104.6} = 56.25 \text{ } ^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 22.5

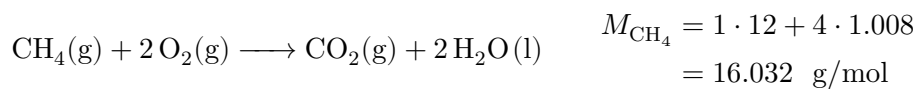


Réactifs	Produits
$(\text{H}-\text{H}) \times 2 = -432 \cdot 2 = -864 \text{ kJ}$	$(\text{H}-\text{O}) \times 4 = -467 \cdot 4 = -1868 \text{ kJ}$
$(\text{O}=\text{O}) \times 1 = -498 \cdot 1 = -498 \text{ kJ}$	$\text{total} = -1868 \text{ kJ}$
$\text{total} = -1362 \text{ kJ}$	

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \Sigma E_{\text{produits}}^{\text{liaison}} - \Sigma E_{\text{réactifs}}^{\text{liaison}} \\
 &= -1868 - (-1362) = -506 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

ΔH négatif, donc réaction exothermique.

Solution de l'exercice 22.6

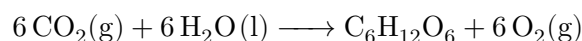
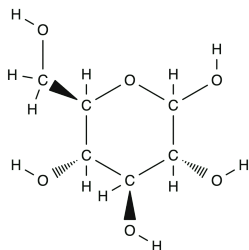


$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} = \frac{7.50 \text{ g}}{16.032 \text{ g/mol}} = 0.468 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= -891 \text{ kJ/mol} & q &= -891 \text{ kJ/mol} \cdot 0.468 \text{ mol} \\
 & & &= -417 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

La valeur négative indique que la chaleur est dégagée (réaction exothermique).

Solution de l'exercice 22.7



Réactifs	Produits
$(\text{C}=\text{O}) \times 12 = -799 \cdot 12 = -9588 \text{ kJ}$	$(\text{C}-\text{C}) \times 5 = -347 \cdot 5 = -1735 \text{ kJ}$
$(\text{O}-\text{H}) \times 12 = -467 \cdot 12 = -5604 \text{ kJ}$	$(\text{C}-\text{H}) \times 7 = -413 \cdot 7 = -2891 \text{ kJ}$
$\text{total} = -15192 \text{ kJ}$	$(\text{C}-\text{O}) \times 7 = -358 \cdot 7 = -2506 \text{ kJ}$
	$(\text{O}-\text{H}) \times 5 = -467 \cdot 5 = -2335 \text{ kJ}$
	$(\text{O}=\text{O}) \times 6 = -498 \cdot 6 = -2988 \text{ kJ}$
	$\text{total} = -12455 \text{ kJ}$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Sigma E_{\text{produits}}^{\text{liaison}} - \Sigma E_{\text{réactifs}}^{\text{liaison}} \\ &= -12455 - (-15192) = +2737 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La production d'une mole de glucose par photosynthèse absorbe 2737 kJ.

La valeur positive indique que la réaction est endothermique.

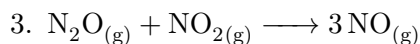
Solution de l'exercice 22.8

1.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [3 \cdot (-241.82)] - [3 \cdot 0 + 1 \cdot 142.7] \\ &= -868 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

2.

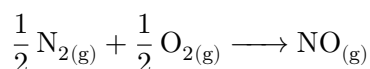
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [2 \cdot 33.2] - [2 \cdot 90.25 + 1 \cdot 0] \\ &= -114 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$



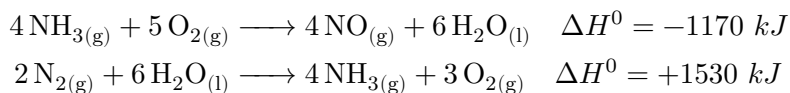
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [3 \cdot 90.25] - [1 \cdot 81.6 + 1 \cdot 33.2] \\ &= 156 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 22.9

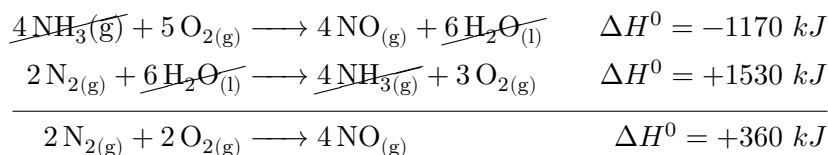
On cherche une enthalpie de **formation**. L'équation chimique que l'on cherche sera de la forme.



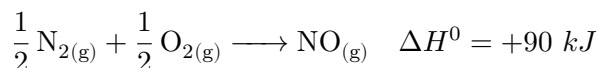
On inverse la seconde équation et on inverse également le signe de ΔH_2^0 .



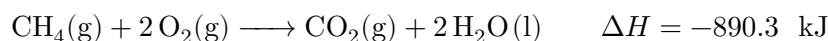
On fait le bilan pour obtenir une équation globale :



Une réaction d'enthalpie de formation est exprimée pour une mole de NO formé. Par conséquent, on divise tous les termes de l'équation par 4, y compris ΔH^0 .



Solution de l'exercice 22.10



Calcul de la quantité de CH_4 brûlée :

$$\begin{aligned} p \cdot V = n \cdot R \cdot T & \Rightarrow n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{99.7 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 8.75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{ K}} \\ & = 0.0352 \text{ mol de CH}_4 \end{aligned}$$

- La combustion de 1 mole de CH_4 va libérer 890.3 kJ donc,
- La combustion de 0.0352 mole de CH_4 va libérer $0.0352 \text{ mol} \cdot 890.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 31.34 \text{ kJ}$.
- 6.01 kJ feront fondre 18.016 grammes d'eau donc,
- 31.34 kJ feront fondre 93.9 grammes d'eau.

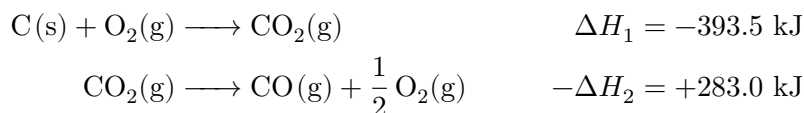
Solution de l'exercice 22.11

Dans un calorimètre isolé, la chaleur cédée par le fer est absorbée par l'eau : $q_{\text{Fe}} + q_{\text{H}_2\text{O}} = 0$.

$$\begin{aligned}
 150 \cdot 0.449 \cdot (T_f - 95) + 200 \cdot 4.184 \cdot (T_f - 20) &= 0 \\
 67.35 \cdot (T_f - 95) + 836.8 \cdot (T_f - 20) &= 0 \\
 (67.35 + 836.8) \cdot T_f &= 67.35 \cdot 95 + 836.8 \cdot 20 = 23134 \\
 T_f &= \frac{23134}{904.15} = 25.6 \text{ °C}
 \end{aligned}$$

Solution de l'exercice 22.12

On conserve la première équation et on inverse la seconde (en changeant le signe de son ΔH) :



En additionnant, CO_2 et une partie du O_2 se simplifient :

**Solution de l'exercice 22.13**

Réactifs	Produits
$(\text{N}\equiv\text{N}) \times 1 = -946 \text{ kJ}$	$(\text{N}-\text{H}) \times 6 = -391 \cdot 6 = -2346 \text{ kJ}$
$(\text{H}-\text{H}) \times 3 = -432 \cdot 3 = -1296 \text{ kJ}$	$total = -2346 \text{ kJ}$
$total = -2242 \text{ kJ}$	

$$\Delta H = \sum E_{\text{produits}}^{liaison} - \sum E_{\text{réactifs}}^{liaison} = -2346 - (-2242) = -104 \text{ kJ}$$

$\Delta H < 0$: la réaction est exothermique. (Chaque molécule NH_3 comporte 3 liaisons N–H, soit 6 pour 2 molécules.)

Chapitre 23

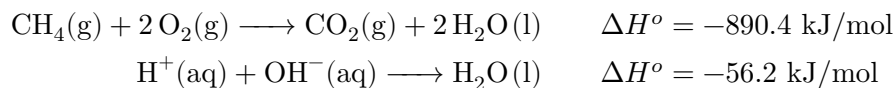
Thermodynamique

- Définir les notions d'entropie et de variation d'entropie.
- Énoncer les deuxième et troisième lois de la thermodynamique.
- Calculer l'entropie d'une réaction à partir des entropies standards.
- Appliquer la loi de Gibbs pour déterminer la spontanéité d'une réaction.
- Appliquer la loi de Gibbs pour effectuer des calculs d'énergie libre standard de réaction.
- Décrire comment énergie libre est reliée à l'équilibre chimique.
- Interpréter les données thermodynamiques pour prédire les conditions de spontanéité d'une réaction.
- Résoudre des problèmes quantitatifs impliquant la variation d'entropie, la spontanéité et la relation à l'équilibre chimique.

La thermodynamique est l'étude de l'énergie et de ses transformations. Dans le chapitre sur la thermochimie, nous nous sommes concentrés sur les transferts de chaleur au cours des réactions chimiques. Nous allons développer d'autres aspects des transferts d'énergie dans ce chapitre.

Nous avons appelé **transformation spontanée**, une transformation qui se produit dans des conditions spécifiques (température, pression et concentration). Une transformation qui ne se produit pas dans des conditions spécifiques est dite **non spontanée**. Nous avons également vu qu'une transformation spontanée dans une direction n'est pas spontanée dans la direction inverse.

Les réactions qui entraînent une diminution de l'énergie d'un système sont souvent spontanées.



Nous pourrions conclure que les réactions exothermiques ont tendance à être spontanées. Cependant, ça n'est pas toujours le cas. Par exemple, lorsque la glace fond, le processus est endothermique et spontané.



Cet exemple montre que le signe de ΔH seul ne permet pas de prédire la spontanéité d'une réaction. la thermodynamique nous permettra de déterminer si une transformation est spontanée ou non pour des conditions données.

TABLE 23.1 – Exemples de transformations spontanées et non spontanées.

Spontané	Non spontané
La glace fond à température ambiante.	La glace solidifie à température ambiante.
Le sodium métallique réagit avec l'eau pour former de l'hydroxyde de sodium et du dihydrogène.	L'hydroxyde de sodium réagit avec l'hydrogène pour produire du sodium métallique et de l'eau.
La corrosion du fer à température ambiante.	La transformation de la rouille en fer métallique à température ambiante.

23.1 L'entropie (S)

Entropie - S

Mesure du degré de désordre d'un système. (Exprimée en joules par Kelvin J/K).

Plus le désordre est grand, plus l'entropie est élevée.

Exercice 23.1

Classez les états de la matière par ordre d'entropie croissant :

23.2 La deuxième loi de la thermodynamique

Deuxième loi de la thermodynamique

L'entropie de l'univers entier augmentera toujours avec le temps.

Supposons que vous construisiez un chateau de cartes. Le processus n'est pas spontané car vous allez dépenser de l'énergie pour bâtir le chateau. Les cartes sont arrangées au dessus de la table, l'énergie potentielle du système est élevée. Les cartes sont disposées dans des positions très spécifiques, le degré de désordre de votre chateau est bas.

Un courant d'air fait voler votre chateau de cartes par terre. Le processus est spontané car les cartes ont pris leurs nouvelles positions toute seules. Les cartes sont disposées à plat sur la table, l'énergie potentielle du système est plus basse. Les cartes sont disposées aléatoirement sur la table, le degré de désordre de votre chateau est élevé.

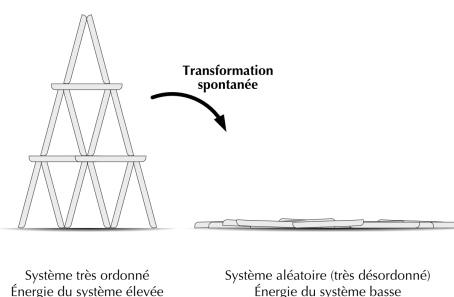


FIGURE 23.1 – Deuxième loi de la thermodynamique

Un processus spontané suit donc naturellement deux tendances :

- Le système évolue spontanément vers un état d'énergie plus faible.
- Le système évolue spontanément vers un état plus désordonné.

Cela signifie que chaque processus aura tendance à évoluer spontanément vers un plus grand désordre. Le désordre est beaucoup plus probable que l'ordre. Cela s'applique également aux réactions chimiques.

23.3 La troisième loi de la thermodynamique

Comme elle est une mesure du désordre, l'entropie doit être nulle dans un système parfaitement régulier et sans désordre. Une substance cristalline au zéro absolu de température, où les mouvements atomique et moléculaire cessent, est considérée d'ordre parfait.

Troisième loi de la thermodynamique

L'entropie d'une substance pure et parfaitement cristalline est nulle à 0 K.

La troisième loi de la thermodynamique permet de déterminer l'entropie d'une substance à partir de données expérimentales. On transfère lentement de la chaleur à une substance qui se trouve à 0 K et on mesure sa température.

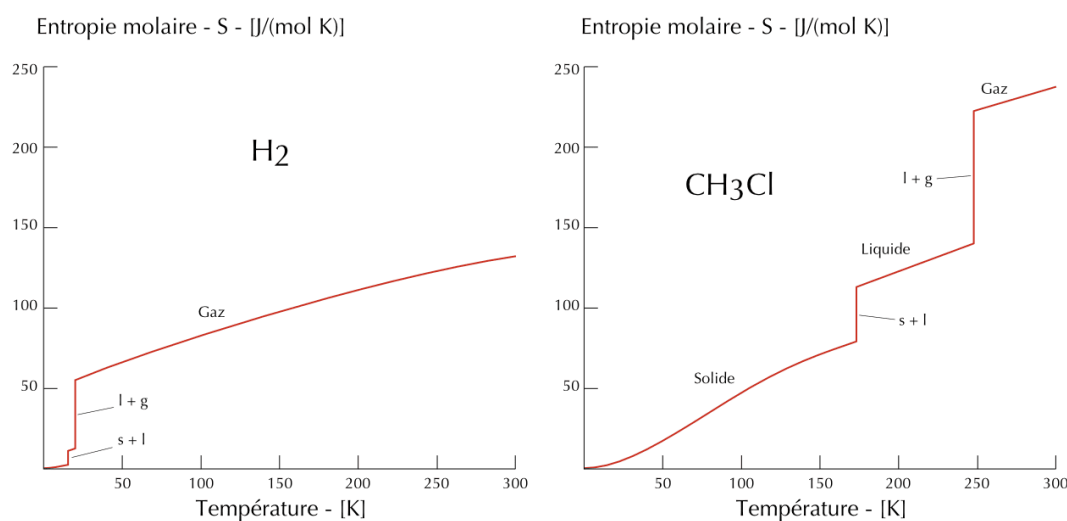


FIGURE 23.2 – Entropies du dihydrogène et du chlorométhane en fonction de la température.

Exercice 23.2

Répondez aux questions suivantes sur l'entropie.

1. Qu'est-ce que l'entropie d'un système ? Dans quelle unité s'exprime-t-elle ?
2. Énoncez la deuxième loi de la thermodynamique.
3. Énoncez la troisième loi de la thermodynamique. Quelle est l'entropie d'un cristal parfait à 0 K ?

23.4 La variation d'entropie (ΔS)

Pour un système qui subit une transformation entre un état initial et un état final, on peut définir la différence d'entropie entre ces deux états (ΔS).

En général, l'entropie augmente dans les cas suivants :

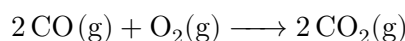
- Une substance est chauffée.
- Les solides fondent et deviennent liquides.
- Les solides ou les liquides vaporisent pour produire des gaz.
- Les solides ou les liquides se dissolvent dans un solvant pour former des solutions.
- Une réaction chimique provoque une augmentation du nombre de particules du système.

Au cours d'une réaction spontanée, le système devient plus désordonné après qu'avant la réaction, donc $\Delta S > 0$. La nature "préfère" les valeurs de ΔS positives contrairement aux valeurs ΔH qui sont généralement négatives (exothermiques).

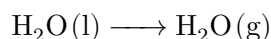
Exercice 23.3

Déterminez si l'entropie augmente ou diminue pour les réactions suivantes en justifiant votre réponse :

a.



b.



c.



23.4.1 L'entropie molaire standard (S°) et l'entropie de réaction (ΔS°)

Si l'on considère 4 particules de gaz et 4 moles de particules de gaz, le degré de désordre possible sera plus grand lorsque les particules seront plus nombreuses. La valeur de l'entropie dépend donc de la quantité de matière (propriété extensive). Afin de travailler avec des valeurs d'entropie de référence, on introduit l'**entropie molaire standard**.

Entropie molaire standard - S°

L'entropie molaire standard (S°) est l'entropie de 1 mole d'une substance aux conditions standards.

(Exprimée en joules par mole et par Kelvin J/(mol K)).

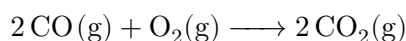
Les entropies molaires standard (S°) servent surtout à calculer les variations d'entropie standard (ΔS°) des réactions chimiques. On peut relier la variation d'entropie aux entropies des réactifs et des produits de la même manière que pour les enthalpies de formation.

$$\Delta S^\circ = \sum n_p \cdot S^\circ(\text{produits}) - \sum n_r \cdot S^\circ(\text{réactifs})$$

n_p et n_r sont les coefficients stoechiométriques des réactifs et produits de la réaction étudiée.

Exercice 23.4

Calculez la variation d'entropie standard (ΔS°) de la réaction suivante :



Sachant que :

Substance	S° J/(mol · K)
$\text{CO}_2(\text{g})$	213.64
$\text{CO}(\text{g})$	197.91
$\text{O}_2(\text{g})$	205.3

23.5 L'énergie libre (G) et la variation d'énergie libre (ΔG)

Pour exprimer la spontanéité d'une transformation, nous introduisons une fonction thermodynamique appelée **énergie libre de Gibbs** (G) ou simplement **énergie libre**.

Le travail fourni par une réaction chimique peut changer le volume ou la pression d'un système. L'énergie libre de Gibbs (G) mesure de la quantité d'énergie disponible qui peut être fournie par ce système sans changer ni le volume, ni la pression du système.

$$G = H - T \cdot S$$

Le travail électrique fourni par une pile électrique en créant une différence de potentiel entre les deux électrodes est un exemple de travail qui ne change pas la pression et le volume du système.

Comme pour les autres grandeurs thermodynamiques, on peut définir une **variation d'énergie libre** (ΔG). La variation de l'énergie libre d'un système se mesure lorsqu'un système passe d'un état initial à un état final. Dans le cas d'une réaction chimique, lorsque les réactifs se transforment en produits. Cette valeur nous indique l'énergie maximale utilisable libérée (ou absorbée) lors de la réaction.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

En outre, son signe (positif ou négatif) nous indique si une réaction se produira spontanément, c'est-à-dire sans apport d'énergie.

Pour prédire la spontanéité d'une transformation chimique ou physique, il faut connaître à la fois la variation d'enthalpie (ΔH) mais également la variation d'entropie (ΔS) associées à la transformation. Pour que cette relation soit vérifiée, deux conditions sont nécessaires :

- La température reste constante tout au long de la réaction.
- La pression reste constante tout au long de la réaction.

Cette relation nous permet de prédire la spontanéité d'une réaction lorsqu'on connaît la variation d'enthalpie, la variation d'entropie et la température.

TABLE 23.2 – Spontanéité d'une réaction selon le signe de ΔG .

$\Delta G < 0$	Réaction spontanée	Réaction exergonique
$\Delta G > 0$	Réaction non spontanée	Réaction endergonique
$\Delta G = 0$	Le système est à l'équilibre	

Exercice 23.5

La spontanéité d'une réaction ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) dépend des signes de ΔH et ΔS ainsi que de la température. Pour chacun des cas suivants, indiquez si la réaction est spontanée à toute température, à aucune température, seulement à basse température ou seulement à haute température.

1. $\Delta H < 0$ et $\Delta S > 0$.
2. $\Delta H > 0$ et $\Delta S < 0$.
3. $\Delta H < 0$ et $\Delta S < 0$.
4. $\Delta H > 0$ et $\Delta S > 0$.

23.6 L'énergie libre standard de réaction (ΔG°)

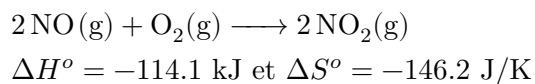
Tout comme pour l'enthalpie et l'entropie, afin de travailler avec des valeurs de référence, on introduit l'**énergie libre standard de réaction**. L'énergie libre standard de réaction (ΔG°) est la variation d'énergie libre pour une réaction lorsqu'elle se produit dans les conditions standard, c'est-à-dire lorsque des réactifs dans leur état standard sont convertis en produits dans leur état standard. La relation précédente devient :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

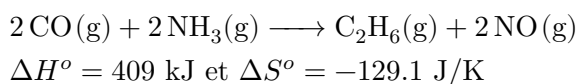
Exercice 23.6

Utilisez l'équation de Gibbs pour déterminer la variation d'énergie libre standard, à 25°C, des réactions suivantes.

a.



b.

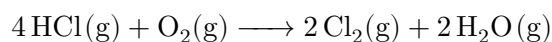


Les énergies libres standard de formation (ΔG_f°) sont des valeurs que l'on peut trouver dans des tables et qui permettent de calculer l'énergie libre standard d'une réaction en utilisant la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = \sum n_p \cdot \Delta G_f^\circ(\text{produits}) - \sum n_r \cdot \Delta G_f^\circ(\text{reactifs})$$

Exercice 23.7

Calculez ΔG° à 298 K de la réaction suivante :



a. En utilisant l'équation de Gibbs :

$$\Delta S^\circ = -128.8 \text{ J/K} \quad \Delta H^\circ = -114.4 \text{ kJ}$$

b. En utilisant les énergies libres standard de formation :

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ(\text{HCl}(\text{g})) &= -95.3 \text{ kJ/mol} & \Delta G_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) &= 0 \text{ kJ/mol} \\ \Delta G_f^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) &= 0 \text{ kJ/mol} & \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) &= -228.6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

23.7 L'énergie libre et équilibre chimique

Les réactifs et les produits d'une réaction sont presque toujours dans un état différent de leur état standard. Pour déterminer si une réaction est spontanée, il faut donc tenir compte des concentrations et/ou des pressions des espèces impliquées. Il est possible de connaître ΔG° à partir de tables, mais il faut connaître ΔG pour déterminer la spontanéité.

La thermodynamique nous apprend que la relation entre ΔG et ΔG° est la suivante :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(Q)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T est la température en kelvin et Q est le quotient de réaction.

Par définition, à l'équilibre, $\Delta G = 0$ et $Q = K$ (K est la constante d'équilibre). Ainsi :

$$0 = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(K) \Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K)$$

TABLE 23.3 – Relation entre constante d'équilibre (K) et énergie libre standard de réaction (ΔG°).

K	$\ln(K)$	ΔG°	Résultat à l'équilibre
> 1	positif	négatif	Les produits sont favorisés
$= 1$	nul	nul	Ni produits, ni réactifs sont favorisés
< 1	négatif	positif	Les réactifs sont favorisés

Selon cette équation, plus K est grand, plus ΔG° est négatif. Cette équation permet de déterminer la constante d'équilibre d'une réaction si l'on connaît la variation de l'énergie libre standard, et vice versa.

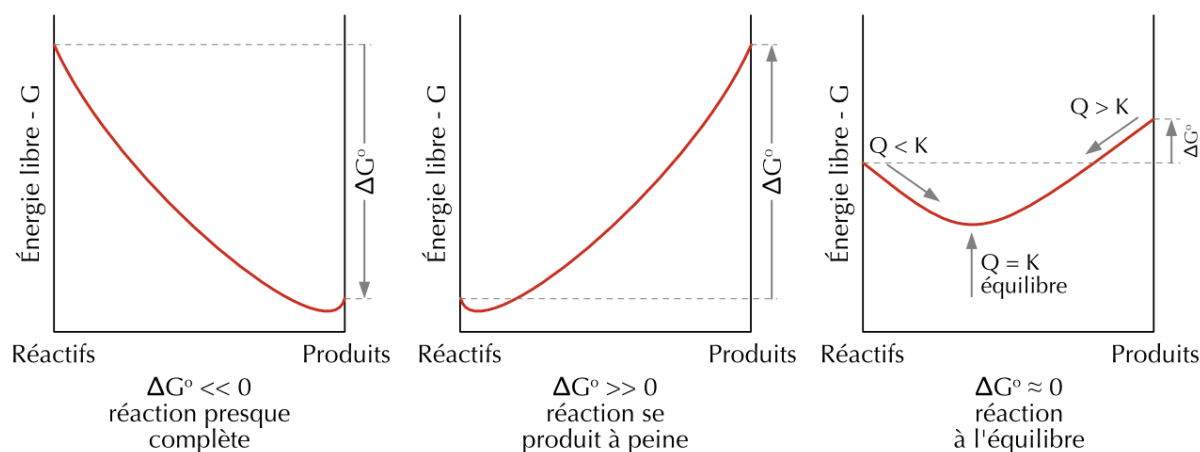
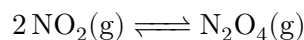


FIGURE 23.3 – Énergie libre standard et transformation spontanée

Exercice 23.8

Déterminez la valeur de la constante d'équilibre, à 25°C, de la réaction suivante :



Avec

$$\Delta G_f^\circ[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})] = 97.82 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_f^\circ[\text{NO}_2(\text{g})] = 51.30 \text{ kJ/mol}$$

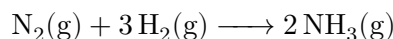
23.8 Résumé

- L'entropie S mesure le degré de désordre d'un système (en J/K) : plus le désordre est grand, plus S est élevée.
- L'entropie de l'univers augmente toujours et l'entropie d'une substance pure parfaitement cristalline est nulle à 0 K.
- La variation d'entropie standard d'une réaction se calcule à partir des entropies molaires standard.
- L'énergie libre de Gibbs $G = H - T \cdot S$; sa variation vaut $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ (à T et P constantes). Le signe de ΔG donne la spontanéité : $\Delta G < 0$ réaction spontanée (exergonique) ; $\Delta G > 0$ non spontanée (endergonique) ; $\Delta G = 0$ équilibre.
- Selon les signes de ΔH et ΔS , une réaction peut être spontanée à toute température, à aucune, seulement à basse ou seulement à haute température.
- L'énergie libre standard de réaction se calcule aussi à partir des énergies libres standard de formation.
- Hors des conditions standard : $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$. À l'équilibre $\Delta G = 0$ et $Q = K$, d'où $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$: un ΔG° négatif correspond à $K > 1$ (produits favorisés).

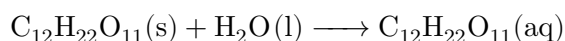
23.9 Exercices supplémentaires**Exercice 23.9**

Dans chacun des cas suivants, prédisez s'il y aura une augmentation ou une diminution de l'entropie du système. Si vous ne pouvez pas prédire, expliquez pourquoi.

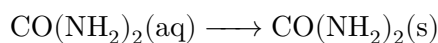
- a. La synthèse de l'ammoniac.



- b. La préparation d'une solution de saccharose (sucre de table).

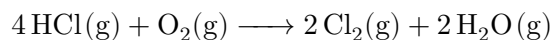


- c. L'évaporation à sec d'une solution aqueuse d'urée.



Exercice 23.10

Calculez la variation d'entropie standard (ΔS°) de la réaction suivante :

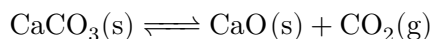


Sachant que :

Substance	S° J/(mol · K)
HCl(g)	186.8
O ₂ (g)	205.0
Cl ₂ (g)	223.0
H ₂ O(g)	188.7

Exercice 23.11

L'oxyde de calcium (CaO), également appelé chaux vive, est une substance qui est utilisée dans de nombreuses applications industrielles. On peut le préparer par décomposition à haute température en du calcaire (CaCO₃), selon l'équation :



La réaction est réversible et, sous certaines conditions, le CaO et le CO₂ se recombinent pour former à nouveau du CaCO₃. Pour éviter que cela ne se produise, le CO₂ est éliminé à mesure qu'il se forme, favorisant la réaction directe.

Vous allez estimer la température à laquelle cet équilibre commence à favoriser les produits pour maximiser la production de CaO. (**Table des propriétés thermodynamiques standard**)

1. Calculez la variation d'enthalpie standard de la réaction :
2. Calculez la variation d'entropie standard de la réaction :
3. À l'aide de la relation de Gibbs, calculez l'énergie libre standard de la réaction :
4. Aux conditions standards, la réaction favorise-t-elle les produits ou les réactifs ? (Justifiez votre réponse).
5. Calculez à quelle température la réaction atteint un équilibre entre produits et réactifs.
6. Calculez l'énergie libre de la réaction à une température de 5° supérieure à cette température.
7. Dans ces conditions, la réaction favorise-t-elle les produits ou les réactifs ? (Justifiez votre réponse).

Exercice 23.12

Pour la synthèse de l'ammoniac $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ à 298 K, on donne $\Delta H^\circ = -92.2$ kJ et $\Delta S^\circ = -198.8$ J/K.

1. Calculez ΔG° à 298 K. La réaction est-elle spontanée dans les conditions standard ?

2. Calculez la constante d'équilibre K à 298 K.

23.10 Solutions des exercices

Solution de l'exercice 23.1

Les solides sont plus ordonnés que les liquides et les liquides sont moins désordonnés que les gaz.

$$\text{solides} < \text{liquides} < \text{gaz}$$

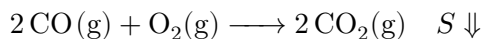
Solution de l'exercice 23.2

1. L'entropie S est une mesure du degré de désordre d'un système : plus le désordre est grand, plus l'entropie est élevée. Elle s'exprime en J/K.
2. L'entropie de l'univers augmente toujours au cours du temps (tout processus spontané s'accompagne d'une augmentation de l'entropie de l'univers).
3. L'entropie d'une substance pure et parfaitement cristalline est nulle à 0 K. Un cristal parfait à 0 K a donc une entropie $S = 0$.

Solution de l'exercice 23.3

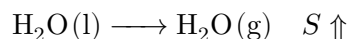
Les solides sont plus ordonnés que les liquides et les liquides sont moins désordonnés que les gaz.

a.



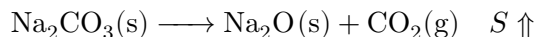
L'entropie diminue car il y a moins de molécules de gaz de produits et un produit est créé à partir de deux réactifs.

b.



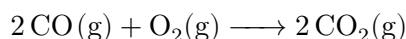
L'entropie augmente car l'eau subit un changement de phase de liquide à gazeux.

c.



L'entropie augmente car il y a deux molécules du côté des produits dont l'une est un gaz.

Solution de l'exercice 23.4



$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 2 \text{ mol} \cdot S^\circ(\text{CO}_2) - (2 \text{ mol} \cdot S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{O}_2)) \\ &= 2 \text{ mol} \cdot 213.64 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} - (2 \text{ mol} \cdot 197.91 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} + 205.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}) \\ &= -173.84 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Puisqu'il y a une diminution du nombre de moles d'espèces gazeuses après la réaction, l'entropie diminue. L'entropie des réactifs est supérieure à l'entropie des produits. Par conséquent, le changement d'entropie de la réaction est négatif.

Solution de l'exercice 23.5

On utilise $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$; la réaction est spontanée si $\Delta G < 0$.

1. $\Delta H < 0$ et $-T \cdot \Delta S < 0$: $\Delta G < 0$ quelle que soit $T \rightarrow$ spontanée à toute température.
2. $\Delta H > 0$ et $-T \cdot \Delta S > 0$: $\Delta G > 0$ quelle que soit $T \rightarrow$ spontanée à aucune température.
3. $\Delta H < 0$ et $-T \cdot \Delta S > 0$: $\Delta G < 0$ seulement si T est faible $\rightarrow$ spontanée à basse température.
4. $\Delta H > 0$ et $-T \cdot \Delta S < 0$: $\Delta G < 0$ seulement si T est grand $\rightarrow$ spontanée à haute température.

Solution de l'exercice 23.6

a.

$$\begin{aligned}\Delta G^o &= \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o \\ &= -114.1 \text{ kJ} - 298.15 \cdot (-0.1462 \text{ kJ/K}) \\ &= -70.5 \text{ kJ} \quad (\text{Réaction spontanée})\end{aligned}$$

b.

$$\begin{aligned}\Delta G^o &= \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o \\ &= 409 \text{ kJ} - 298.15 \cdot (-0.1291 \text{ kJ/K}) \\ &= 447.5 \text{ kJ} \quad (\text{Réaction non spontanée})\end{aligned}$$

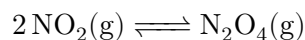
Solution de l'exercice 23.7

a.

$$\begin{aligned}\Delta G^o &= \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o \\ &= -114.4 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot (-0.1288 \text{ kJ/K}) \\ &= -114.4 \text{ kJ} + 38.4 \text{ kJ} = -76 \text{ kJ}\end{aligned}$$

b.

$$\begin{aligned}\Delta G^o &= [2\Delta G_f^o(\text{Cl}_2(\text{g})) + 2\Delta G_f^o(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] - [4\Delta G_f^o(\text{HCl}(\text{g})) + \Delta G_f^o(\text{O}_2(\text{g}))] \\ &= [2 \cdot 0 \text{ kJ/mol} + 2 \cdot (-228.6 \text{ kJ/mol})] - [4 \cdot (-95.3 \text{ kJ/mol}) + 1 \cdot 0 \text{ kJ/mol}] \\ &= (-457.2 + 381.2) \text{ kJ} = -76 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Solution de l'exercice 23.8

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta G_f^\circ[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})] - 2 \cdot \Delta G_f^\circ[\text{NO}_2(\text{g})] \\ &= 97.82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2 \cdot 51.30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= -4.78 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -RT \cdot \ln(K) \\ \ln(K) &= \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-(-4780 \text{ J/mol})}{8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot 298.15 \text{ K}} = 1.93 \\ K &= e^{1.93} = 6.9\end{aligned}$$

Solution de l'exercice 23.9

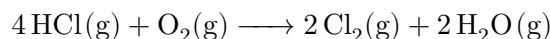
- a. Quatre moles de réactifs gazeux donnent deux moles de produits gazeux. Deux moles de gaz sont perdues.

$S \downarrow$, l'entropie diminue

- b. Les molécules de saccharose sont très ordonnées à l'état solide. Elles sont distribuées au hasard dans la solution aqueuse.

$S \uparrow$, l'entropie augmente

- c. L'eau s'évapore et se convertit en gaz. $S \uparrow$ (l'entropie augmente). L'urée passe d'une distribution aléatoire dans la solution à un solide très ordonné. $S \downarrow$ (l'entropie diminue). Sans autre information, on ne peut pas dire si l'entropie du système augmente ou diminue.

Solution de l'exercice 23.10

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= (2 \text{ mol} \cdot S^\circ(\text{Cl}_2) + 2 \text{ mol} \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{O})) - (4 \text{ mol} \cdot S^\circ(\text{HCl}) + S^\circ(\text{O}_2)) \\ &= (2 \text{ mol} \cdot 223.0 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} + 2 \text{ mol} \cdot 188.7 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}) \\ &\quad - (4 \text{ mol} \cdot 186.8 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} + 205.0 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}) \\ &= -128.8 \text{ J/K}\end{aligned}$$

ΔS° est négatif, l'entropie diminue.

Solution de l'exercice 23.11

1.

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)] \\ &= [(-634.9 \text{ kJ/mol}) + (-393.51 \text{ kJ/mol})] - (-1220.0 \text{ kJ/mol}) \\ &= 191.59 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= [S_f^\circ(\text{CaO}) + S_f^\circ(\text{CO}_2)] - [S_f^\circ(\text{CaCO}_3)] \\ &= (38.1 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} + 213.8 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}) - (110.0 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}) \\ &= 141.9 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} = 0.1419 \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol)}\end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \\ &= 191.59 \text{ kJ/mol} - (298 \text{ K} \cdot 0.1419 \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol)}) \\ &= 149.3 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

4. Aux conditions standards, la réaction favorise les réactifs car l'énergie libre standard est supérieure à zéro.

5.

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ & T &= \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \\ \text{à l'équilibre } \Delta G^\circ &= 0 & &= \frac{191.59 \text{ kJ/mol}}{0.1419 \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol)}} \\ \Rightarrow 0 &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ & &= 1350 \text{ K} \quad (1077 \text{ }^\circ\text{C})\end{aligned}$$

6.

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \\ &= 191.59 \text{ kJ/mol} - (1355 \text{ K} \cdot 0.1419 \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol)}) \\ &= -0.68 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

7. Dans ces conditions, la réaction favorise les produits car l'énergie libre standard est inférieure à zéro.

Dans cet exemple, les valeurs standards de ΔH° et ΔS° sont utilisées pour calculer le ΔG° à des températures beaucoup plus élevées. Cette approche ne nous donne pas une valeur précise pour ΔG° car ΔH° et ΔS° changent avec la température, mais c'est une estimation raisonnablement convenable.

Solution de l'exercice 23.12

1.

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \\ &= -92.2 - 298 \cdot (-0.1988) = -92.2 + 59.2 = -33.0 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$\Delta G^\circ < 0$: la réaction est spontanée dans les conditions standard.

2. $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$, donc :

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{33000}{8.314 \cdot 298} = 13.3 \quad K = e^{13.3} = 6.0 \cdot 10^5$$

Bibliographie

- Brown, Theodore L, Harold Eugene LeMay, Bruce Edward Bursten, et Linda S Brunauer. 1997. *Chemistry : the central science*. Vol. 13. Prentice Hall Englewood Cliffs, NJ.
- Burdge, Julia. 2019. *Loose Leaf for Chemistry*. McGraw-Hill Education.
- Conover, Wheeler. 2009. *Chemistry, (by Stephen S. Zumdahl and Susan A. Zumdahl)*. ACS Publications.
- Cours de chimie générale*. 2005. Gymnase de Nyon.
- Hill, John William. 2002. *Chimie des solutions*. Éditions du Renouveau pédagogique,.
- Hill, JW, RH Petrucci, TW McCreary, et SS Perry. 1988. *Chimie des solutions (ERPi)*. 2e édn.
- McMurry, John E, Carl A Hoeger, Virginia E Peterson, et David S Ballantine. 2013. *Fundamentals of General, Organic, and Biological Chemistry : Pearson New International Edition*. Pearson Higher Ed.
- Peter Landolt, Fabien Bourqui. 2019. *Chimie, Notions fondamentales SII*. McGraw-Hill Education.
- Rebstein, Martine, et Chantal Soerensen. 2007. *Chimie : préparation au bac et à la maturité*. PPUR presses polytechniques.
- Rebstein, Martine, et Chantal Soerensen. 2011. *Chimie avancée : préparation au bac et à la maturité*. PPUR Presses polytechniques.
- Silberberg, Martin. 2017. *Chemistry : the molecular nature of matter and change with advanced topics*. McGraw-Hill Education.
- Tro, N. J. 2015. *Principes de Chimie Générale : Une Approche Moléculaire*. ERPI sciences. Pearson Education Canada.