



C O L L E C T I O N
DIRIGÉE PAR JEAN BORNAREL

G R E N O B L E

S C I E N C E S

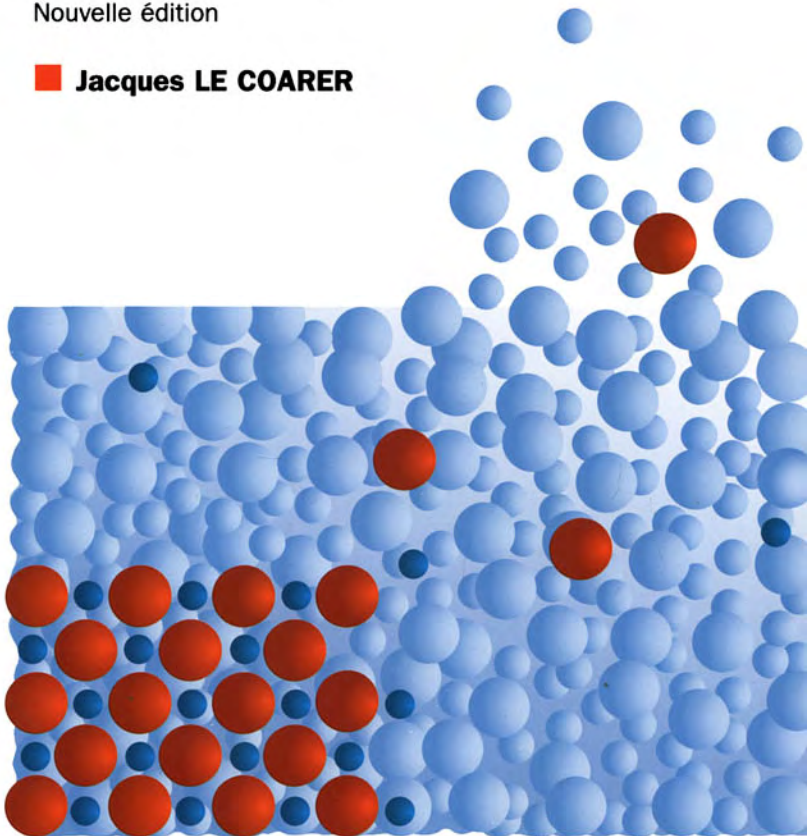
CHIMIE

LE MINIMUM À SAVOIR

AUTOFORMATION

Nouvelle édition

■ Jacques LE COARER



CHIMIE
LE MINIMUM À SAVOIR

Grenoble Sciences

Grenoble Sciences poursuit un triple objectif :

- réaliser des ouvrages correspondant à un projet clairement défini, sans contrainte de mode ou de programme,
- garantir les qualités scientifique et pédagogique des ouvrages retenus,
- proposer des ouvrages à un prix accessible au public le plus large possible.

Chaque projet est sélectionné au niveau de Grenoble Sciences avec le concours de referees anonymes. Puis les auteurs travaillent pendant une année (en moyenne) avec les membres d'un comité de lecture interactif, dont les noms apparaissent au début de l'ouvrage. Celui-ci est ensuite publié chez l'éditeur le plus adapté.

(Contact : Tél. : (33)4 76 51 46 95 - E-mail : Grenoble.Sciences@ujf-grenoble.fr)

Deux collections existent chez EDP Sciences :

- la *Collection Grenoble Sciences*, connue pour son originalité de projets et sa qualité
- *Grenoble Sciences - Rencontres Scientifiques*, collection présentant des thèmes de recherche d'actualité, traités par des scientifiques de premier plan issus de disciplines différentes.

Directeur scientifique de Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1

Comité de lecture pour "Chimie. Le minimum à savoir"

- ♦ R. BARLET, Professeur à l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1
- ♦ B. HATIER, Maître de conférences à l'Université Nancy 1
- ♦ D. LALANDAIS, Maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6

Grenoble Sciences reçoit le soutien
du **Ministère de la Jeunesse, de l'Éducation nationale et de la Recherche**,
de la **Région Rhône-Alpes**, du **Conseil général de l'Isère**
et de la **Ville de Grenoble**.

Illustration de couverture : **Alice GIRAUD**

ISBN 2-86883-636-4

© EDP Sciences, 2003

CHIMIE

LE MINIMUM À SAVOIR

Jacques LE COARER



17, avenue du Hoggar
Parc d'Activité de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

Ouvrages Grenoble Sciences édités par EDP Sciences

Collection Grenoble Sciences

Electrochimie des solides (C. Déportes et al.) - Thermodynamique chimique (M. Oturan & M. Robert) - Chimie organométallique (D. Astruc) - Thermodynamique chimique [CD] (J.P. Damon & M. Vincens)

Introduction à la mécanique statistique (E. Belorizky & W. Gorecki) - Mécanique statistique. Exercices et problèmes corrigés (E. Belorizky & W. Gorecki) - La symétrie en mathématiques, physique et chimie (J. Sivardière) - La cavitation. Mécanismes physiques et aspects industriels (J.P. Franc et al.) - La turbulence (M. Lesieur) - Magnétisme : I Fondements, II Matériaux et applications (sous la direction d'E. du Trémolet de Lacheisserie) - Du Soleil à la Terre. Aéronomie et météorologie de l'espace (J. Lilensten & P.L. Blelly) - Sous les feux du Soleil. Vers une météorologie de l'espace (J. Lilensten & J. Bornarel) - Mécanique. De la formulation lagrangienne au chaos hamiltonien (C. Gignoux & B. Silvestre-Brac) - La mécanique quantique. Problèmes résolus, Tomes 1 et 2 (V.M. Galitsky, B.M. Karnakov & V.I. Kogan) - Analyse statistique des données expérimentales (K. Protassov)

Exercices corrigés d'analyse, Tomes 1 et 2 (D. Alibert) - Introduction aux variétés différentielles (J. Lafontaine) - Analyse numérique et équations différentielles (J.P. Demailly) - Mathématiques pour les sciences de la vie, de la nature et de la santé (F. & J.P. Bertrandias) - Approximation hilbertienne. Splines, ondelettes, fractales (M. Attéia & J. Gaches) - Mathématiques pour l'étudiant scientifique, Tomes 1 et 2 (Ph.J. Haug)

Bactéries et environnement. Adaptations physiologiques (J. Pelmont) - Enzymes. Catalyseurs du monde vivant (J. Pelmont) - La plongée sous-marine à l'air. L'adaptation de l'organisme et ses limites (Ph. Foster) - L'ergomotricité. Le corps, le travail et la santé (M. Gendrier) - Endocrinologie et communications cellulaires (S. Idelman & J. Verdeti) - Eléments de biologie à l'usage d'autres disciplines. De la structure aux fonctions (sous la direction de P. Tracqui & J. Demongeot)

L'Asie, source de sciences et de techniques (M. Soutif) - La biologie, des origines à nos jours (P. Vignais) - Naissance de la physique. De la Sicile à la Chine (M. Soutif)

Minimum Competence in Scientific English (J. Upjohn, S. Blattes & V. Jans) - Listening Comprehension for Scientific English (J. Upjohn) - Speaking Skills in Scientific English (J. Upjohn, M.H. Fries & D. Amadis)

Grenoble Sciences - Rencontres Scientifiques

Radiopharmaceutiques. Chimie des radiotraceurs et applications biologiques (sous la direction de M. Comet & M. Vidal) - Turbulence et déterminisme (sous la direction de M. Lesieur) - Méthodes et techniques de la chimie organique (sous la direction de D. Astruc)

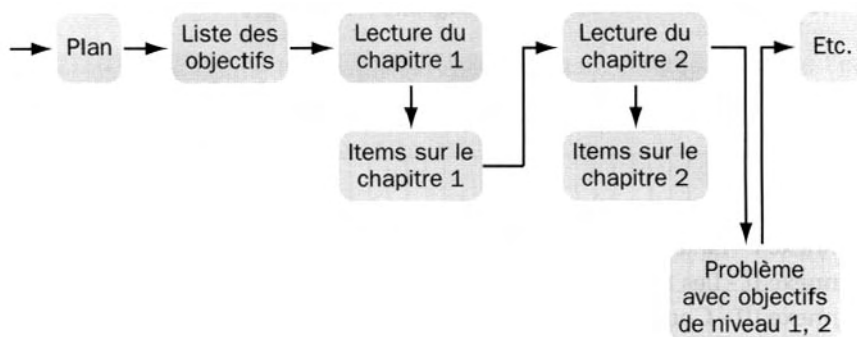
POUR LE LECTEUR

Cet ouvrage n'est pas un ouvrage classique et peut être utilisé de diverses façons. Décrivons ici quelques exemples d'utilisation :

- ♦ du plan,
- ♦ de la liste d'objectifs,
- ♦ des éléments de cours,
- ♦ des items* et de leurs corrigés,
- ♦ des problèmes et de leurs corrigés,
- ♦ de l'index analytique

Cas : je prends cet ouvrage pour reconstituer une base solide en chimie

Schéma de travail :



Dans ce cas, le lecteur a une vision globale des thèmes abordés en lisant le plan, des capacités qu'il va acquérir en lisant les objectifs. Il lira le premier chapitre puis, avec les exercices progressifs (items) développera certaines compétences. Mais cet apprentissage seul, s'il donne une bonne pratique des outils et une certaine acquisition des connaissances peut conduire à un acquis parcellisé. Des problèmes plus synthétiques sont proposés : ils ne doivent être abordés que lorsque les numéros d'items étudiés sont d'un niveau plus élevé que ceux indiqués en tête des problèmes.

Si, au cours de l'apprentissage, un point bloque par oubli, utiliser l'index analytique ou, plus facile encore, revenir dans le cours à la partie concernée : elle est très souvent indiquée par son code.

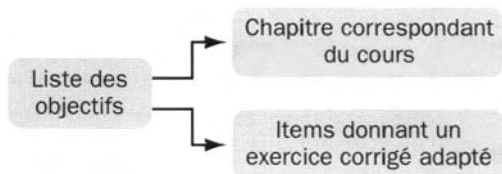
* un « item » est un exercice court ne concernant l'apprentissage que d'un seul objectif.

Cas : j'ai des bases qui me semblent non-négligeables : j'ai ce livre et je compte bien l'utiliser de façon ponctuelle

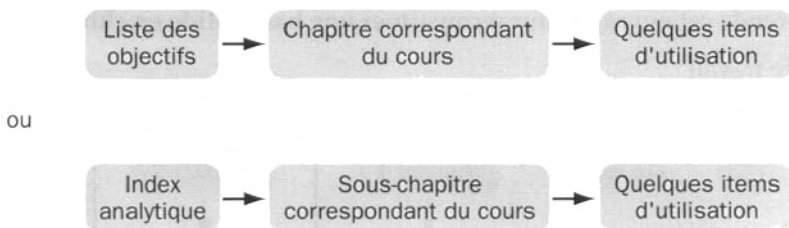
Schéma de travail :

Une question se pose à moi :

- ♦ elle concerne une définition (par exemple, molarité)



- ♦ elle concerne une capacité (exemple : je ne sais pas indiquer l'oxydant et le réducteur dans une réaction d'oxydoréduction)



En fin d'ouvrage, on trouvera trois annexes :

Annexe I - La température et la chaleur,

Annexe II - Les réactions équilibrées,

Annexe III - Couples acide/base et pH – Diagrammes de distribution.

L'objectif de ces annexes est soit d'amener le lecteur à une compréhension plus profonde de deux groupes de concepts particulièrement importants (et souvent mal cernés) comme ceux de température et de chaleur ou d'équilibre (en chimie essentiellement dynamique), soit d'apporter un outil simple permettant de suivre le comportement des couples acide/base en fonction du pH.

Avec ce « minimum à savoir », nous souhaitons au lecteur une bonne forme en chimie.

PLAN DE L'OUVRAGE

OBJECTIFS	13
CHAPITRE 1 - LA MATIÈRE TELLE QU'ELLE NOUS APPARAÎT	19
1 - Les états de la matière.....	19
1.1 - Les trois états de la matière.....	19
1.2 - Autres états de la matière	20
1.3 - Les changements d'état.....	20
2 - Les mélanges	22
2.1 - Les types de mélanges	22
2.2 - Séparation des mélanges	23
2.3 - Le corps pur	24
2.4 - Caractérisation quantitative des mélanges	24
2.5 - Distillation et recristallisation.....	24
3 - Corps simples et corps composés.....	26
CHAPITRE 2 - L'ATOME, SA STRUCTURE, SA REPRÉSENTATION.....	27
1 - Les particules élémentaires.....	27
2 - Les représentations de l'atome	28
2.1 - La représentation de BOHR.....	28
2.2 - Les nombres quantiques.....	29
2.3 - La formule quantique d'un atome (ou formule électronique)	30
3 - La couche de valence	31
3.1 - Cases quantiques.....	31
3.2 - Règle de HUND	32
3.3 - Représentation de la couche de valence	32
3.4 - Valence d'un atome	33
4 - Classification périodique des éléments.....	33
CHAPITRE 3 - LA MOLÉCULE ET LA LIAISON CHIMIQUE	37
1 - La liaison covalente.....	37
1.1 - Les formules de LEWIS.....	38
1.2 - Le modèle ionocovalent ou datif.....	38
2 - La liaison ionique	39
3 - Formules brutes et formules développées.....	40
3.1 - La masse moléculaire	40
3.2 - La formule brute	40
3.3 - La formule développée plane	40
3.4 - La loi d'AVOGADRO.....	41

4 - La structure des molécules	42
4.1 - La méthode de répulsion des doublets de GILLESPIE	42
Repérage des atomes centraux de la molécule	42
Décompte des doublets	42
Détermination de la figure de répulsion	42
Détermination de la géométrie de la molécule	44
4.2 - Représentation géométrique	45
CHAPITRE 4 - LA RÉACTION CHIMIQUE ET L'ÉQUATION DE RÉACTION	47
1 - La stœchiométrie et l'équation de réaction	47
1.1 - Principes généraux	47
1.2 - L'équation chimique de réaction	48
1.3 - L'équation-bilan	49
2 - Les réactions en solution	50
2.1 - Définitions	50
2.2 - Les électrolytes	51
2.3 - Stœchiométrie et réactions en solution	51
3 - Les réactions en phase gazeuse	52
3.1 - Données générales sur les mélanges gazeux	52
3.2 - Système gazeux et stœchiométrie	52
CHAPITRE 5 - DEUX MILIEUX : L'AIR ET L'EAU	55
1 - L'air	55
1.1 - Propriétés	55
1.1.1 - Composition de l'air sec	55
1.1.2 - Le concept de gaz parfait	56
1.2 - L'azote	56
1.2.1 - Propriétés physiques	56
1.2.2 - Propriétés chimiques	57
1.2.3 - L'ammoniac : NH_3	57
1.2.4 - L'acide nitrique : HNO_3	58
1.2.5 - Notion de sel : les nitrates	58
1.3 - L'oxygène	59
1.3.1 - Propriétés physiques	59
1.3.2 - Propriétés chimiques	59
1.3.3 - Propriétés des oxydes	60
2 - L'eau	60
2.1 - Propriétés physiques et structurales	60
2.2 - Propriétés chimiques	60
2.3 - L'ionisation de l'eau	61
2.3.1 - Concept d'équilibre	61
2.3.2 - L'équilibre de dissociation de l'eau	61
2.3.3 - Notion de pH	62

CHAPITRE 6 - LES ACIDES ET LES BASES	63
1 - Définitions.....	64
1.1 - Modèle de BRØNSTED	64
1.2 - Réactions acido-basiques.....	64
1.3 - Cas de l'eau	65
1.4 - Couples acide/base	65
2 - Classement des acides et des bases	65
2.1 - Forces des acides et des bases.....	65
2.2 - Fonctions multiples	66
3 - Application	67
3.1 - Réactions de neutralisation	67
3.2 - Retour sur le concept de « sel »	68
3.3 - Dosages acido-basiques	68
3.3.1 - Les dosages en général.....	68
3.3.2 - Les dosages acidimétriques.....	70
3.4 - Normalité des acides et des bases.....	70
CHAPITRE 7 - LES OXYDANTS ET LES RÉDUCTEURS.....	73
1 - Définitions.....	73
1.1 - Oxydation et réduction	73
1.2 - Oxydants et réducteurs.....	73
2 - Réactions d'oxydoréduction.....	74
2.1 - Les demi-réactions d'oxydation et de réduction.....	74
2.2 - Les réactions d'oxydoréduction	74
3 - Les nombres d'oxydation.....	76
3.1 - Définition des nombres d'oxydation.....	76
3.2 - La détermination des nombres d'oxydation.....	76
4 - Les équations de réaction d'oxydoréduction	77
4.1 - Identification des demi-réactions d'oxydation et de réduction	78
4.2 - Equilibrer les demi-réactions.....	78
4.3 - L'équation globale d'oxydoréduction.....	79
TEXTES DES ITEMS	81
1 - La matière telle qu'elle nous apparaît.....	81
2 - L'atome, sa structure, sa représentation	83
3 - La molécule et la liaison chimique.....	84
4 - La réaction chimique et l'équation de réaction	86
5 - Deux milieux : l'air et l'eau	90
6 - Les acides et les bases.....	92
7 - Les oxydants et les réducteurs.....	93

TEXTES DES PROBLÈMES	95
Problème 1	96
Problème 2	98
Problème 3	98
Problème 4	98
Problème 5	100
Problème 6	100
Problème 7	101
Problème 8	101
Problème 9	101
Problème 10	102
Problème 11	103
Problème 12	104
Problème 13	104
Problème 14	104
Problème 15	105
Problème 16	105
Problème 17	106
CORRIGÉS DES ITEMS	107
1 - La matière telle qu'elle nous apparaît.....	107
2 - L'atome, sa structure, sa représentation.....	110
3 - La molécule et la liaison chimique.....	112
4 - La réaction chimique et l'équation de réaction	121
5 - Deux milieux : l'air et l'eau	128
6 - Les acides et les bases.....	131
7 - Les oxydants et les réducteurs.....	134
CORRIGÉS DES PROBLÈMES	139
Problème 1	139
Problème 2	140
Problème 3	141
Problème 4	143
Problème 5	146
Problème 6	147
Problème 7	148
Problème 8	149
Problème 9	151
Problème 10	152
Problème 11	153
Problème 12	155
Problème 13	156
Problème 14	157
Problème 15	158
Problème 16	160
Problème 17	161

ANNEXE 1 - LA TEMPÉRATURE ET LA CHALEUR	163
1 - La température	163
2 - La chaleur	164
3 - Notion de « capacité calorifique ».....	164
4 - Une approche microphysique de ces notions.....	164
5 - La mesure des températures	165
6 - Conclusion.....	166
ANNEXE 2 - LES RÉACTIONS ÉQUILIBRÉES	167
1 - Un exemple de calcul qui peut aider dans la compréhension.....	167
2 - L'équilibre de réaction	170
3 - Exemples d'équilibres	170
3.1 - L'eau - Concept d'activité.....	170
3.2 - Les couples acide-base	171
ANNEXE 3 - COUPLES ACIDE-BASE ET PH - DIAGRAMMES DE DISTRIBUTION	173
CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS	175
INDEX ANALYTIQUE	177
TABLE DES MATIÈRES	183

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

OBJECTIFS

1 - LA MATIÈRE TELLE QU'ELLE NOUS APPARAÎT

- 1.1 - Etre capable d'identifier, parmi les substances de la vie quotidienne, celles qui sont des gaz, des liquides ou des solides.
- 1.2 - Deux des grandeurs volume V , masse m , masse volumique ρ , d'une substance étant connue, calculer la troisième.
- 1.3 - Utilisant les seuls moyens de perception de nos sens, dans le monde qui nous entoure, identifier si un mélange est homogène ou hétérogène.
- 1.4 - Le processus d'obtention d'une substance (distillation, recristallisation...) et l'évolution des propriétés physiques des fractions obtenues étant décrits, être capable de conclure à l'obtention ou non d'un corps pur.
- 1.5 - Les températures d'ébullition et de fusion d'une substance étant données, indiquer l'état de cette substance à une température définie, la pression étant celle à laquelle les températures de transition sont fournies.
- 1.6 - Deux des trois grandeurs masse m , volume V , masse volumique ρ , pour chacun des constituants d'un mélange sont données et on suppose que les volumes sont additifs ; calculer la masse volumique du mélange.
- 1.7 - La masse volumique d'un mélange et celle de ses deux constituants sont données. On suppose que les volumes sont additifs. Déterminer la composition massique du mélange.

2 - L'ATOME, SA STRUCTURE, SA REPRÉSENTATION

- 2.1 - Connaissant le numéro atomique Z , d'un élément, déterminer la composition en protons et en électrons d'un de ses atomes.
- 2.2 - On donne le numéro atomique Z , d'un élément et le nombre de masse A , d'un de ses isotopes ; déterminer la composition en protons et en neutrons d'un de ses nucléides.

- 2.3 - La masse atomique d'un élément et le nombre de masse des deux isotopes le constituant sont donnés ; déterminer la composition isotopique de cet élément.
- 2.4 - La composition isotopique d'un élément étant connue, déterminer sa masse atomique.
- 2.5 - Trois des quatre grandeurs nombre d'AVOGADRO N_A , masse atomique d'un élément, nombre d'atomes, masse choisie de cet élément étant données, calculer la quatrième.
- 2.6 - On donne le numéro atomique d'un élément ainsi que l'ordre des niveaux d'énergie des électrons dans l'atome. Distribuer les électrons en couches et en niveaux d'énergie (formule quantique ou électronique).
- 2.7 - Le numéro atomique d'un métal n'appartenant pas à la série de transition est donné, écrire la formule de l'ion le plus probable de ce métal.
- 2.8 - Le numéro atomique d'un non-métal est donné, écrire la formule de l'ion le plus simple de cet élément.
- 2.9 - Connaissant le numéro atomique d'éléments qui ne sont pas de transition, déterminer les valences possibles de ces éléments.

3 - LA MOLÉCULE ET LA LIAISON CHIMIQUE

- 3.1 - La formule brute d'un composé et les masses atomiques des éléments le constituant étant données, déterminer la masse moléculaire de ce composé.
- 3.2 - Deux des trois grandeurs masse molaire M , masse de l'échantillon de composé m , nombre de moles du composé dans l'échantillon n étant données, calculer la troisième.
- 3.3 - On fournit trois des grandeurs suivantes : nombre d'AVOGADRO N_A , masse moléculaire M , masse du composé m , nombre de molécules du composé N . Calculer la quatrième.
- 3.4 - On donne, dans des conditions normales, deux des trois grandeurs : volume molaire V_M , volume de l'échantillon de la substance gazeuse v , nombre de moles de la substance n . Déterminer la troisième, les gaz étant supposés parfaits.
- 3.5 - La formule brute d'un composé étant donnée ainsi que les masses atomiques des éléments le constituant, déterminer sa composition centésimale.
- 3.6 - Connaissant la masse moléculaire d'un composé et sa composition centésimale en ses différents éléments, déterminer sa formule brute.
- 3.7 - La couche de valence d'un non-métal étant fournie, écrire son composé hydrogéné le plus simple.

- 3.8 - On donne la position des différents atomes dans une formule développée plane ainsi que leur couche de valence. Déterminer la nature des liaisons entre les différents atomes. On exclut les métaux de cet objectif.
- 3.9 - En appliquant la méthode de répulsion des doublets (méthode de GILLESPIE), expliquer la structure donnée d'espèces chimiques, ions ou molécules.
- 3.10 - La formule développée plane de molécules ou d'ions simples étant donnée et en appliquant la méthode de répulsion des doublets, dessiner la structure géométrique probable de cette espèce chimique.

4 - LA RÉACTION CHIMIQUE ET L'ÉQUATION DE RÉACTION

- 4.1 - Les formules brutes des réactants et des produits étant fournies dans le cas d'une réaction chimique déterminée, écrire les coefficients stœchiométriques de l'équation de réaction correspondante.
- 4.2 - L'équation d'une réaction, que l'on suppose s'effectuer dans les conditions stœchiométriques, d'une part, et le nombre de moles disparues d'un réactant ou apparues d'un produit, d'autre part, sont donnés. Déterminer le nombre de moles des espèces chimiques figurant dans l'équation de réaction après la réaction.
- 4.3 - Une réaction s'effectue dans des conditions non-stœchiométriques et le nombre de moles de chacun des réactants ou des produits est donné avant réaction. Déterminer, après réaction, le nombre de moles des autres espèces chimiques participant à la réaction, le nombre de moles d'un réactant ou d'un produit étant donné également après réaction.
- 4.4 - L'équation de réaction étant donnée ainsi que l'état physique des différentes espèces participant à la réaction (gaz, liquide, solide), l'une au moins étant un gaz, déterminer, dans les conditions normales, la variation du volume réactionnel lorsque la réaction s'est effectuée totalement.
- 4.5 - Écrire l'équation de dissociation de composés ioniques simples, les espèces acides ou basiques étant exclues.
- 4.6 - On donne deux des trois grandeurs : masse en grammes d'un composé mis en solution m , volume de la solution V , titre de la solution en $g \cdot L^{-1}$. Déterminer la troisième.
- 4.7 - On donne deux des trois grandeurs suivantes : nombre de moles d'un composé mis en solution n , volume de la solution V , molarité de la solution en $mol \cdot L^{-1}$. Déterminer la troisième.
- 4.8 - La molarité d'une espèce chimique étant connue dans une solution de volume donné, déterminer la molarité de cette espèce, le volume de la solution ayant varié par dilution ou par évaporation du solvant.

5 - DEUX MILIEUX : L'AIR ET L'EAU

- 5.1 - Trois des quatre grandeurs volume du gaz V , pression p , température T , nombre de moles n étant données pour un gaz que l'on suppose parfait, déterminer la quatrième.
- 5.2 - L'ion métallique étant donné, écrire la formule du nitrate de ce métal.
- 5.3 - Ecrire la formule des oxydes et des hydroxydes des métaux alcalins, alcalino-terreux, du fer, du cuivre, du zinc et de l'aluminium.
- 5.4 - Ecrire la formule des composés oxygénés des éléments non-métalliques, leur couche de valence étant donnée.
- 5.5 - Connaissant la formule brute d'un hydrocarbure, écrire l'équation de combustion de celui-ci dans l'oxygène.
- 5.6 - Connaissant l'une des concentrations $[H_3O^+]$ ou $[OH^-]$ en $\text{mol} \cdot L^{-1}$, calculer l'autre à $20^\circ C$.

6 - LES ACIDES ET LES BASES

- 6.1 - Appliquer formellement le modèle de BRØNSTED à une espèce chimique, son caractère acide ou basique étant donné, et écrire le couple acide/base correspondant.
- 6.2 - Ecrire l'équation de dissociation d'un acide dans l'eau.
- 6.3 - Ecrire l'équation de la réaction d'une base sur l'eau.
- 6.4 - La molarité d'un acide considéré comme fort dans l'eau étant connue, déterminer les molarités des ions H_3O^+ dans la solution aqueuse de cet acide.
- 6.5 - Considérant que la réaction d'une base sur l'eau est totale, déterminer la molarité des ions H_3O^+ dans une solution aqueuse de concentration connue de cette base.
- 6.6 - Connaissant la concentration d'un acide fort ou d'une base forte dans une solution aqueuse de concentration connue de cet acide ou de cette base, calculer le pH de cette solution.
- 6.7 - Le volume d'une solution titrée étant connu ainsi que le volume versé au point de fin de titration de la solution titrante de concentration donnée, déterminer la molarité et la normalité de l'acide ou de la base titré.

7 - LES OXYDANTS ET LES RÉDUCTEURS

- 7.1 - L'équation d'une demi-réaction d'oxydation ou de réduction étant donnée, indiquer l'oxydant et le réducteur.
- 7.2 - Les nombres d'oxydation de l'hydrogène ou de l'oxygène sont donnés respectivement égaux à + 1 et à - 2. Etre capable de déterminer le nombre d'oxydation d'un atome dans une espèce chimique (atome, ion ou molécule) hydrogénée, oxygénée ou hydrooxygénée comportant cet élément.
- 7.3 - Un couple oxydant/réducteur dans l'eau est donné. Ecrire la demi-réaction de réduction correspondante avec les coefficients stœchiométriques corrects.
- 7.4 - Les réactifs et les produits d'une réaction d'oxydoréduction sont indiqués. Ecrire les couples oxydant/réducteur participant à la réaction et déterminer les coefficients stœchiométriques corrects de l'équation de réaction.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Chapitre 1

LA MATIÈRE TELLE QU'ELLE NOUS APPARAÎT

1 - LES ÉTATS DE LA MATIÈRE

1.1 - LES TROIS ÉTATS DE LA MATIÈRE

La matière se présente à nous sous trois états :

L'**état solide** est caractérisé par l'existence d'une **forme propre** c'est-à-dire que les solides possèdent une certaine rigidité (un caillou, un morceau de sucre ne se déforment pas et ils conservent la même forme à moins de leur faire subir des traitements physiques de concassage ou autre). D'autre part, les solides sont dans un **état condensé** : leur **masse volumique ρ** , c'est-à-dire la *masse de l'unité de volume de la substance considérée*, est en général de l'ordre de plusieurs milliers de kg par mètre cube (ou de plusieurs g/cm^3).

L'**état gazeux** (ou **vapeur**), au contraire du précédent, n'est pas caractérisé par l'existence d'une forme propre. Les gaz ne sont pas dans un état condensé. Leur **masse volumique ρ** est de l'ordre de 1 à quelques kg.m^{-3} . Ils sont doués d'**expansibilité** : ils occupent tout le volume qui leur est offert. Ils sont dans un **état dispersé**. Par contre, ils sont très **dilatables** : à pression constante, un gaz gagne environ $3,5.10^{-3}$ à 4.10^{-3} fraction de son volume par élévation d'un degré de sa température (pour un solide, le taux de dilatation est de l'ordre de 10^{-5} fraction de son volume par degré). A température constante, la **compressibilité** des gaz, c'est-à-dire la variation de leur volume en fonction de la pression, obéit à la **loi de BOYLE-MARIOTTE** :

$$P \cdot V = \text{Cte} \quad (\text{à température constante})$$

L'**état liquide** possède des **propriétés intermédiaires** entre les deux états précédents. Comme les solides, les liquides sont dans un **état condensé** ; leur masse volumique est du même ordre de grandeur. Mais ils constituent un **état fluide**, c'est-à-dire **déformable**. Les liquides n'ont pas de forme propre, ils prennent celle du récipient qui les contient mais ils ne sont pas expansibles comme les gaz. Comme pour ceux-ci par contre, leur **coefficient de dilatation α** , sous l'effet de la chaleur est de l'ordre de $10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [1]. Mais leur compressibilité est sensiblement la même que celle des solides, c'est-à-dire pratiquement nulle.

[1] « T » indique la température absolue (voir note [2] et annexe 1).

On peut résumer ces propriétés dans le tableau suivant dans lequel on souligne par des grisés ce qui est commun à deux états :

	SOLIDES	LIQUIDES	GAZ
FORME PROPRE	Oui	Non	Non
EXPANSIBILITÉ	Non	Non	Oui
ÉTAT CONDENSÉ	Oui	Oui	Non
DILATABILITÉ	Faible	Moyenne	Forte
COMPRESSIBILITÉ	Très faible	Très faible	Forte

1.2 - AUTRES ÉTATS DE LA MATIÈRE

Les trois états de la matière qui viennent d'être définis sont les états fondamentaux. Il existe des états intermédiaires entre l'état solide et l'état liquide. Les verres, par exemple, malgré leur apparence de dureté et de rigidité sont des intermédiaires entre solides et liquides : les verres « coulent ». Ainsi, dans les monuments très anciens, les vitres sont plus épaisses à leur base qu'à leur sommet. Les « cristaux liquides » font partie également de ces états intermédiaires et on sait l'importance très grande qu'ils ont prise par leurs nombreuses applications dans l'industrie électronique ou autre.

1.3 - LES CHANGEMENTS D'ÉTAT

Toute substance pure (voir ci-après, § 1.2.3) peut exister sous les trois états en fonction de la température et de la pression. Dans la suite de ce paragraphe on se considérera à pression constante si bien que seule la température sera choisie comme variable.

Si la température croît à partir du « zéro absolu »^[2] (– 273,15°C), les différents états de la substance considérée se succèdent toujours dans l'ordre :



T_f : température de fusion ; T_{eb} : température d'ébullition

Chaque passage d'un état à l'autre est caractérisé par une **chaleur latente**^[3] de changement d'état toujours positive (c'est-à-dire reçue par le système) quand on

[2] Le zéro absolu est l'origine des températures thermodynamiques. Il est impossible d'obtenir une température plus basse. Les températures repérées dans cette échelle se notent K (pour kelvin). Notre zéro Celsius (0°C) correspond à une température absolue de 273,15 K (voir annexe 1).

[3] « Latente » : lorsque de la neige fond, sa température ne change pas. Cependant, elle capte de la chaleur (chaleur latente de fusion). Le terme « latent » traduit le fait que de la

passse du solide au liquide et du liquide au gaz. Chaque changement d'état porte un nom spécifique qui est rappelé dans la figure 1.1.

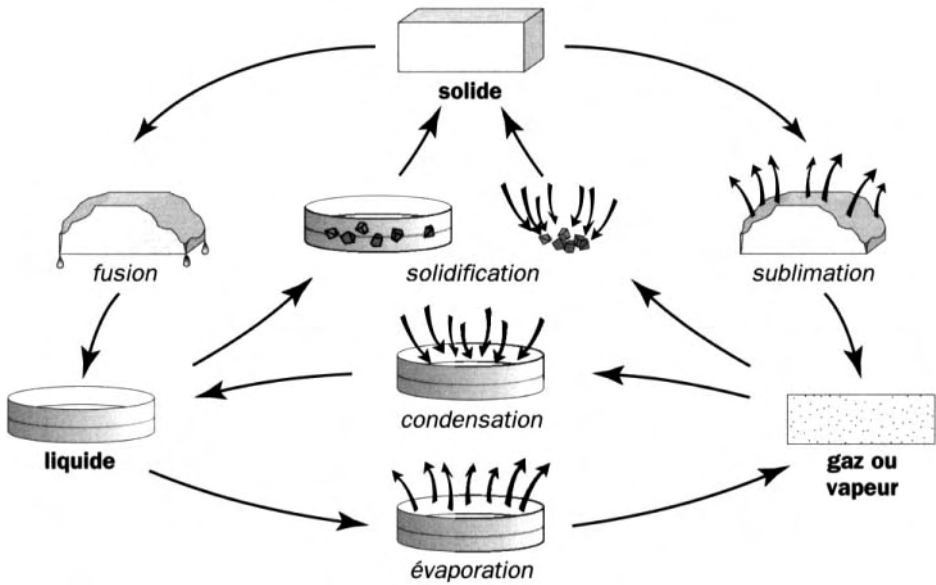


Figure 1.1 – Changements d'état

Sur la figure 1.2. on a donné l'exemple concret des changements d'état de l'eau portant l'énergie qu'un gramme de celle-ci absorbe en fonction de la température.

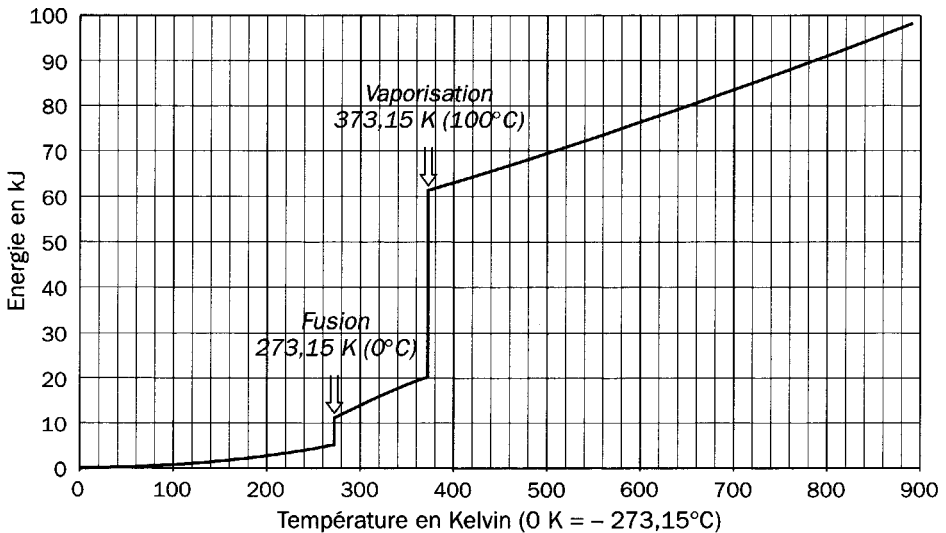


Figure 1.2 - Energie prise par une mole d'eau (18 g) pour atteindre une température donnée

chaleur s'échange sans que la température varie. Quand de l'eau bout, c'est-à-dire qu'elle passe de l'état liquide à l'état vapeur, elle capte de la chaleur sans que la température se modifie tout au long de la transformation (à pression constante). C'est, dans ce cas, la « chaleur latente de vaporisation ».

2 - LES MÉLANGES

2.1 - LES TYPES DE MÉLANGES

La matière se présente à nous le plus généralement sous forme de mélanges.

- ♦ Un mélange est **homogène** si aucune variation de propriétés physiques ou chimiques ne peut être décelée lorsqu'on passe d'un point à un autre du domaine d'espace qu'il occupe. Ainsi de l'huile, du vin... sont des mélanges homogènes.
- ♦ Un mélange est **hétérogène** si, en passant d'un point à un autre, des variations discontinues de propriétés peuvent être observées ; du sable, un morceau de granit, du chocolat aux noisettes, de la vinaigrette... sont des mélanges hétérogènes. Un mélange hétérogène peut aussi être considéré comme la juxtaposition de mélanges homogènes.

Il convient de remarquer que le concept d'homogénéité, comme celui d'hétérogénéité, dépend non seulement de nos moyens d'observations mais aussi du type de problème posé. Du lait, par exemple, est un mélange hétérogène pour l'exploitant d'une laiterie car il en sépare les différents constituants (voir figure 1.3) mais, pour l'ingénieur qui étudie les moyens de transport du lait dans l'entreprise, il sera considéré comme un mélange homogène. Un tas de sable vu à 100 mètres est, pour l'observateur, un mélange homogène.

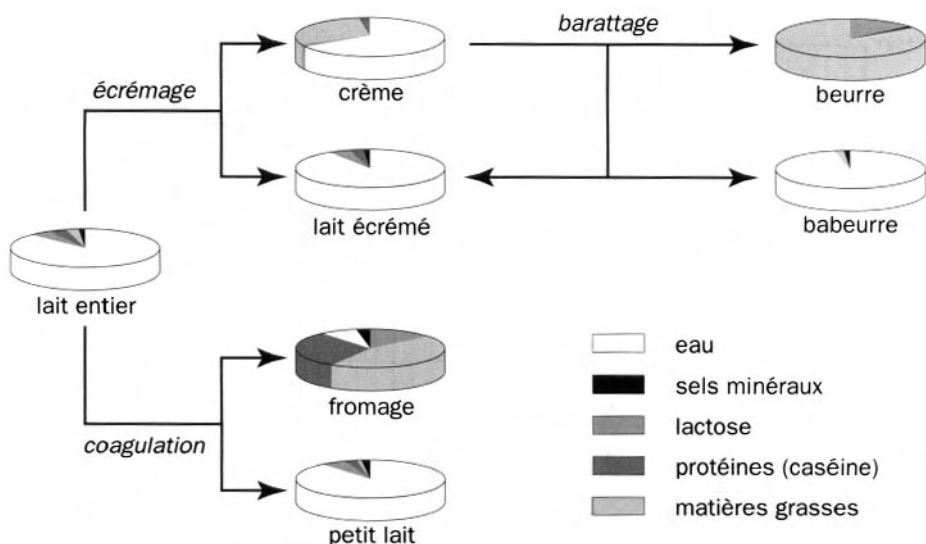


Figure 1.3 - Exemple de mélange hétérogène : le lait

Remarque - On pourrait facilement, chez soi, réaliser une expérience montrant l'hétérogénéité du lait. Il suffit de prendre un verre de lait et d'y presser un peu de citron ou encore y mettre du vinaigre. Le lait se coagule, c'est-à-dire que les minuscules particules de caséine et des autres protéines du lait qui sont en suspension dans le lait se rassemblent en une masse qui se sépare de la phase aqueuse (coagulation).

Le concept de **phase** est utilisé pour caractériser un mélange hétérogène. C'est dans un mélange hétérogène, *l'ensemble des domaines homogènes de même composition chimique et de mêmes propriétés physiques*.

On peut distinguer différents types de mélanges hétérogènes selon l'état de la **phase dispersante** (continue) et de la **phase dispersée** (discontinue). Dans le lait, la phase dispersante est la phase aqueuse (sels minéraux, lactose...) et la phase dispersée est la phase grasse (sphères de graisses de 1,5 à 10 μ ^[4]) (voir figure 1.4).

2.2 - SÉPARATION DES MÉLANGES

La séparation des différents composés chimiques constituant un mélange ou **analyse immédiate** constitue un secteur extrêmement important de l'activité industrielle. Il n'est qu'à évoquer toute l'activité extractive ou celle de la séparation du pétrole brut pour s'en convaincre. Plus haut l'exemple de l'industrie laitière a été donné. Dans le schéma ci-dessous, sont indiqués les noms donnés couramment à un certain nombre de mélanges hétérogènes ou homogènes. Horizontalement, c'est la phase dispersante, verticalement la phase dispersée. Par exemple, dans une fumée, la phase dispersante est un gaz, celle dispersée un solide.

	GAZ	LIQUIDE	SOLIDE
GAZ	MÉLANGE	BROUILLARD	FUMÉE
LIQUIDE	SOLUTION	ÉMULSION MÉLANGE OU SOLUTION	SUSPENSION
SOLIDE	*	SOLUTION	MÉLANGE SOLUTION SOLIDE

Mélanges homogènes Mélanges hétérogènes

* - Les solides ont la propriété d'adsorber (en surface) ou d'absorber (dans la masse) les gaz.

Figure 1.4 – Exemple de mélange hétérogène : le lait

Les procédés élémentaires sont nombreux : par exemple la simple décantation (on laisse les deux phases non-miscibles se séparer par gravité – par exemple la crème, de masse volumique moins grande, surnageant au-dessus de la phase aqueuse du lait plus dense), la filtration, le triage des minerais ou les procédés de distillation complètement automatisés dans les raffineries.

Les procédés de séparation sont le plus souvent de nature physique. Ils reposent sur des différences de propriétés telles que le point d'ébullition, la solubilité, le point de solidification... pour ne citer que les plus importantes. Des procédés chimiques sont également mis en œuvre au cours desquels un composé est formé à partir de l'espèce à séparer, puis isolé et purifié. C'est alors que le composé initial

[4] 1 micron (1 μ) = 10^{-3} mm = 10^{-6} m.

est régénéré (exemple de l'hexafluorure d'uranium qui, gazeux, permet de séparer l'uranium 235 de l'uranium 238).

2.3 - LE CORPS PUR

L'analyse immédiate conduit à l'obtention de **corps purs**. Ce sont des substances dont les propriétés physiques et chimiques sont parfaitement déterminées quels que soient l'origine et le mode à partir desquels elles ont été obtenues.

Ainsi, l'eau pure est caractérisée par les grandeurs physiques suivantes :

Point de fusion	: 0°C
Point d'ébullition (1 atm)	: 100°C
Masse volumique (4°C)	: 1 kg . L ⁻¹
etc.	

Nous verrons au deuxième chapitre que le corps pur correspond à un seul type d'atomes ou de molécules.

2.4 - CARACTÉRISATION QUANTITATIVE DES MÉLANGES

En général un mélange est caractérisé par une **composition en masse**. Elle est donnée en pourcentage des masses de chacun des constituants du mélange.

Par exemple, un lait entier particulier aura la composition suivante :

Eau	908,0 g	soit	87,97%
Graisses	34,2 g		3,31%
Sels minéraux	6,3 g		0,61%
Protéines	35,1 g		3,40%
Glucides	48,7 g		4,71%

Dans le cas de mélanges gazeux ou de solutions de gaz dans les liquides ou des solides, on utilise en général une composition en pourcentage de volume.

2.5 - DISTILLATION ET RECRISTALLISATION

Ayant défini le corps pur et, auparavant, ayant évoqué les changements d'état, il est difficile de ne pas présenter, au moins rapidement, deux opérations de purification pratiquées couramment en laboratoire et qui sont à la base d'une activité importante de l'industrie chimique.

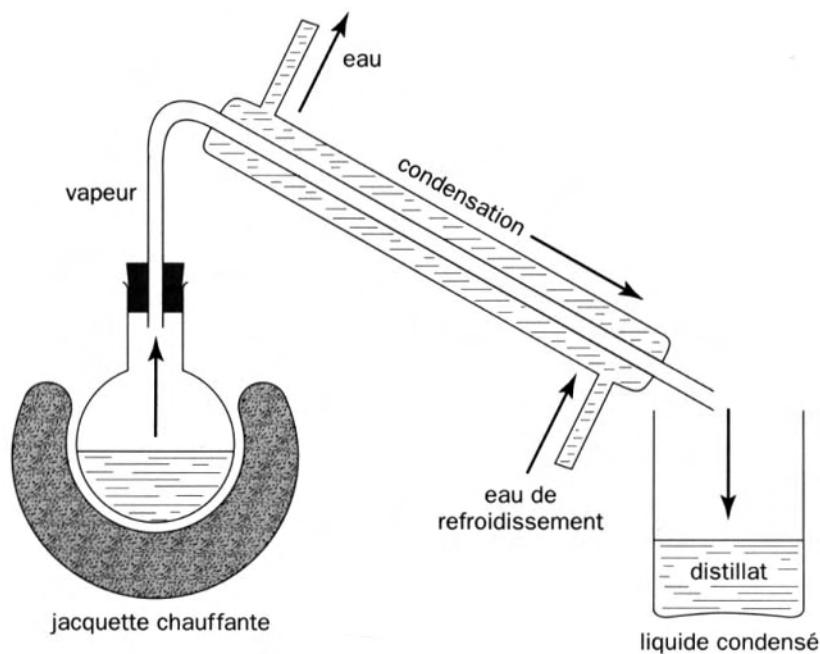
Tout le monde a remarqué la buée sur les vitres l'hiver. Que s'est-il passé ? De l'eau, présente dans la pièce et qui pouvait être mélangée à d'autres substances, s'est évaporée. Devenue gaz, elle s'est condensée sur les vitres qui, au contact avec l'extérieur, sont froides.

Chaque fois que le scénario

Phase liquide $\longrightarrow$ **Evaporation** $\longrightarrow$ **Condensation**

est mis en œuvre, il s'agit d'une **distillation**.

Ci-dessous un schéma de principe de la distillation est donné :



Si de l'eau salée est laissée sur une assiette, l'eau s'évapore. Il arrive un moment où se déposent de petits cristaux de sel : le sel s'est « cristallisé » ou « recristallisé » (voir à ce sujet l'énoncé du problème 1 : « Remarque sur l'état cristallin »). On peut expliquer ce qui s'est passé. Le sel (chlorure de sodium principalement) a été dissous dans l'eau. Si la quantité de sel (solide) mise en solution est inférieure à sa **solubilité** (c'est-à-dire la quantité maximum de substance qui peut être dissoute sans qu'il reste de sel solide dans la solution), le mélange (solution) est homogène. De l'eau s'évapore. La concentration (voir § 4.2.1) du sel augmente et il arrive un moment où la limite de solubilité est atteinte. C'est alors que du sel solide apparaît dans le récipient : il s'est recristallisé.

Un processus tel que :

Solide $\longrightarrow$ **Dissolution** $\longrightarrow$ **Evaporation** $\longrightarrow$ **Solide**

est une **recristallisation**.

Tant dans le cas de la distillation que dans celui de la recristallisation, le produit obtenu, distillat (partie recondensée) ou cristaux, n'est pas rigoureusement pur. Chaque opération cependant enrichit la phase obtenue en l'un de ses constituants. Dans le cas de la distillation c'est le produit le plus volatil (de point d'ébullition le

plus bas), dans le cas de la recristallisation c'est le produit le moins soluble. Les mélanges obtenus successivement (appelés fractions) ont une composition qui se rapproche ainsi de plus en plus de celle qui correspondrait au corps pur. Ce sont ces types de processus au cours desquels des fractions de plus en plus riches en un composé donné sont isolées qui sont à l'origine du terme « fractionné », d'où les noms de **distillation fractionnée** ou de **cristallisation fractionnée**.

3 - CORPS SIMPLES ET CORPS COMPOSÉS

La plupart des corps purs peuvent être décomposés en corps plus simples et ainsi de suite jusqu'à ce que les espèces obtenues ne puissent plus être décomposées chimiquement. Ces dernières sont des **corps simples** ou **éléments**. Ainsi le carbone, le fer, l'hydrogène sont des éléments. Il existe **90 éléments naturels** regroupés dans la **classification périodique des éléments** (§ 2.4).

Les **corps composés** sont des espèces chimiques formées de plusieurs sortes d'éléments. L'eau, par exemple, est formée des éléments oxygène et hydrogène. L'ammoniac est formé des éléments azote et hydrogène. Nous verrons au chapitre 3 que les corps composés correspondent à des « molécules » formées d'atomes différents. Par contre nous verrons aussi que des corps simples peuvent correspondre à des molécules formées des mêmes atomes (l'hydrogène gazeux, par exemple, est formé de molécules composées de deux atomes que l'on appelle aussi « dihydrogène »).

L'**analyse élémentaire** est l'opération consistant à déterminer la composition en masse d'un corps composé en ses éléments. Ainsi l'analyse élémentaire d'une des pénicilines donne les résultats suivants (exprimés en pourcentage de masse ou composition centésimale) :

Carbone (C)	: 57,46%
Hydrogène (H)	: 5,43%
Oxygène (O)	: 19,14%
Azote (N)	: 8,38%
Souffre (S)	: 9,59%

Remarque importante - Vous venez de terminer la lecture de ce premier chapitre. Vous allez maintenant commencer à résoudre les items qui vous permettront de réaliser les objectifs correspondants et d'en faire de véritables outils. Vous savez que vous trouverez aussi les corrigés de ces items. Par contre vous remarquerez que vous n'avez pas encore assez d'acquis pour vous lancer dans un problème (le problème 1 nécessite d'avoir vu le second chapitre).

Chapitre 2

L'ATOME, SA STRUCTURE, SA REPRÉSENTATION

Le chapitre précédent a montré qu'il existait des corps simples qui ne peuvent plus être décomposés chimiquement ; ils sont composés d'**atomes** tous identiques (du grec « atomos » : qui ne peut plus être divisé). Ces atomes sont eux-mêmes des entités complexes formées de particules élémentaires en nombre réduit et c'est la composition en ces particules qui distingue un atome d'un autre, c'est-à-dire, à notre échelle, un élément d'un autre.

1 - LES PARTICULES ÉLÉMENTAIRES

L'atome est constitué de deux parties distinctes :

- ♦ un **noyau**, de dimensions très petites par rapport au reste de l'atome, très dense car il contient la quasi-totalité de la masse, est lui-même formé de **protons** et de **neutrons**. Ceux-ci ont à peu près la même masse soit respectivement $1,6726 \cdot 10^{-27}$ kg pour le proton et $1,6750 \cdot 10^{-27}$ kg pour le neutron. Par contre le proton porte une charge électrique positive, $+e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C, alors que le neutron a une charge globale nulle,
- ♦ autour du noyau, le **nuage électronique** composé essentiellement d'**électrons** de masse environ 1850 fois plus petite que celle du proton et que celle du neutron ($m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31}$ kg) et de charge électrique négative égale en valeur absolue et de signe opposé à la charge de proton ($-e = -1,6022 \cdot 10^{-19}$ C). C'est pourquoi **e** est appelée **charge élémentaire**.

L'atome neutre a une charge électrique globale nulle ce qui conduit à la relation simple :

$$\text{Nombre de protons} = \text{Nombre d'électrons} = Z$$

Ce nombre **Z** est le **numéro atomique**. Il correspond au nombre de protons situés dans le noyau et c'est lui qui confère son identité à tel ou tel type d'atome. Le nombre global de protons et de neutrons situés dans le noyau d'un atome particulier est son **nombre de masse A**. Le noyau d'un atome ainsi défini est appelé **nucléide** défini par un couple (A, Z).

La **masse atomique** d'un élément est celle d'une collection de N_A (nombre d'AVOGADRO, soit $6,022 \cdot 10^{23}$) atomes de cet élément tel qu'on le trouve dans la nature. Une collection de N_A atomes est une **mole** d'atomes. Pourquoi « tel qu'on le trouve dans la nature » ? Parce que, dans la plupart des cas, les éléments naturels sont formés d'atomes dont les noyaux sont constitués d'un même nombre de

protons (ce qui leur confère leur identité d'élément) mais d'un nombre de neutrons qui peut être variable. Ces différentes sortes d'atomes portant le même nom sont des **isotopes** différents du même élément. Deux isotopes diffèrent par leur nombre de masse A , et non par leur numéro atomique Z . Le symbolisme utilisé pour distinguer ces différents noyaux, appelés **nucléides**, est, par exemple dans le cas de l'étain de numéro atomique 50 et de nombre de masse 119 :



2 - LES REPRÉSENTATIONS DE L'ATOME

2.1 - LA REPRÉSENTATION DE BOHR

Dans cette représentation, les électrons se déplacent sur des orbites circulaires centrées sur le noyau. Toutes les orbites ayant même rayon constituent une couche électronique, chaque couche de rang « n » ne pouvant recevoir que $2n^2$ électrons. Ces couches sont notées K, L, M, N...

Le tableau suivant résume ce qui vient d'être dit :

Couche K	$n = 1$	$: 2n^2 =$	2 électrons
Couche L	$n = 2$	$: 2n^2 =$	8 électrons
Couche M	$n = 3$	$: 2n^2 =$	18 électrons
Couche N	$n = 4$	$: 2n^2 =$	32 électrons
Couche O	$n = 5$	$: 2n^2 =$	50 électrons

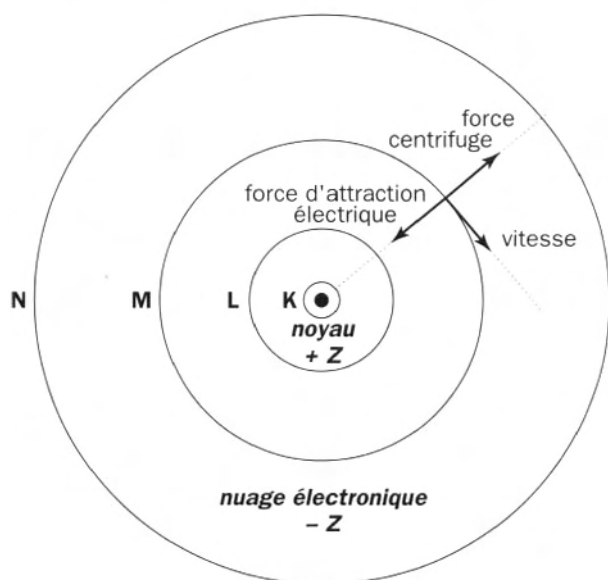
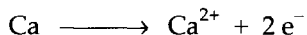
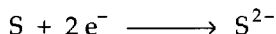


Figure 2.1 - L'atome de BOHR

Si le nombre d'électrons n'est pas égal à celui des protons, l'atome possède une charge électrique globale non-nulle : c'est un **ion**. Ainsi l'ionisation du calcium s'écrit :



Chaque fois qu'un atome ou un édifice d'atomes n'est pas neutre électroniquement, c'est un ion. C'est le cas du soufre qui donne l'ion sulfure :



2.2 - LES NOMBRES QUANTIQUES

Mais le modèle de BOHR ne permet pas d'expliquer les propriétés de la liaison chimique : aussi, nous sommes obligés d'emprunter au modèle atomique de la mécanique ondulatoire la notion de nombres quantiques. Sans entrer dans des explications qui seraient trop complexes, nous retiendrons que les propriétés du nuage électronique peuvent être mieux représentées si nous admettons que l'état d'énergie d'un électron fait intervenir quatre **nombres quantiques** :

Nombre quantique principal	: n
Nombre quantique secondaire	: ℓ
Nombre quantique magnétique	: m
Nombre quantique de spin	: s

- ♦ n peut prendre les valeurs entières successives 1, 2, 3...
- ♦ pour une valeur donnée de n, ℓ peut prendre les valeurs entières 0, 1, ..., n - 1,
- ♦ pour une valeur de ℓ donnée, m peut prendre les valeurs entières $\pm \ell$, $\pm (\ell - 1)$, ..., 0,
- ♦ enfin, s peut prendre les valeurs + 1/2 et - 1/2.

L'état d'un électron peut être représenté par un ensemble [n, ℓ , m, s].

Dans un même atome, il ne peut y avoir deux électrons dont l'état est représenté par le même ensemble [n, ℓ , m, s].

L'énergie correspondant à un état croît avec les valeurs de n.

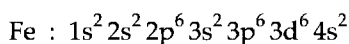
Pour une valeur donnée de n, l'énergie d'un électron croît avec les valeurs croissantes de ℓ . Dans le cas des problèmes qui nous occupent, il suffit de considérer l'ensemble [n, ℓ] pour expliquer les propriétés chimiques essentielles des atomes et des molécules, chaque ensemble correspondant à un niveau quantique d'énergie. Les électrons se disposent dans les différents états possibles dans l'ordre des énergies croissantes ainsi que le montre le schéma ci-après dans lequel on a indiqué, entre parenthèses, le nombre maximum d'électrons pouvant occuper le niveau d'énergie concerné.

3					5f (14)		
0							7s (2)
1						6p (6)	
2					5d (10)		
3				4f (14)			
0						6s (2)	
1					5p (6)		
2				4d (10)			
0					5s (2)		
1				4p (6)			
2			3d (10)				
0				4s (2)			
1			3p (6)				
0			3s (2)				
1		2p (6)					
0		2s (2)					
0	1s (2)						
ℓ	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$

Figure 2.2 - Niveaux d'énergie

2.3 - LA FORMULE QUANTIQUE D'UN ATOME (OU FORMULE ÉLECTRONIQUE)

Il est commode de pouvoir, dans une formule symbolique, représenter l'état des différents électrons composant le nuage électronique d'un atome. Pour cela on remplace l'ensemble $[n, \ell]$, un peu lourd à utiliser, par les notations : ns, np, nd, nf. s, p, d, f, correspondent aux valeurs du nombre quantique secondaire, « ℓ » 0, 1, 2, 3. Ainsi le niveau (3.2) correspond au niveau 3d. Enfin, on indique en exposant le nombre d'électrons occupant le niveau concerné. $3p^5$ signifie donc 5 électrons dans l'état (3.1). Dans le cas du fer (Fe ; $Z = 26$), l'application de ce que nous avons dit conduit à la formule quantique suivante :



La formule quantique s'écrit toujours dans l'ordre des « n » croissants même si cela ne correspond pas à l'ordre de remplissage. Ici, les électrons 3d s'écrivent avant les électrons 4s bien qu'apparaissant après ces électrons 4s.

Cette nouvelle distribution des électrons par rapport à celle des couches K, L, M, N... permet d'affiner la représentation en décomposant ces couches en des niveaux plus précis d'énergie :

couche K	1 s ²	max : 2 électrons
couche L	2 s ²	max : 8 électrons
	2 p ⁶	
couche M	3 s ²	max : 18 électrons
	3 p ⁶	
	3 d ¹⁰	
couche N	4 s ²	max : 32 électrons
	4 p ⁶	
	4 d ¹⁰	
	4 f ¹⁴	
etc.		

3 - LA COUCHE DE VALENCE

La couche de valence d'un atome comprend les électrons correspondant aux niveaux d'énergie pour lesquels, dans la formule quantique, « n » a la valeur la plus grande. Dans l'ensemble du fer (§ 2.3), la couche de valence serait donc 4s².

Si nous tenons compte de l'ordre de remplissage des couches, nous constatons que, dans l'atome neutre et dans son **état fondamental** (c'est-à-dire dans son état de plus basse énergie), les électrons d ou f ne se rencontrent jamais sur la couche de valence. On trouve ici la justification de la **règle de l'octet** : **tout atome, que ce soit pour s'« ioniser » positivement ou négativement ou pour se lier à d'autres éléments, tend à compléter sa couche extérieure d'électrons à 8.**

3.1 - CASES QUANTIQUES

Nous avons vu que l'électron participant au nuage électronique est caractérisé par l'ensemble [n, ℓ, m, s] et que les électrons par [n, ℓ]. Ainsi que nous pouvons avoir au maximum :

$$\begin{array}{ll} 2 \text{ électrons} & [n, 0] \text{ ou } ns \\ 6 \text{ électrons} & [n, 1] \text{ ou } np \\ 10 \text{ électrons} & [n, 2] \text{ ou } nd \end{array}$$

Une case quantique est l'ensemble [n, ℓ, m] correspondant au maximum à 2 électrons de nombre de spins + 1/2 et - 1/2.

Elle est représentée par :



s'il y a 2 électrons ou un **doublet d'électrons**



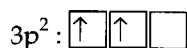
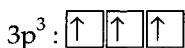
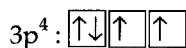
s'il y a 1 électron ou **électron célibataire**



s'il n'y a pas d'électron ou **case quantique vacante** ou vide.

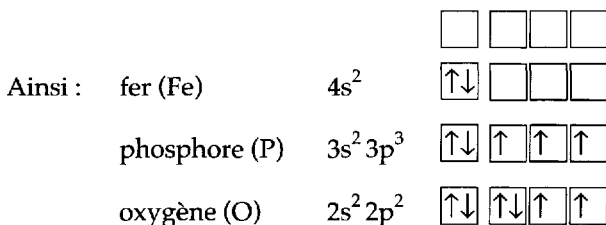
3.2 - RÈGLE DE HUND

Les électrons d'un même niveau quantique $[n, \ell]$ se répartissent dans le maximum des cases quantiques de ce niveau ou encore les électrons ne se regroupent en doublets que lorsque toutes les cases ont accueilli un électron. Ainsi :

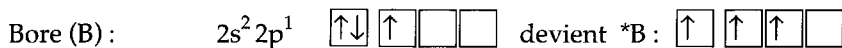
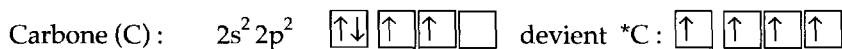


3.3 - REPRÉSENTATION DE LA COUCHE DE VALENCE

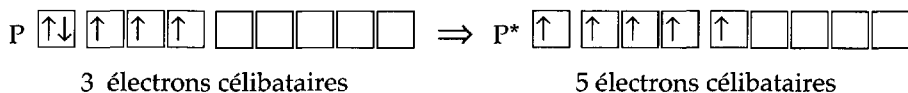
La couche de valence, pour l'atome dans l'**état fondamental**, c'est-à-dire dans l'état d'énergie le plus bas donc le plus stable, sera alors représenté par :



Un état qui n'est pas l'état fondamental est un **état de valence** ou encore **état excité**, noté « * », qui est un état de plus haute énergie. En particulier, lorsque le nombre d'électrons est égal ou inférieur à 4, l'atome qui participe à la formation d'une liaison se trouve en général dans un état dans lequel les électrons de valence se répartissent dans le nombre maximal de cases quantiques s et p :



A partir de la valeur 3 du nombre quantique principal, il y a possibilité d'obtenir un état excité dans lequel un électron appartenant à des doublets np ou ns peut passer au niveau vide nd correspondant. Cet état correspond à un nombre d'électrons célibataire augmenté de deux unités. Ainsi dans le cas du phosphore :



3.4 - VALENCE D'UN ATOME

La valence de l'atome est égale au nombre d'électrons célibataires situés dans la couche de valence.

Dans les exemples choisis ci-avant, les valences sont les suivantes :

Fe (état fondamental) : 0	*C (état excité) : 4
P (état fondamental) : 3	B (état fondamental) : 1
O : 2	*B (état excité) : 3
C (état fondamental) : 2	*B (état excité) : 5

4 - CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Bien avant la découverte de la nature atomique de la matière, les chimistes avaient remarqué que, lorsque les éléments sont classés par ordre croissant des « masses équivalentes » (masses atomiques), une périodicité de leurs propriétés apparaissait. C'est MENDELEIEV qui proposa la classification qui devait se trouver expliquée par la découverte de la structure atomique de la matière.

La comparaison des couches de valence (C.V.) des différents éléments conduit très vite à constater que leur structure électronique se répète pour des groupes d'éléments (familles), la seule différence étant la valeur du nombre quantique principal « n » impliqué dans la couche de valence. Ainsi :

Oxygène (O)	C.V. : $2s^2 2p^4$
Soufre (S)	C.V. : $3s^2 3p^4$
Sélénium (Se)	C.V. : $4s^2 4p^4$
Tellure (Te)	C.V. : $5s^2 5p^4$

correspond à une structure générale : $ns^2 np^4$ $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ valence : 2.

De la même façon :

Fluor (F)	C.V. : $2s^2 2p^5$
Chlore (Cl)	C.V. : $3s^2 3p^5$
Brome (Br)	C.V. : $4s^2 4p^5$
Iode (I)	C.V. : $5s^2 5p^5$

correspond à une structure générale : $ns^2 np^5$ $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow}$ valence : 1.

Ainsi, à une colonne donnée, correspondent des éléments ayant une couche de valence de même type, c'est-à-dire possédant des propriétés comparables. La structure du tableau périodique des éléments traduit ces propriétés remarquables.

Dans ce tableau, les éléments situés dans une même colonne constituent une **famille d'éléments** : ceux-ci ont la même structure de couche de valence. Ceux qui sont situés sur une même ligne constituent une **période** : leur couche de valence correspond à une même valeur du nombre quantique « n ».

n = 1	H																	He
n = 2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
n = 3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
n = 4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
n = 5	Rb	Sr									Ag	Cd		Sn	Pb	Te	I	Xe
n = 6	Cs	Ba								Pt	Au	Hg						

limite entre les métaux (à gauche)
et les non-métaux (à droite) →

Rb : éléments obtenus en ajoutant un ou deux électrons **s** à la formule électronique de l'élément précédent

Pb : éléments obtenus en ajoutant un ou plusieurs électrons **p** à la formule électronique de l'élément précédent

Co : éléments obtenus en ajoutant un ou plusieurs électrons **d** à la formule électronique de l'élément précédent

Figure 2.3 - La classification périodique

Par ailleurs, quatre remarques permettent de comprendre l'évolution des propriétés des éléments en fonction de leur position dans le tableau.

- 1 - Les éléments possédant une couche de valence ns^2np^6 ($\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ valence : 0) sont particulièrement stables (gaz rares ou gaz nobles). Une conséquence est que les éléments auront tendance à réaliser cette configuration de couche de valence soit en captant, soit en perdant des électrons ; il se forme alors des ions (voir § 2.1).
- 2 - Moins des éléments possèdent d'électrons sur leur couche de valence, plus ils ont tendance à perdre des électrons pour réaliser la configuration de la couche de valence du gaz rare les précédant dans la classification : ils ont donc tendance à donner des ions positifs (cations). Ces éléments sont appelés « **métaux** ».
- 3 - Plus des éléments possèdent d'électrons sur leur couche de valence, plus ils ont tendance à gagner des électrons pour réaliser la configuration de la couche de valence du gaz rare les suivant dans la classification : ils ont donc tendance à donner des ions négatifs (anions). Ces éléments sont les « **non-métaux** ».
- 4 - Plus un élément est « gros », c'est-à-dire plus il y a d'électrons dans son nuage électronique entre un électron de valence et le noyau, moins l'interaction entre noyau et électrons de valence sera forte^[1]. Autrement dit, quand, dans une même famille, on se déplace de l'élément le plus léger vers des éléments plus lourds, le caractère métallique devient plus prononcé et celui de non-métal l'est de moins en moins.

[1] En d'autres termes, plus l'électron aura de facilité à s'échapper du nuage électronique.

Ces quatre remarques conduisent à la conclusion suivante : les éléments situés à gauche (C.V. : ns^1 et ns^2) et au centre (C.V. : ns^2) de la classification seront des métaux. Ceux situés à la droite de classification (C.V. : $ns^2 np^2$, $ns^2 np^3$, $ns^2 np^4$, $ns^2 np^5$) seront des non-métaux, ce caractère pouvant faire place peu à peu au caractère métallique quand il s'agit d'éléments placés plus bas dans la classification. La séparation entre métaux et non-métaux n'est donc pas une droite verticale mais une ligne en forme d'« escalier » descendant vers la droite.

Les **métaux** sont caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité (ce sont des conducteurs) et leur pouvoir de refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique).

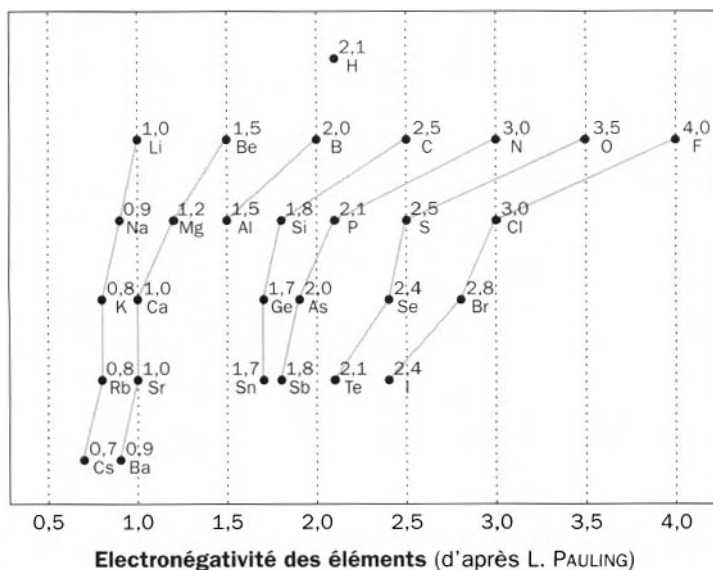
Les **non-métaux** conduisent mal la chaleur et le courant électrique ; ils restituent par réflexion une lumière profondément modifiée d'où leur coloration.

Dans la zone-frontière entre métaux et non-métaux (voir figure 2.3), se trouvent les éléments possédant des propriétés de semi-conducteurs.

Dans la dernière colonne à droite, se trouvent les gaz rares : leur couche de valence est saturée à 8 électrons (sauf pour l'hélium) et ils sont très peu réactifs.

L'électronégativité des éléments

Il a été possible de chiffrer le comportement de l'élément, par rapport à l'électron : c'est le concept d'électronégativité qui mesure la tendance d'un atome de l'élément, **pris dans l'état fondamental**, à retenir ses électrons de valence et à attirer des électrons supplémentaires. L'« échelle des électronégativités » de L. PAULING, choisie dans le cas de cet ouvrage, s'étend de 0,7 unité pour le césium (Cs : le moins électronégatif des éléments) à 4 unités pour le fluor (F : le plus électronégatif des éléments). Cette échelle des électronégativités est donnée ci-dessous, la classification périodique étant fournie à la fin de l'ouvrage.



Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Chapitre 3

LA MOLÉCULE ET LA LIAISON CHIMIQUE

Dans le premier chapitre, des corps simples et des corps composés ont été distingués sur la base de l'analyse macroscopique de la matière. Au chapitre 2, abordant la structure de la matière à l'échelle corpusculaire, nous avons indiqué que l'élément correspondait à des structures constituées d'atomes identiques caractérisés par un même numéro atomique Z . Ces atomes ne sont pas toujours isolés et peuvent être regroupés en des structures plus ou moins complexes. C'est ainsi que le soufre vapeur est formé d'ensembles de 8 atomes de soufre qui constituent la molécule S_8 . De même, l'oxygène gazeux se trouve sous forme de molécule O_2 appelée dioxygène. Il s'agit dans ces cas d'éléments sous forme moléculaire. Les corps composés, par contre, sont formés d'atomes différents qui peuvent être également regroupés en molécules. C'est le cas de l'eau dont la molécule est formée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène et désignée symboliquement par H_2O . Nous appellerons **molécule la plus petite unité existante d'une substance chimique, corps simple ou corps composé, neutre électriquement et porteuse des propriétés de la substance considérée.**

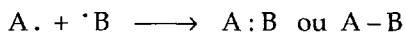
Certaines de ces unités peuvent être très importantes et regrouper plusieurs dizaines ou centaines de milliers d'atomes : on parle alors de **macromolécules**. C'est le cas des matières plastiques, des protéines, des résines, de l'ADN...

En revanche, certaines substances cristallisées comme les métaux, le diamant, le chlorure de sodium... ne peuvent pas être décomposées en molécules : ce sont alors des composés métalliques ou ioniques, des cristaux moléculaires...

Si le concept de molécule repose sur l'**identification d'entités de nature géométrique**, celui de liaison chimique repose sur l'**affinité** que des atomes ou des groupes d'atomes peuvent avoir les uns pour les autres. Cette affinité peut reposer sur deux types d'interactions différents. Le premier est bien connu et régit les particules chargées électriquement : c'est la **liaison ionique**. Le second relève des propriétés les plus intimes de la matière telles que l'expliquent les théories modernes de la mécanique quantique. Il s'agit de la **liaison covalente**.

1 - LA LIAISON COVALENTE

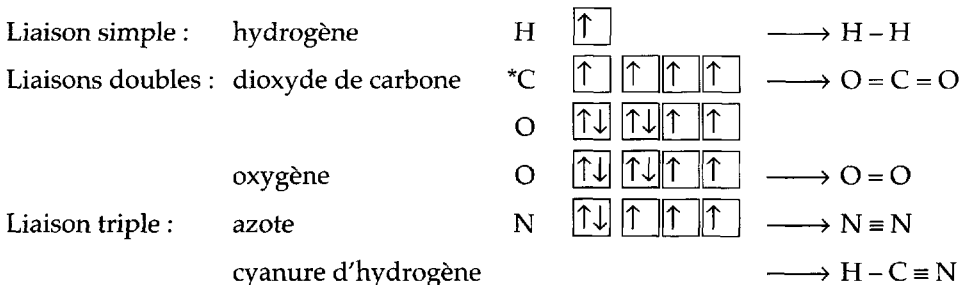
Dans le plus grand nombre de ces édifices moléculaires que nous venons d'évoquer, les atomes sont liés les uns aux autres par **liaison covalente : c'est la liaison réalisée entre deux atomes par la mise en commun d'un doublet d'électrons, chaque atome apportant un des électrons du doublet.**



Les points isolés représentent des électrons célibataires et les deux points, ou le trait, représentent un doublet.

La représentation de sa couche de valence au moyen des cases quantiques permet de reconnaître l'aptitude d'un atome à former une ou plusieurs liaisons covalentes, (notion de valence : § 2.3.4). Le nombre de liaisons covalentes qu'un atome « A » peut former est égal au nombre d'électrons célibataires dans sa couche de valence.

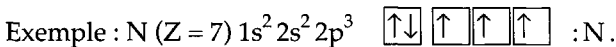
Il est possible de former entre deux atomes autant de liaisons covalentes qu'il y a d'électrons célibataires sur les deux atomes : on obtient ainsi des **liaisons multiples**.



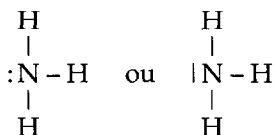
1.1 - LES FORMULES DE LEWIS

Ce sont les formules dans lesquelles on fait apparaître tous les électrons de valence des atomes liés.

- ♦ soit sous forme de points (.) pour les électrons célibataires,
- ♦ soit sous forme de deux points (:) pour un doublet d'électrons.



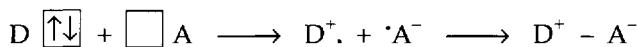
Dans la molécule d'ammoniac NH_3 , il y a formation de trois liaisons covalentes entre N et H ; sa formule de LEWIS est alors, en remplaçant les doublets, liants ou libres, par un tiret (-),



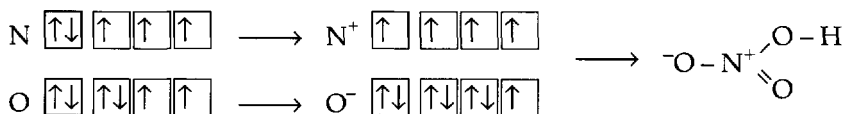
1.2 - LE MODÈLE IONOCOVALENT OU DATIF

Dans certains cas la liaison covalente se forme, un des atomes possédant sur sa couche de valence un **doublet libre** ($\boxed{\uparrow\downarrow}$) ou **atome donneur D**, l'autre possédant une **case quantique vide** ($\boxed{}$) ou **atome accepteur A**.

La formation d'une telle liaison peut s'expliquer « formellement » de la manière suivante (**modèle ionocovalent**) : un électron du doublet du donneur est d'abord transféré dans la case quantique vide de l'accepteur (ce qui ionise les deux atomes, le donneur positivement, l'accepteur négativement) ; ensuite les deux électrons célibataires s'unissent pour former le doublet de liaison, tout comme la formation d'une liaison covalente ordinaire.



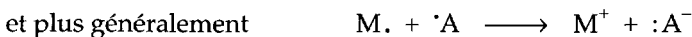
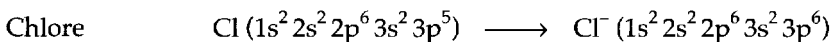
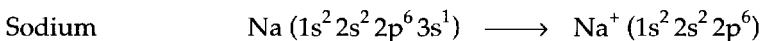
Exemple : l'acide nitrique, NHO_3



2 - LA LIAISON IONIQUE

Dans le cas d'atomes ayant des **affinités très différentes pour l'électron**, c'est-à-dire des **électronégativités différentes** (voir p. 35), l'un ayant un caractère **métallique** (tendance à perdre un ou plusieurs électrons : voir classification périodique, chapitre 2, § 4) et l'autre un caractère **non-métallique** (tendance à capter un ou plusieurs électrons), la règle de l'octet (voir chapitre 2, § 3) peut être satisfaite par **ionisation**, c'est-à-dire perte ou gain d'électron avec apparition d'atomes à charge nulle.

Par exemple, le chlorure de sodium NaCl est un composé ionique dans lequel l'atome de sodium perd un électron ($3s^1$) selon la réaction : $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + e^-$; cet électron est capté par l'atome de chlore qui acquiert alors une structure électronique ($3p^6$) : $\text{Cl} + e^- \longrightarrow \text{Cl}^-$.



La liaison qui existe entre les ions M^+ et les ions A^- est de nature essentiellement électrostatique (attraction entre ions de charges de signes opposés), le composé global résultant $[\text{M}^+, \text{A}^-]$ étant neutre, ainsi $[\text{Ca}^{2+}, 2 \text{Cl}^-]$, chlorure de calcium, $[\text{Na}^+, \text{Cl}^-]$, chlorure de sodium, $[2 \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}]$, sulfate de sodium. Dans le dernier cas, les ions sulfate participent à la liaison ionique par leur charge globale $2-$.

3 - FORMULES BRUTES ET FORMULES DÉVELOPPÉES

3.1 - LA MASSE MOLÉCULAIRE

De même que nous avons défini le poids atomique (ou masse atomique) de l'élément (§ 2.1), nous définirons la **masse molaire** (notée M) d'une substance chimique : **c'est la masse, exprimée en grammes, d'une collection de N_A molécules** ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$). La masse molaire est donc égale à la somme des masses atomiques des différents éléments qui composent l'espèce considérée, ces masses étant prises autant de fois qu'il y a d'atomes de cet élément dans la molécule.

Il y a par exemple dans la molécule d'acétone 3 atomes de carbone, 6 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène, ce que représente la formule ci-dessous dans laquelle les indices indiquent le nombre d'atomes d'une catégorie donnée. La masse molaire sera :

$$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \quad 3 \cdot 12,011 + 6 \cdot 1,00794 + 1 \cdot 15,9994 = 58,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.2 - LA FORMULE BRUTE

Quand on représente l'acétone par la formule ci-dessus, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, ou le chloroforme par CHCl_3 , c'est seulement la composition globale de ces composés qui est indiquée ; c'est affirmer que la molécule d'acétone est formée de 3 atomes de carbone, de 6 atomes d'hydrogène et d'1 atome d'oxygène. C'est également pouvoir connaître les proportions en masse des différents éléments (carbone, hydrogène, oxygène, chlore) dans le composé pur (§ 1.2.4). Toujours dans l'acétone :

Carbone	: 62,04%	en masse
Hydrogène	: 10,41%	-
Oxygène	: 27,55%	-

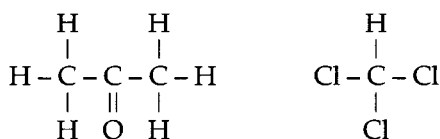
(voir aussi l'exemple de la péniciline : § 1.3)

La formule brute indique par conséquent la proportion en atome dans le composé : quelle que soit la masse d'acétone que l'on peut prendre, il y aura toujours pour 3 atomes de carbone, 6 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène. Cette remarque est importante car c'est à cette proportion que l'on aura le plus souvent accès et il faudra trouver un moyen pour identifier le nombre d'atomes réel dans la molécule.

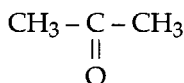
3.3 - LA FORMULE DÉVELOPPÉE PLANE

La **formule développée plane** des molécules est la formule qui, dans le plan, rend compte des liaisons existant entre les différents atomes. Sans donner d'information sur la configuration spatiale de la molécule (arrangement dans l'espace des différents atomes), elle précise l'ordonnement des liaisons dans la molécule.

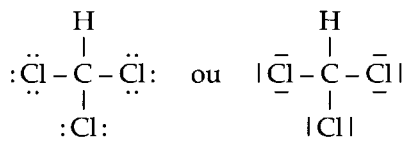
L'acétone et le chloroforme seront représentés ainsi :



Lorsque certains enchaînements sont bien connus, il est possible d'alléger l'écriture des formules développées planes. Ainsi, l'acétone peut s'écrire :



Lorsque tous les doublets de la couche de valence des atomes sont représentés (soit par des couples de points, soit par des tirets), on obtient la **formule de LEWIS** (§ 3.1.1). Ainsi :



3.4 - LA LOI D'AVOGADRO

Nous nous contenterons ici de l'énoncer : **dans des conditions identiques de température et de pression, des volumes égaux de deux gaz considérés comme des gaz parfaits contiennent un même nombre de molécules.** A 0°C (ou 273,15 K) et sous une pression de 1 atmosphère (1 atm = 1,013.10⁵ Pa), une mole de gaz parfait (6,022.10²³ molécules) occupe 22,4 litres.

Dans toute la suite de ce cours, nous supposerons que les gaz sont parfaits et donc que cette loi s'applique.

Le **volume molaire** V_M d'un gaz (à une certaine température T et sous une pression p, ces deux paramètres étant à préciser) est le volume occupé par une mole de ce composé. La masse volumique ρ de ce gaz est alors définie, en fonction de la masse molaire M et du volume molaire V_M par la relation :

$$\rho = \frac{M}{V_M} \quad (\rho \text{ en g.L}^{-1}) \qquad \text{si le volume } V_M \text{ est exprimé en litres.}$$

4 - LA STRUCTURE DES MOLÉCULES

La formule développée plane ne fournit d'indications que sur l'enchaînement des atomes dans la molécule mais aucune sur leur disposition dans l'espace. Il existe une méthode simple, basée essentiellement sur l'identification et le dénombrement par doublets des électrons de valence (engagés ou non dans des liaisons), qui permet dans de nombreux cas de prévoir la **forme probable** des molécules : c'est la **méthode de répulsion des doublets**. Nous donnerons ensuite les bases géométriques d'une représentation spatiale des molécules.

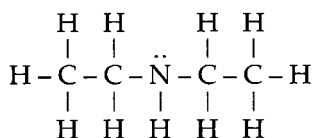
4.1 - LA MÉTHODE DE RÉPULSION DES DOUBLETES DE GILLESPIE

Elle permet de prévoir la disposition dans l'espace des différentes liaisons issues d'un même atome appelé **atome central** et de préciser la valeur des **angles de liaisons**. Elle repose sur le concept physique que des charges de même signe tendent à se repousser au maximum dans l'espace. Comme les doublets d'électrons sont liés, cela les conduit à se disposer selon une géométrie rigoureuse d'où la notion importante de **figure de répulsion**. Les étapes d'application de la méthode sont les suivantes.

Repérage des atomes centraux de la molécule

Ainsi qu'on l'a indiqué, ce sont les atomes entourés d'au moins deux autres atomes. Pour cela, il faut écrire la **formule de LEWIS**.

Par exemple, dans l'éthylamine : $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$



les atomes centraux sont les 4 atomes de carbone et l'atome d'azote.

Décompte des doublets

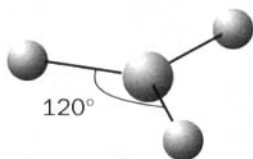
Il faut prendre, autour d'un atome central donné, tous les doublets correspondant à la couche de valence (doublets libres et doublets liants). Dans le cas de l'azote de l'éthylamine, il y a 4 doublets à prendre en compte (3 doublets liants et 1 doublet libre). Dans le cas des atomes de carbone, il y a 4 doublets liants à prendre en compte. Ces différents doublets sont appelés **centres répulsifs**.

Détermination de la figure de répulsion

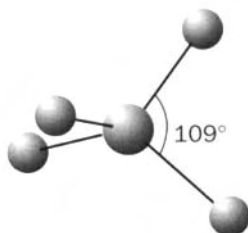
Les figures de répulsion les plus importantes sont données ci-après.



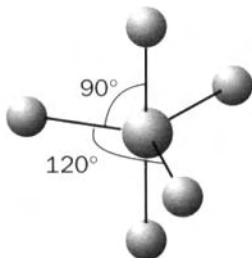
Atome central avec
deux centres répulsifs
(segment de droite)



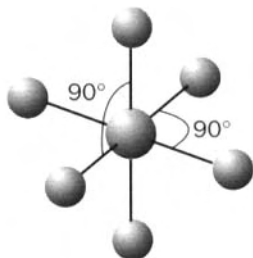
Atome central avec
trois centres répulsifs
(triangle équilatéral)



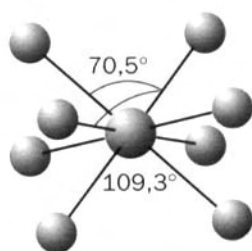
Atome central avec
quatre centres répulsifs
(tétraèdre)



Atome central avec
cinq centres répulsifs
(bipyramide triangulaire)

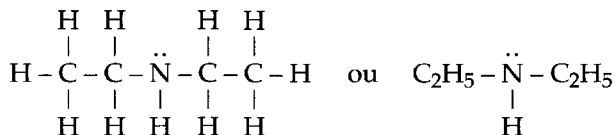


Atome central avec
six centres répulsifs
(octaèdre)



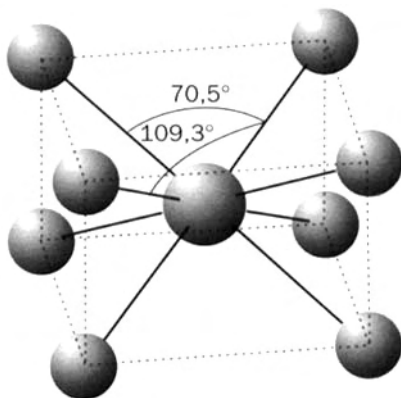
Atome central avec
huit centres répulsifs
(cube)

Dans le cas de l'azote de la diéthylamine,



La figure de répulsion est le tétraèdre. La figure de répulsion prend donc en compte tous les doublets, doublets libres et doublets de liaison.

Atome central avec
huit centres répulsifs
(détail du cube)



Détermination de la géométrie de la molécule

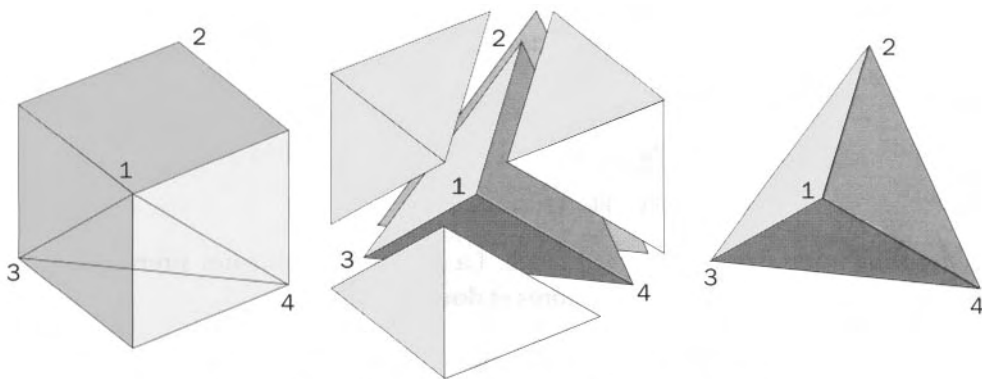
Il est très important de **bien distinguer entre figure de répulsion et géométrie de l'atome central**. En effet les doublets ne sont pas « visibles » mais seulement les atomes liés. Dans le cas encore de l'azote de la diéthylamine, la géométrie de l'azote n'est pas le tétraèdre comme dans le cas des atomes de carbone mais une pyramide à base triangulaire dont les angles au sommet des arêtes sont des angles de 109 degrés ($109^{\circ}28'$).

Remarque importante sur le tétraèdre

Le tétraèdre, nous l'avons vu, correspond à la figure de répulsion à 4 centres répulsifs. C'est une figure particulièrement importante à cause de sa fréquence et elle est à la base de la chimie structurale organique (chimie des composés du carbone). Aussi n'est-il pas inutile de s'arrêter sur la géométrie de cette figure et sur le symbolisme que les chimistes utilisent.

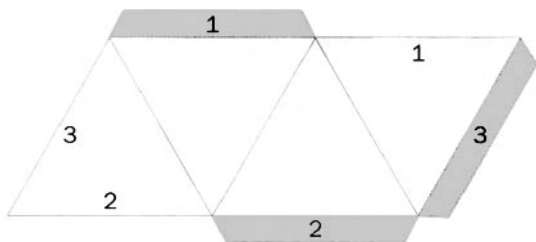
Le tétraèdre est une figure directement dérivée du cube. Il est obtenu en réunissant par des segments de droite les quatre sommets d'un cube définis ainsi :

- ♦ deux sommets opposés d'une face, 1 et 2,
- ♦ deux sommets opposés de la face opposée mais situés sur la diagonale « croisée » par rapport à la première, 3 et 4.



Comment un tétraèdre est obtenu à partir d'un cube

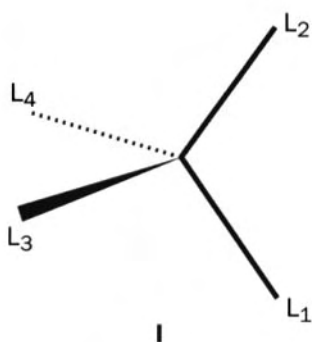
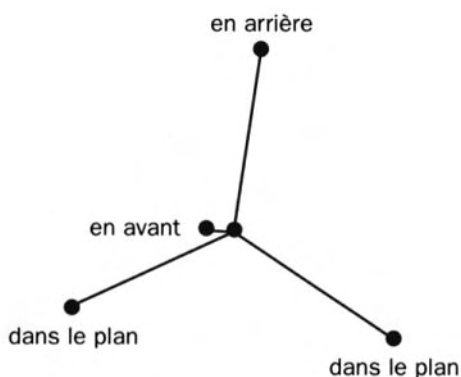
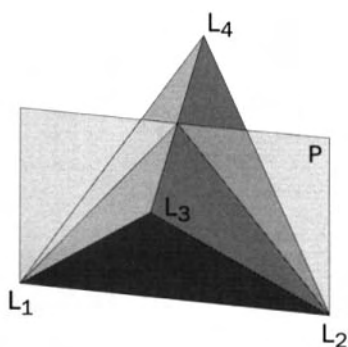
Toutes les faces du tétraèdre sont des triangles équilatéraux et les angles au centre entre les différents axes de liaison sont de 109 degrés.



Construire un tétraèdre

On pourra utilement se familiariser avec cette figure en faisant soi-même le découpage suivant : il suffit de tracer quatre triangles équilatéraux comme il est indiqué ci-contre puis de coller les parties correspondantes (1, 2, 3).

Les chimistes utilisent un symbolisme simple pour représenter les « liaisons tétraédriques ». Prenons un des plans de symétrie de la figure, P, (schéma ci-dessous) : deux liaisons sont dans ce plan, L_1 et L_2 , une « en avant » du plan, L_3 , une autre « en arrière », L_4 . Les liaisons « dans le plan » sont indiquées par des traits continus, celle « en arrière » du plan par un trait discontinu, celle « en avant » du plan par un « coin » (I). Lorsqu'un centre répulsif est un doublet libre, il est représenté par ce doublet libre (II).



Représentation conventionnelle du tétraèdre

I : dans le cas de quatre substituants

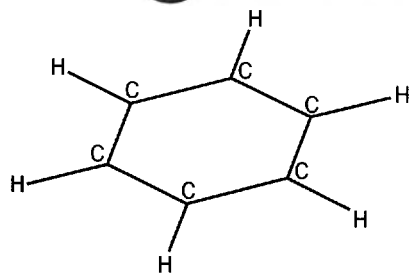
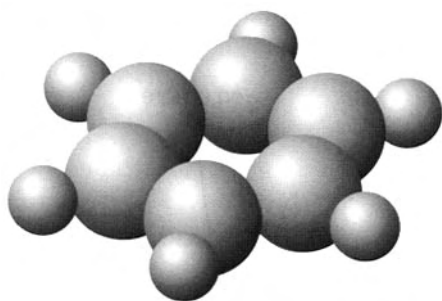
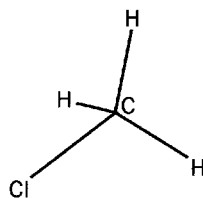
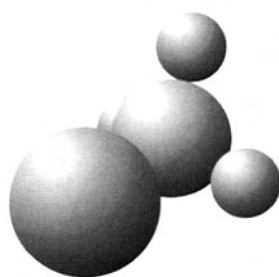
II : un substituant étant un doublet libre

Cette notation sera utilisée occasionnellement dans ce manuel.

4.2 - RÉPRÉSENTATION GÉOMÉTRIQUE

On peut utiliser toutes les représentations pourvu qu'elles soient « lisibles ». Pour cela, il sera utile de se souvenir comment certains polyèdres sont déduits d'autres plus simples. Le cube, par exemple, permet d'obtenir une représentation très correcte du tétraèdre (les sommets situés aux extrémités de deux diagonales « croisées » de deux faces opposées) ou de l'octaèdre (dont les six sommets sont obtenus à partir des centres de toutes les faces) comme il est indiqué sur les figures de répulsion.

En général, on obtiendra des figures « éclatées », c'est-à-dire où l'on pourra localiser les centres des différents atomes (même si on a représenté ces derniers par des sphères). Il faut se souvenir que, dans la réalité, la géométrie des molécules est beaucoup plus massive comme l'indiquent ci-dessous les représentations de la molécule de chlorométhane (CH_3Cl) ou du benzène (C_6H_6).

**Benzène****Chlorométhane**

0,1 nm = 10^{-10} m

Chapitre 4

LA RÉACTION CHIMIQUE ET

L'ÉQUATION DE RÉACTION

Qualitativement, la réaction chimique est le processus au cours duquel des espèces chimiques mises en présence, les **réactants** ou réactifs, se transforment et donnent naissance à de nouvelles espèces chimiques, les **produits** de réaction. Une réaction chimique est donc caractérisée par la nature des réactants et des produits qu'elle met en jeu.

Quantativement, cette transformation s'effectue en respectant des règles précises de proportionnalité. L'ensemble de ces règles constitue la **stœchiométrie de la réaction**. Celle-ci définit les proportions des réactifs qui disparaissent et des produits qui apparaissent au cours de la réaction.

Ce qui a été dit des **formules brutes** au chapitre précédent fait déjà partie de cette stœchiométrie. En effet, la formule brute, nous l'avons vu, définit les proportions dans lesquelles on trouve les masses des différents éléments dans le corps pur considéré, ainsi que le nombre des différents atomes présents dans la molécule correspondante. Nous traiterons ici de la **stœchiométrie de la réaction chimique**.

1 - LA STœCHIOMÉTRIE ET L'ÉQUATION DE RÉACTION

1.1 - PRINCIPES GÉNÉRAUX

La stœchiométrie de la réaction chimique repose sur deux principes fondamentaux :

- 1 - au cours de la réaction il n'y a ni création ni disparition de matière ; « rien ne se perd, rien ne se crée » (LAVOISIER) ;
- 2 - les atomes restent inchangés (on ne fait pas de chimie nucléaire) ; les seuls échanges possibles de particules sont des échanges d'électrons.

Partant de là, on peut formuler les règles du jeu suivantes :

il y a **conservation de la masse totale du système**, cela peut se traduire par :



Il doit y avoir autant d'atomes de chacun des éléments dans les deux membres de l'équation de réaction : il y a **conservation des atomes**.



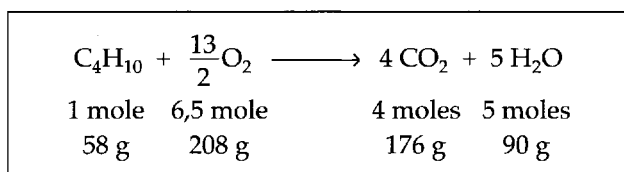
Les particules à charge non nulle sont les protons (+ e) et les électrons (-e). On retrouve après transformation le même nombre de protons et d'électrons qu'avant transformation. S'il y a, avant transformation, un déséquilibre des charges Q, le même déséquilibre des charges doit se retrouver après transformation. En d'autres termes **il y a conservation des charges**. C'est ce qu'indique le schéma suivant :



Conservation des masses, conservation des atomes, conservation des charges, sont les trois règles fondamentales de la stœchiométrie.

1.2 - L'ÉQUATION CHIMIQUE DE RÉACTION

L'équation de réaction est l'outil de choix de la stœchiométrie. Encore faut-il savoir s'en servir. Lorsque nous écrivons l'équation de combustion du butane :



nous formulons une véritable **règle du jeu** avec conservation des atomes et des masses.

- ♦ Chaque fois que nous faisons réagir du butane et de l'oxygène et que nous obtenons du dioxyde de carbone et de l'eau, les réactants réagissent dans la proportion de 1 mole de butane pour 6,5 moles d'oxygène. Du dioxyde de carbone et de l'eau sont obtenus dans la proportion de 4 moles de dioxyde de carbone pour 5 moles d'eau.
- ♦ Ou encore : chaque fois que l'on obtient un gramme d'eau au cours de la combustion du butane s'effectuant selon l'équation de réaction écrite plus haut, il a disparu 0,64 g de butane et 2,31 g d'oxygène. En même temps il s'est formé 0,49 g de dioxyde de carbone.

- ♦ Ou encore : chaque fois qu'une mole d'oxygène est consommée au cours de cette réaction, c'est qu'il a été consommé 0,15 mole de butane et qu'il s'est produit 0,62 mole de dioxyde de carbone et 0,77 mole d'eau.

Plus généralement, une équation de réaction est de la forme :

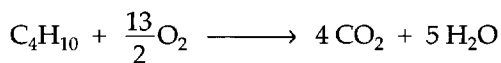


les nombres α , β , γ , δ sont les **coefficients stœchiométriques** de l'équation de réaction. Dans l'exemple donné ci-dessus ce sont les nombres : 1, 13/2, 4 et 5.

1.3 - L'ÉQUATION-BILAN

Il est rare que l'équation de réaction traduise le **mécanisme de la réaction** à l'échelle particulière. Dans l'exemple choisi de la combustion du butane, on pourrait faire remarquer que des demi-molécules d'oxygène n'existent pas. En revanche, à l'échelle de la mole ($6,022 \cdot 10^{23}$ molécules), le coefficient 1/2 conserve une signification physique ($3,011 \cdot 10^{23}$ molécules). Dans tous les cas, l'équation de réaction apporte donc une information sur le **bilan de la transformation**. Partant d'un **état initial**, par exemple 1 mole de butane, 6,5 moles d'oxygène (dans ce cas les réactants sont dits « dans les proportions stœchiométriques » : $n_{O_2}/n_{C_4H_{10}} = 6,5$), 0 mole de dioxyde de carbone et 0 mole d'eau, et si la réaction est totale, on arrive à un **état final** qui est 0 mole de butane, 0 mole d'oxygène, 4 moles de dioxyde de carbone et 5 moles d'eau. Il s'agit bien alors d'un **bilan global de la réaction** quel que soit le mécanisme intime de la réaction. Ce bilan global repose sur des mesures qui sont faites à notre échelle.

Il aurait été tout aussi possible de choisir comme état initial un nombre quelconque de moles de butane et d'oxygène (dans la réalité cette situation est courante : dans une chaudière brûlant du butane, l'oxygène est toujours en excès par rapport à la proportion stœchiométrique). Cela n'aurait pas empêché la réaction de se dérouler et, **dès l'instant que nous pouvons déterminer le nombre apparu de moles d'un produit ou disparu de moles d'un réactant**, nous sommes en mesure de connaître avec précision, par **l'application des lois de la stœchiométrie**, la composition d'oxygène, nous pourrions calculer, à l'aide de la stœchiométrie de la réaction, le nombre de moles de chaque espèce en fin de réaction.



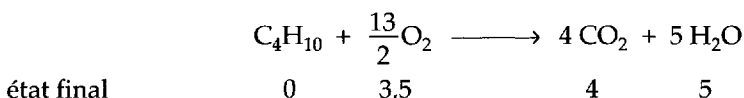
état initial	1	10	0	0
état final	?	?	?	?

Le rapport $n_{O_2}/n_{C_4H_{10}}$ est ici de 10 : dans les conditions stœchiométriques, ce rapport serait égal à 6,5. L'oxygène se trouve donc en excès par rapport au butane : en fin de réaction, le butane a totalement réagi mais il est resté à l'oxygène.

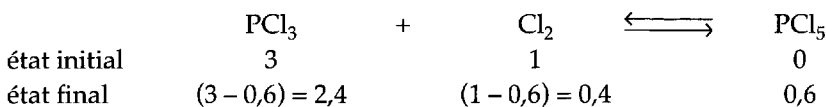
Il a disparu 6,5 moles d'oxygène, il en reste donc $10 - 6,5 = 3,5$ moles.

Il est apparu 4 moles de dioxyde de carbone et 5 moles d'eau.

L'état final est donc, en tenant compte des quantités initiales, :



Dans certains cas, des réactions peuvent ne pas être totales ; ainsi si l'on met en présence du chlore Cl_2 et du trichlorure de phosphore PCl_3 (même en proportions stœchiométriques : ici le rapport $n_{\text{Cl}_2}/n_{\text{PCl}_3} = 1$), on obtient en fin de réaction du PCl_5 , mais il reste également Cl_2 et PCl_3 . Soit, par exemple, un mélange initial de 3 moles de PCl_3 et de 1 mole de Cl_2 : l'analyse du mélange à l'équilibre indique qu'il y a 0,6 mole de PCl_5 . Il est alors possible de calculer (à l'aide de la stœchiométrie de cette réaction et des relations de bilans) la composition du milieu réactionnel à l'équilibre.



Il est apparu 0,6 mole de PCl_5 .

Il a donc disparu 0,6 mole de PCl_3 et 0,6 mole de Cl_2 .

On voit ainsi l'outil remarquable que représente la stœchiométrie d'une réaction chimique.

2 - LES RÉACTIONS EN SOLUTION

2.1 - DÉFINITIONS

Une solution est un mélange homogène solide ou, plus généralement, liquide dans lequel un des constituants, appelé solvant, est très majoritairement présent et les autres constituants, appelés solutés, sont minoritairement représentés. Les solutés peuvent être des solides, des liquides ou des gaz.

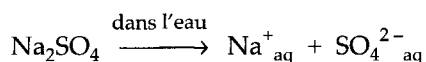
Nous n'envisagerons pas ici des solutions solides bien que leur traitement formel soit identique à celui des solutions dans les liquides.

La concentration d'une solution peut s'exprimer de plusieurs manières soit en concentration **pondérale** (ou massique) exprimée en g.L^{-1} , soit en concentration **molaire** (ou **molarité**) exprimée en mol.L^{-1} .

Ainsi, si on dissout 4 grammes de soude NaOH ($M = 40 \text{ g.mol}^{-1}$) et que le volume total de la solution est de un litre, la concentration pondérale de cette solution est de 4 g.L^{-1} et sa molarité est de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (notée aussi 0,1 M).

2.2 - LES ÉLECTROLYTES

On appelle ainsi les composés chimiques qui, mis en solution **rendent la solution conductrice de l'électricité**. Ce phénomène est dû à la **dissociation** en ions de ces substances (voir 3.2). Par exemple le sulfate de sodium (Na_2SO_4) se dissocie dans l'eau selon l'équation de réaction :



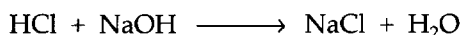
Par « aq » on indique que l'ion se trouve en solution « associé » à un certain nombre de molécules d'eau qui est variable et ne peut être défini que statistiquement. Ce sont les ions qui sont, en solution, responsables du transport de l'électricité et non des électrons.

Les électrolytes sont **des composés qui, en solution, se dissocient en ions**. Ils sont soit des sels, soit des acides ou des bases :

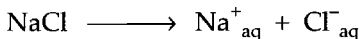
- ♦ les sels sont le produit de la réaction des acides sur les bases (voir chapitre 6)



Ainsi le chlorure d'hydrogène (HCl) réagit sur la soude (NaOH) en donnant du chlorure de sodium et de l'eau selon :



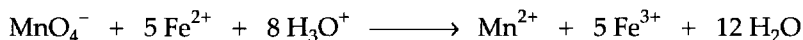
En réalité les sels sont **totalement dissociés dans l'eau** :



- ♦ les acides et les bases. On reviendra avec plus de détail sur ces espèces au chapitre 6.

2.3 - STœCHIO MÉTRIE ET RÉACTIONS EN SOLUTION

Jusqu'à présent, nous avons traité de la stœchiométrie en utilisant les masses ou le nombres des moles. Les concentrations étant proportionnelles au nombre de moles, qu'elles soient exprimées en molarité ou en molalité ^[1], le mode de raisonnement sur les concentrations sera le même que celui que nous avons déjà mis en œuvre. Ainsi prenons la réaction au cours de laquelle des ions permanganate réagissent, en présence d'ions hydronium (H_3O^+), sur des ions ferreux pour donner des ions manganèse, des ions ferriques et de l'eau :



Etat initial 0,0125 M 0,0500 M 0,0900 M 0 0

Etat final 0,0025 M 0 0,0100 M 0,0100 M 0,0500 M

Comme dans le cas général du traitement concret de l'équation de réaction, il faut commencer par déterminer l'espèce chimique qui **limite la réaction**, ici les ions

[1] La molalité est le nombre de moles par 1000 g de solvant.

ferreux Fe^{2+} [2]. Par ailleurs, il sera généralement plus aisé de travailler directement sur les concentrations que de passer par le nombre de moles lors de la résolution de problèmes posés par les réactions en solution, à condition que les variations de volume au cours de la réaction ne soient pas significatives (si le volume change, la molarité change).

3 - LES RÉACTIONS EN PHASE GAZEUSE

3.1 - DONNÉES GÉNÉRALES SUR LES MÉLANGES GAZEUX

Dans une réaction en phase gazeuse, les réactants et les produits sont caractérisés soit par le nombre de moles et on applique alors ce qui a été dit au paragraphe 4.1, soit par leur pression partielle. **La pression partielle (notée p_i) d'un composé chimique « i » dans un mélange de gaz est la pression qu'il aurait s'il était seul à occuper le volume offert au mélange.** Une conséquence de cette définition est que, dans un mélange de plusieurs gaz, **la somme des pressions partielles des différents gaz est égale à la pression totale du mélange**

$$p_{\text{tot}} = \sum p_i$$

Les **fractions molaires** des différents composés gazeux présents dans le mélange peuvent aussi être utilisées. **La fraction molaire x_i d'une substance « i » dans un mélange homogène (solide, liquide ou gazeux) est égale au rapport du nombre de moles de cette substance présentes dans ce mélange au nombre total de moles présentes dans le mélange**

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

avec $\sum x_i = 1$.

Dans un mélange gazeux, il existe, entre les fractions molaires x_i et les pressions partielles p_i des différentes substances, la relation :

$$p_i = x_i \cdot p_{\text{tot}}$$

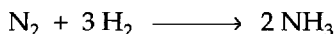
conséquence de la proportionnalité des p_i et des x_i .

3.2 - SYSTÈME GAZEUX ET STOECHIOMÉTRIE

Concrètement, dans des problèmes de réaction chimique en phase gazeuse, contrairement à ce qui a été dit au sujet des solutions, il peut y avoir intérêt à travailler successivement sur les nombres de moles, puis les traduire en fractions molaires des composants du mélange et enfin calculer les pressions partielles.

[2] En effet, d'après l'équation de réaction $0,0125 \text{ M de } \text{MnO}_4^-$ correspondraient à $0,0625 \text{ M de } \text{Fe}^{2+}$ et à $0,0940 \text{ M de } \text{H}_3\text{O}^+$.

Prenons par exemple l'équation de la synthèse du gaz ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène :



en prenant comme conditions initiales 1 mole d'azote et 1 mole d'hydrogène. On veut déterminer, à l'équilibre (c'est-à-dire lorsque le système n'évolue plus), les pressions partielles des différents gaz sachant que la pression totale à l'équilibre est 25 atm et qu'il s'est formé 0,16 mole d'ammoniac.

	N_2	+	3H_2	$\xrightleftharpoons{[3]} 2 \text{NH}_3$	
Etat initial	1		1	0	
Etat final ^[4]	0,92		0,76	0,16	$\Sigma n_i = 1,84$
Fractions molaires ^[5]	0,50		0,41	0,09	$\Sigma x_i = 1$
Pressions partielles ^[6]	12,50		10,25	2,25	$\Sigma p_i = 25 \text{ atm}$

[3] La double flèche signifie que le système est soumis à un équilibre (voir annexe 2).

[4] Les valeurs sont calculées à partir de la stœchiométrie de la réaction.

[5] Valeurs obtenues en divisant le nombre de moles du composé par Σn_i .

[6] Valeurs obtenues en multipliant la pression totale par la fraction molaire du composé.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Chapitre 5

DEUX MILIEUX : L'AIR ET L'EAU

L'étude de deux milieux familiers servira de support à l'introduction de connaissances indispensables en chimie. À partir de l'étude de l'eau et de sa dissociation, nous nous familiariserons avec le concept de pH.

1 - L'AIR

Il constitue l'atmosphère terrestre dont l'épaisseur est environ 150 km.

1.1 - PROPRIÉTÉS

Dans les **conditions normales** de température (0°C ou degré CELSIUS = $273,15\text{ K}$ ou KELVIN) et de pression (colonne de 760 mm de mercure ou $1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$ [1]), la masse volumique de l'air est (air sec) :

$$\rho = 1,293\text{ g.L}^{-1} \text{ ou } 1,293\text{ kg.m}^{-3}$$

Le son s'y déplace avec une vitesse de 331 m.s^{-1} . L'air est indispensable à la vie et c'est seulement à la fin du XVIII^e siècle que LAVOISIER a montré qu'il était un mélange d'azote (4/5) et d'oxygène (1/5).

1.1.1 - Composition de l'air sec

L'air sec a la composition en volume moyenne suivante :

Azote	N ₂	78,05%
Oxygène	O ₂	20,97%
Gaz rares (*)	He, Ne, Ar, Kr, Xe	0,94%
Dioxyde de carbone	CO ₂	0,03%
Hydrogène	H ₂	0,01%

(*) Les gaz rares sont les suivants : Argon (Ar) : 0,93270% – Néon (Ne) : 0,00161%
Hélium (He) : 0,00046% – Krypton (Kr) : 0,00011% – Xénon (Xe) : 0,00001%.

[1] Dans ce qui suit, nous conserverons, par souci de simplicité et seulement lorsqu'il s'agit des conditions normales, la terminologie « 1 atm » bien que le système international d'unités voudrait que l'on s'exprime en pascals.

1.1.2 - Le concept de gaz parfait

L'azote, l'oxygène, l'hydrogène et les gaz rares, dans les conditions habituelles de température et de pression, ont un comportement de gaz parfaits. Un gaz parfait est un gaz idéal dans lequel les molécules seraient des masses ponctuelles (volume nul) sans interaction les unes avec les autres. Les propriétés des gaz parfaits sont résumées par l'équation des gaz parfaits :

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

avec : p : pression s'exerçant sur le système (en Pascals)

V : volume en m^3

n : nombre de moles présentes dans le volume V

R : constante universelle des gaz ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : température absolue ($0 \text{ Kelvin} = -273,15^\circ\text{C}$)

Le volume molaire V_M , ou volume occupé par une mole, est, pour un gaz parfait, de $22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans les conditions normales de température et de pression.

1.2 - L'AZOTE

1.2.1 - Propriétés physiques

N° atomique : $Z = 7$

Masse atomique : $14,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Isotopes naturels $\begin{matrix} 14 \\ 7 \end{matrix} \text{N}$ 99,64%
 $\begin{matrix} 15 \\ 7 \end{matrix} \text{N}$ 0,36%

Azote moléculaire : N_2 ou : $\text{N} \equiv \text{N}$:

$M = 28,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Température de fusion : $T_f = -209,86^\circ\text{C}$ (63,3 K)

Masse volumique de l'azote liquide : $\rho_l = 0,808 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

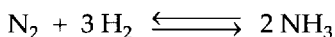
Température d'ébullition : $T_{eb} = -195^\circ\text{C}$ (77,36 K)

Masse volumique de l'azote gazeux : $\rho_g = 1,2506 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (0°C , 1 atm)

Solubilité dans l'eau à	0°C : $2,33 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$	} $p = 1 \text{ atm}$
	40°C : $1,42 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$	
	60°C : $1,32 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$	

1.2.2 - Propriétés chimiques

Dans les conditions habituelles, l'azote est peu réactif. En revanche, en présence d'un catalyseur [2], à 400°C, en présence de fer et sous de fortes pressions (400 bars ou $4,053 \cdot 10^7$ Pa), il réagit avec l'hydrogène pour donner de l'ammoniac selon l'équation de réaction :



Il se prépare ainsi plus de 20 millions de tonnes d'ammoniac par an dans le monde, son utilisation la plus importante étant la synthèse des engrais (nitrate d'ammonium).

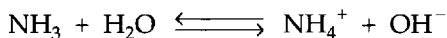
A haute température, l'azote réagit avec l'oxygène pour donner des oxydes d'azote (NO , NO_2 ...).

1.2.3 - L'ammoniac : NH_3

C'est, à la température ordinaire un gaz incolore possédant une très forte odeur. Il se liquéfie facilement par augmentation de pression.

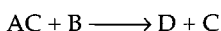
$M = 17,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		
Température de fusion : $T_f = -77,7^\circ\text{C}$ (195,45 K)		
Masse volumique de l'ammoniac liquide : $\rho_l = 0,683 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$		
Température d'ébullition : $T_{eb} = -33,35^\circ\text{C}$ (239,80 K)		
Masse volumique de l'ammoniac gazeux : $\rho_g = 0,7710 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (0°C , 1 atm)		
Solubilité dans l'eau à	0°C :	$899 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
	20°C :	$520 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
	100°C :	$74 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
		$p = 1 \text{ atm}$

Dans l'eau, l'ammoniac se comporte comme une base (voir chapitre 6)

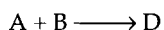


NH_4^+ est l'ion ammonium.

[2] Un catalyseur est une substance qui, retrouvée non transformée en fin de réaction, rend une réaction plus rapide en la remplaçant par deux réactions successives aboutissant au même résultat :



au lieu de



1.2.4 - L'acide nitrique : HNO_3

L'acide nitrique est un acide fort, très oxydant (voir chapitres 6 et 7) qui attaque le cuivre et la plupart des métaux en dégageant des vapeurs nitreuses extrêmement toxiques.

Il est pratiquement totalement dissocié dans l'eau selon :

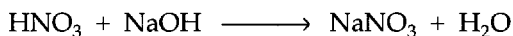


C'est un liquide incolore qui se solidifie à $-41,59^\circ\text{C}$ et qui bout à $84,1^\circ\text{C}$.

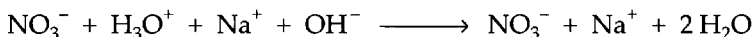
Il est préparé industriellement par oxydation de l'ammoniac (350 000 tonnes par an en France environ).

1.2.5 - Notion de sel : les nitrates

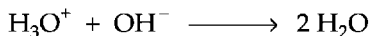
Au sens traditionnel, les sels sont le produit de l'action d'un acide sur une base. Ainsi, par action sur la soude, l'acide nitrique donne du nitrate de sodium :



Ce serait effectivement la traduction de la réalité si l'on évaporait l'eau et qu'on obtienne du nitrate de sodium solide. En réalité **les sels sont totalement dissociés dans l'eau** si bien que la véritable réaction dans l'eau est :



Les ions sodium et nitrate ne participent donc pas à la réaction ; ce sont des **ions spectateurs** et la réaction est en réalité celle de la formation d'eau :



Les sels n'ont donc de réalité physique qu'à l'état solide.

On les nomme par le nom de l'ion dérivé de l'acide et celui du métal ou de l'ion positif (cation) qui est lié (NH_4^+), ainsi :

KNO_3 (nitrate de potassium),

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ (nitrate de fer),

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (nitrate de cuivre)

NH_4NO_3 (nitrate d'ammonium)

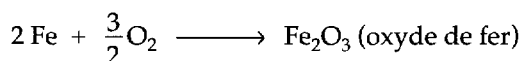
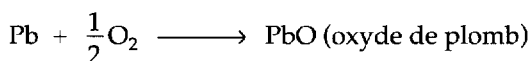
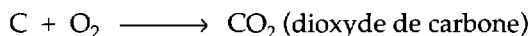
1.3 - L'OXYGÈNE

1.3.1 - Propriétés physiques

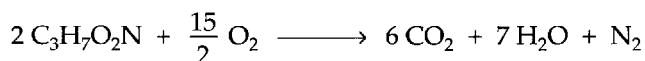
N° atomique : Z = 8	
Masse atomique : 15,9994 g.mol ⁻¹	
Isotopes naturels	¹⁶ ₈ O 99,76%
	¹⁷ ₈ O 0,04%
	¹⁸ ₈ O 0,20%
Oxygène moléculaire : O₂	ou : $\ddot{\text{O}} = \ddot{\text{O}}$
M = 31,9988 g.mol ⁻¹	
Température de fusion : T _f = - 218,8°C (54,36 K)	
Masse volumique de l'azote liquide : ρ _l = 1,149 kg.L ⁻¹	
Température d'ébullition : T _{eb} = - 182,98°C (90,18 K)	
Masse volumique de l'azote gazeux : ρ _g = 1,429 g.L ⁻¹ (0°C, 1 atm)	
Solubilité dans l'eau à	
0°C : 4,89 mL.L ⁻¹	} p = 1 atm
25°C : 3,16 mL.L ⁻¹	
50°C : 2,46 mL.L ⁻¹	
100°C : 2,30 mL.L ⁻¹	

1.3.2 - Propriétés chimiques

Les réactions avec l'oxygène sont des **combustions** ou, plus généralement, des **oxydations**. Quand ces réactions font intervenir des éléments, il se forme des **oxydes** :



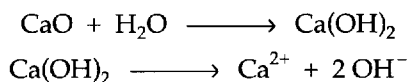
Ces réactions peuvent intervenir avec des composés organiques (composés de carbone) ; dans ce cas, on obtient le plus souvent (sauf dans le cas d' « oxydation ménagées » c'est-à-dire plus douces et contrôlées) du gaz carbonique (dioxyde de carbone), la combustion de l'alanine (acide animée) est :



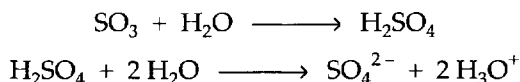
1.3.3 - Propriétés des oxydes

Les propriétés des oxydes par rapport à l'eau sont différentes selon qu'il s'agit d'oxydes métalliques ou non.

Les oxydes des métaux donnent par action de l'eau des **hydroxydes** qui ont des propriétés basiques (voir chap. 6). C'est le cas principalement des oxydes alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) et alcalinoterreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) :



Les oxydes des non-métaux donnent avec l'eau des espèces ayant des propriétés acides.



2 - L'EAU

L'eau est indispensable à la vie. L'eau naturelle filtrée est en général une solution où l'on peut trouver :

- ♦ des sels minéraux
- ♦ des gaz en solution (O_2 , N_2 , CO_2 ...)
- ♦ des substances organiques

2.1 - PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET STRUCTURALES

$M = 18,01528 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 Température de fusion : $T_f = 0^\circ\text{C}$ (273,15 K)
 Masse volumique de l'eau liquide : $\rho_l = 1,000 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ (4°C)
 Température d'ébullition : $T_{\text{eb}} = 100^\circ\text{C}$ (375,15 K)
 Masse volumique de l'eau solide : $\rho_g = 0,9168 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (0°C , 1 atm)

2.2 - PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

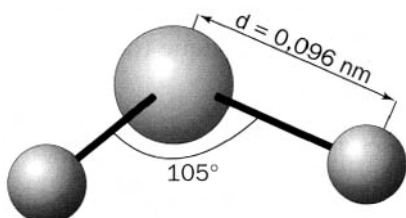


Figure 5.1 - La molécule d'eau

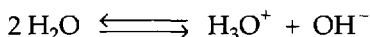
L'eau correspond à la formule de LEWIS :



La molécule est triangulaire. Sa géométrie est indiquée ci-contre.

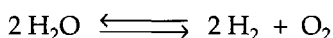
La très forte polarisation de la liaison O – H (apparition d'une polarité négative sur l'oxygène ayant tendance à plus attirer les électrons de liaison que l'hydrogène moins électronégatif que lui, voir § 2.4) jointe à la valeur de l'angle de liaison fait de la molécule une molécule très polaire, ce qui explique la valeur importante de la constante diélectrique de l'eau.

Nous ne retiendrons comme propriétés chimiques de l'eau que celles indispensables à la compréhension des propriétés acidobasiques que nous étudierons au chapitre 6. Il s'agit de la dissociation de l'eau :



Cet équilibre est à l'origine des propriétés acidobasique dans l'eau.

On peut noter cependant que l'eau peut s'additionner à de nombreux composés : oxydes, hydrocarbures non-saturés... Au-delà de 1500°C, elle se décompose pour redonner de l'oxygène et de l'hydrogène moléculaire.



2.3 - L'IONISATION DE L'EAU

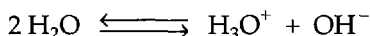
La réaction que nous venons d'évoquer au paragraphe précédent donne lieu à un équilibre.

2.3.1 - Concept d'équilibre (voir aussi annexe II)

Sans entrer dans trop de détails, équilibre d'une réaction signifie qu'arrivé à un certain partage entre nombres de moles de réactants et nombre de moles de produits celle-ci n'évolue plus à notre niveau d'observation. La raison microphysique en est que la réaction peut intervenir dans les deux sens et que, lorsque par unité de temps il y a autant de processus directs que de processus inverses, les quantités de réactants et de produits restent constantes au cours du temps. C'est pour traduire cette réalité physique que l'on adopte la « double flèche » ($\rightleftharpoons$). De telles réactions donnent lieu à l'existence d'une **constante d'équilibre K** (voir annexe II).

2.3.2 - L'équilibre de dissociation de l'eau (voir annexe II, § 3.1.)

Dans le cas de la réaction d'ionisation de l'eau



la constante d'équilibre, appelée **produit ionique de l'eau K_e**, est définie par

$$K_e = |\text{H}_3\text{O}^+| \times |\text{OH}^-| \quad [3] \quad [4]$$

[3] Le symbolisme | ... | signifie : concentration de ... en mol.L⁻¹

[4] voir annexe II, § 3.1.

K_e est égal à 10^{-14} à 25°C (298 K) (25°C est la température de référence prise en compte habituellement). Il faut savoir cependant que cette constante varie avec la température et ne dépend que de la température. A 0°C, elle est de $1,138 \cdot 10^{-15}$ et à 60°C, de $9,614 \cdot 10^{-14}$.

2.3.3 - Notion de pH

Nous avons déjà vu dans ce chapitre les réactions des oxydes, métalliques ou non, sur l'eau : elles engendrent justement des **ions hydronium**, H_3O^+ , ou **hydroxyles**, OH^- . De ce fait, de telles substances imposent dans le milieu réactionnel des concentrations données de l'un ou de l'autre de ces ions. Le produit ionique de l'eau étant constant, l'autre ion issu de la dissociation de l'eau voit sa concentration également imposée. Il en résulte que les concentrations des ions hydronium ou hydroxyle, bien que faibles, peuvent varier dans des proportions très importantes comme le montre le tableau ci-après. C'est pourquoi, le **pH** a été défini par :

$$pH = -\log |H_3O^+| \text{ [5]}$$

Un tableau peut alors être dressé qui donne les valeurs du pH dans les solutions habituellement utilisées en chimie analytique en particulier.

$ H_3O^+ $	$ OH^- $	pH	
1	10^{-14}	0	milieu acide
10^{-1}	10^{-13}	1	
10^{-3}	10^{-11}	3	
10^{-5}	10^{-9}	5	
10^{-7}	10^{-7}	7	neutralité
10^{-9}	10^{-5}	9	milieu basique
10^{-11}	10^{-3}	11	
10^{-13}	10^{-1}	13	
10^{-14}	1	14	

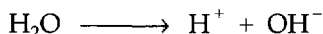
[5] Logarithme de base 10.

Chapitre 6

LES ACIDES ET LES BASES

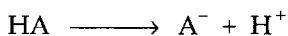
Depuis la plus haute antiquité, l'**acidité** est une propriété remarquée par les hommes. Elle se manifeste par la saveur aigre de certaines substances, l'attaque des métaux, de certaines pierres, par la corrosion. Par contre, l'**alcalinité** semble liée, au départ, à des substances telles que le carbonate de soude qui « neutralisent » les effets des acides et qui sont utilisées comme agents décapants ou comme lessives. Le terme de **basicité** prend peu à peu la place de l'alcalinité mais de manière assez récente.

En 1887, **ARRHENIUS** met en évidence la dissociation de l'eau :

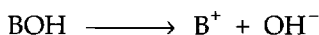


et donne une première définition des acides et des bases en milieu aqueux :

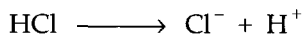
- ♦ les acides libérant des ions H^+



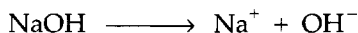
- ♦ les bases libérant des ions OH^-



Ainsi le chlorure d'hydrogène dans l'eau est un acide (acide chlorhydrique)



et la soude est une base



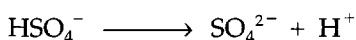
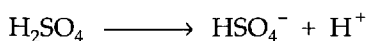
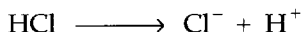
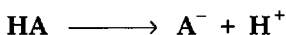
Cependant des molécules telles que l'ammoniac (NH_3), ou les amines (par exemple la méthylamine, CH_3NH_2) n'ont pas dans leur formule de groupement OH mais présentent néanmoins un caractère basique en solution aqueuse. Par ailleurs, l'acidité d'un composé ne se manifeste pas uniquement dans l'eau.

En 1923, **BRØNSTED** propose une nouvelle définition des acides et des bases beaucoup plus générale qui repose sur le seul comportement des espèces chimiques vis-à-vis du proton. C'est cette définition que nous adopterons.

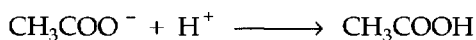
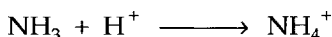
1 - DÉFINITIONS

1.1 - MODÈLE DE BRØNSTED

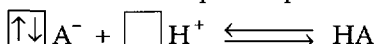
- ♦ Est un acide toute espèce chimique, molécule ou ion, susceptible de libérer un proton.



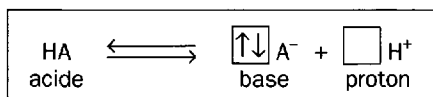
- ♦ Est une base toute espèce chimique, molécule ou ion, susceptible de capter un proton.



En explicitant le mécanisme de fixation du proton par liaison ionocovalente :

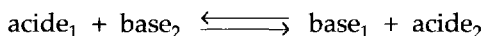


on peut écrire le modèle de BRØNSTED :

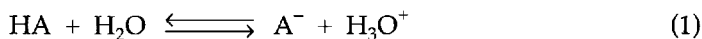


1.2 - RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

Le modèle de BRØNSTED est formel. Le proton ne peut en effet exister physiquement dans un milieu réactionnel à cause de sa petitesse et de sa charge importante à l'échelle des particules. Ces deux éléments en font la source d'un champ local extrêmement intense qui l'amène à s'associer avec d'autres particules, molécules, atomes, ions. C'est pourquoi on peut dire qu'une réaction acido-basique est en fait un **transfert de protons** entre une espèce chimique (molécule ou ion) qui perd un H^+ (l'acide) et une autre qui capte un H^+ (la base). D'une manière générale, une réaction acido-basique s'écrit :



Avec l'eau comme solvant, les réactions d'un acide (HA) et d'une base (B) s'écrivent respectivement :

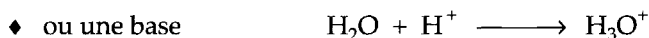


On peut noter que l'eau joue respectivement le rôle de base et d'acide dans les réactions 1 et 2.

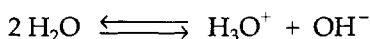
L'acidité est liée aux molécules protonées du solvant, ici H_3O^+ .

1.3 - CAS DE L'EAU

L'eau peut être, d'après tout ce qui vient d'être dit,



Toute espèce chimique susceptible de présenter ces deux caractères est une espèce amphotère. Ainsi se retrouve l'équation globale de dissociation de l'eau introduite au chapitre précédent :

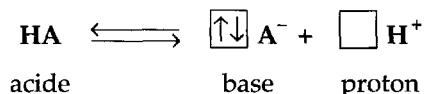


avec la constante d'équilibre appelée produit ionique de l'eau :

$$K = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 298 \text{ K (25}^\circ\text{C)}$$

1.4 - COUPLES ACIDE/BASE (voir annexe 2, § 3.2 et annexe 3)

Le modèle de BRØNSTED



montre que :

- ♦ à tout acide correspond une base que l'on appelle **base conjuguée** de l'acide,
- ♦ à toute base correspond un acide que l'on appelle **acide conjugué** de la base.

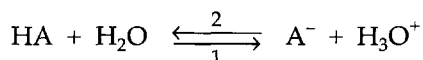
HA/A^- définit alors le **couple acide/base conjuguée**. Les couples acide/base conjuguée du paragraphe 1.1 sont donc : HCl/Cl^- , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$, $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$.

2 - CLASSEMENT DES ACIDES ET DES BASES

Dans tout ce qui suit, nous ne considérerons que les réactions dans l'eau.

2.1 - FORCES DES ACIDES ET DES BASES

Les réactions acide-base sont d'une manière générale soumises à un équilibre (voir annexe 2, § 3.1) :



On peut démontrer qu'un tel équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre appelée **constante d'acidité** K_a , dont l'expression est :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

La valeur numérique de la constante K_a reflète l'importance du déplacement de l'équilibre dans le sens 1 : plus l'acide est dissocié et plus K_a est grand.

On peut définir :

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

le pK_a permettant alors de caractériser la force d'un acide.

Plus la constante K_a est grande, c'est-à-dire plus pK_a est petit, **plus l'acide est fort**. Plus la constante est petite, c'est-à-dire plus pK_a est grand, **plus l'acide est faible**. En ce qui concerne la force de la base correspondante (ou de la base conjuguée de l'acide) c'est l'inverse : **plus l'acide est fort et plus sa base conjuguée est faible et plus l'acide est faible et plus sa base conjuguée est forte**.

Exemples : Cl^- , base conjuguée de HCl (acide fort) est totalement faible. Na^+, H_2O , acide conjugué de NaOH (base forte), est totalement faible.

Certains acides ont, dans l'eau, une constante d'acidité assez grande pour que l'on puisse les considérer comme totalement dissociés. C'est le cas de l'acide chlorhydrique (HCl), de l'acide nitrique (HNO_3), de l'acide perchlorique ($HClO_4$), de la première acidité de l'acide sulfurique (H_2SO_4). On dit que ces acides sont des **acides forts** dans l'eau.

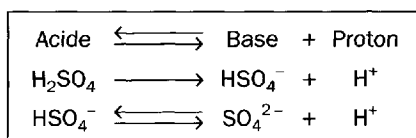
En ce qui concerne les bases, les hydroxydes alcalins comme la soude (NaOH), la potasse (KOH)... peuvent être considérés comme des bases fortes, c'est-à-dire que l'on pourrait écrire que le cation hydraté correspondant ($Na^+_{aq}, K^+_{aq}, \dots$) n'a aucune tendance à capter un proton. C'est ce qu'on a appelé un **ion spectateur** ou **ion indifférent** du point de vue acido-basique.

On peut par ailleurs donner quelques exemples d'acides faibles :

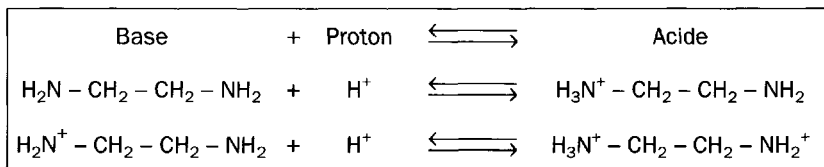
Acide acétique (éthanoïque).....	$K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$	$pK_a = 4,75$
Acide citrique (1 ^{re} acidité).....	$K_a = 7,10 \cdot 10^{-4}$	$pK_a = 3,15$
Acide sulfurique (2 ^e acidité).....	$K_a = 1,20 \cdot 10^{-2}$	$pK_a = 1,92$

2.2 - FONCTIONS MULTIPLES

On dit que l'on a affaire à des fonctions multiples acides ou basiques lorsque le modèle de BRØNSTED peut être répété plusieurs fois sur la même espèce chimique. Par exemple, l'acide sulfurique est deux fois acide, la première fonction étant celle d'acide fort et la seconde celle d'acide faible :



ou encore l'éthylène diamine qui est deux fois base, les deux fonctions étant celle d'une base faible :

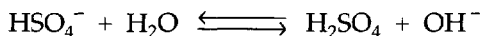


Remarque - Lorsqu'une espèce chimique donne lieu à plusieurs couples successifs, il y a toujours au moins une des espèces qui présente un caractère **amphotère** (pouvant avoir un comportement acide et basique).

Par exemple l'ion hydrogénosulfate HSO_4^- peut être, au sens de BRØNSTED, un acide :



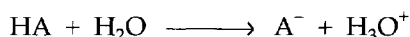
ou une base :



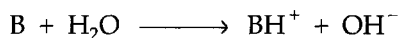
3 - APPLICATION [1]

3.1 - RÉACTIONS DE NEUTRALISATION

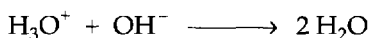
Nous n'aborderons ici que le cas de la neutralisation d'un acide fort par une base forte. Lorsqu'on mélange une solution d'acide fort



et une solution de base forte



la réaction globale est celle de la neutralisation de H_3O^+ par OH^- (pratiquement quantitative) avec formation d'eau :



BH^+ et A^- qui accompagnent cette recombinaison de l'eau sont respectivement des acides et des bases conjugués suffisamment faibles pour ne pas interférer avec cette réaction.

Le pH de la solution (au cours de la neutralisation) est donc fonction de la concentration des ions H_3O^+ **non-neutralisés** : pour cela, il suffit dans un premier temps d'évaluer, à partir des titres en normalité (voir § 3.4) N_A et N_B de l'acide et de la base et des volumes V_A et V_B , le nombre de moles d'ions H_3O^+ **en excès**, puis la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

[1] On pourra se reporter à l'annexe 3 : couples acide/base et pH.

Le point d'équivalence, où la neutralisation est complète, est caractérisé par le fait qu'on a alors ajouté autant de moles d'ions OH^- que de moles d'ions H_3O^+ présents initialement dans la solution que l'on dose.

3.2 - RETOUR SUR LE CONCEPT DE « SEL »

Ce concept a déjà été abordé au paragraphe 1.2.5 où un sel a été défini comme le **résultat de l'action d'un acide sur une base**. Cette action peut s'écrire d'une manière tout à fait générale :



Le composé (A^- , BH^+) et d'une manière plus générale :

(base conjuguée de l'acide, acide conjugué de la base)

est le **sel de l'acide et de la base**.

En solution, un sel n'a pas d'existence en tant que tel car seuls existent de manière autonome les ions de ce sel. Cependant, par évaporation du solvant et recristallisation (voir § 1.2.5), le sel de la base et de l'acide peut être isolé. Redissout dans l'eau, un sel est un **électrolyte fort** c'est-à-dire qu'il est totalement dissocié. On donne ci-après quelques exemples de sels (§ 4.2.2)

Acide	Base	Sel
acide acétique CH_3COOH	ammoniac NH_3	acétate d'ammonium (NH_4^+ , CH_3COO^-)
acide chlorhydrique HCl	ammoniac NH_3	chlorure d'ammonium (NH_4^+ , Cl^-)
acide chlorhydrique HCl	soude NaOH	chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-)

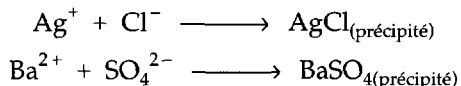
Dans le dernier cas (chlorure de sodium), la base conjuguée est remplacée par le cation du métal. C'est le cas des sels des métaux.

3.3 - DOSAGES ACIDO-BASIQUES

3.3.1 - Les dosages en général

Doser une substance, c'est déterminer quantitativement le nombre de moles de cette substance présentes dans un milieu donné. Dans ce but, il faut effectuer totalement une réaction mettant cette substance en jeu de telle manière que l'on connaisse la quantité exacte d'un réactant ou d'un produit impliqué dans cette réaction. Pour cela, il faut donc également disposer d'un indicateur qui permet de dire que la réaction est totale : c'est l'**indicateur de fin de dosage** ou de **fin de titration**. Ce sont alors les calculs stœchiométriques qui déterminent toutes les quantités des espèces chimiques impliquées dans la réaction.

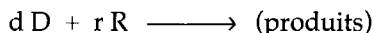
Dans le cas des réactions de précipitation, le produit de la réaction « sort » du milieu réactionnel. Il suffit alors d'effectuer la mesure sur ce produit pur et isolé. C'est le cas par exemple du dosage des ions chlorures (Cl^-) par précipitation du chlorure d'argent ou du dosage des ions sulfate, SO_4^{2-} , par précipitation du sulfate de baryum à l'aide d'une solution de baryum.



Il suffit dans ces cas de peser le précipité sec pour connaître le nombre de moles présentes dans l'échantillon.

Dans le cas des **dosages volumétriques**, dont les dosages acido-basiques sont un cas particulier, on procède en prenant un échantillon de volume donné V_D (en litres) d'une solution de substance à doser D, de concentration molaire inconnue c_D .

On fait réagir sur cette solution une solution de réactif R de concentration molaire connue c_R en ajoutant progressivement, grâce à une **burette**, un volume V_R de cette dernière solution. Un **indicateur de fin de réaction** permet d'arrêter l'addition de solution « titrante » lorsque la réaction



est totale. On trouve que cela s'est produit pour un volume versé V_R .

L'équation stœchiométrique nous permet d'écrire alors qu'entre les nombres n_D de moles de D et n_R de moles de R, il existe la relation :

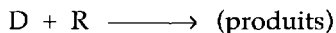
- à r moles de R correspondent d moles de D
- à 1 mole de R correspondent d/r moles de D
- à n_R moles de R correspondent $n_R (d/r)$ moles de D

Dans le volume V_D , il y a donc un nombre de moles n_D égal à $n_R (d/r)$ moles. De plus $n_R = V_R \cdot c_R$.

La concentration c_D de la solution D est alors égale à :

$$c_D = \frac{n_D}{V_D} = n_R \frac{d}{r} \frac{1}{V_D} = c_R \frac{V_R}{V_D} \frac{d}{r}$$

C'est la relation la plus générale des dosages volumétriques. **Dans le cas particulier où les coefficients stœchiométriques sont égaux à l'unité :**



on a la relation très simple :

$$c_D = c_R \frac{V_R}{V_D}.$$

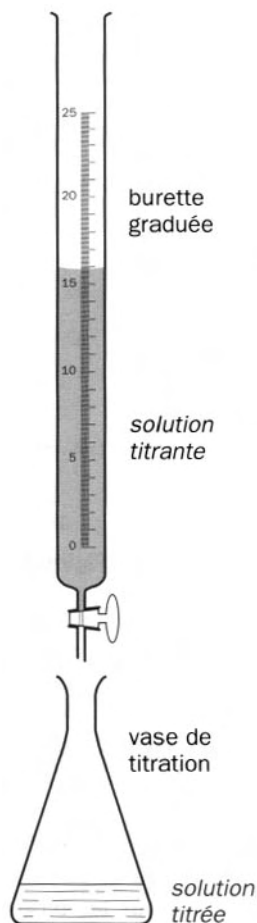


Figure 6.1
Dosage à la burette

3.3.2 - Les dosages acidimétriques

Nous avons vu plus haut (§ 3.1) que la réaction d'un acide fort sur une base forte dans l'eau revient à la réaction fondamentale de formation de l'eau à partir des ions H_3O^+ et OH^- . Pour doser un acide par une base ou une base par un acide, on peut utiliser les formules vues au paragraphe précédent. La seule précaution à prendre est d'arrêter le dosage lorsque la réaction de titration peut être considérée comme totale. Lorsqu'on ajoute une base à une solution d'un acide, le pH augmente et le point de fin de titration est repéré soit directement par la valeur du pH (utilisation d'un appareil de mesure appelé pH-mètre), soit par le changement de couleur d'un indicateur de pH.

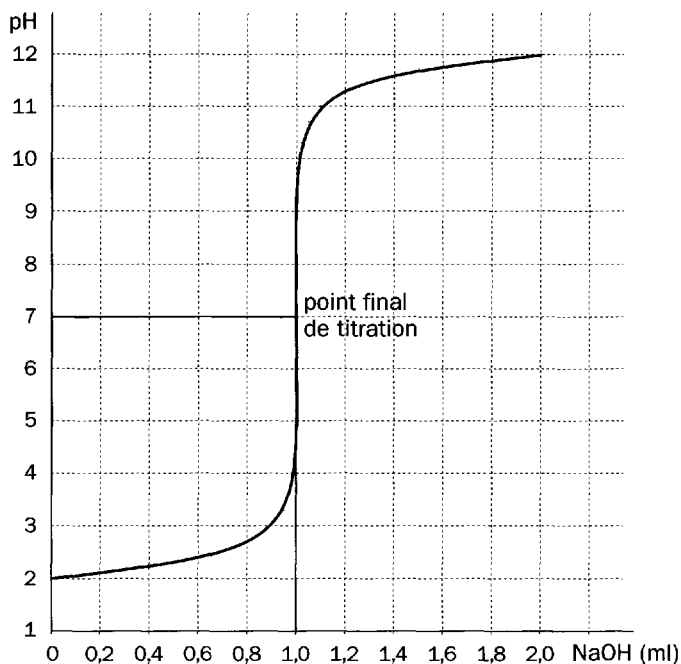
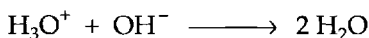


Figure 6.2 - Courbe de dosage d'un acide fort par une base forte

3.4 - NORMALITÉ DES ACIDES ET DES BASES

La réaction élémentaire servant au dosage des acides par une base ou de bases par un acide étant, comme il a été dit, la recombinaison des ions de l'eau :



Il est tout indiqué de traduire la concentration des acides et des bases dans leurs solutions par leur aptitude soit à libérer des ions H_3O^+ pour les acides, soit à les capter pour les bases. C'est cette notion que l'on utilise pour définir la **normalité** d'une solution acide ou basique. Une solution normale d'un acide est une solution susceptible de libérer une mole de H_3O^+ par litre de solution. Une solution normale de base est la solution de cette base susceptible de capter une mole de H_3O^+ par

litre de solution. Les concentrations des acides et des bases étant ainsi exprimées, on se trouve ramené au cas simple de la formule de dosage :

$$c_D = c_R \frac{V_R}{V_D} \quad \text{ou} \quad N_D = N_R \frac{V_R}{V_D}$$

N étant la normalité, comme M était la molarité, une solution de normalité N d'acide réagit donc, volume à volume, avec une solution de même normalité N d'une base et réciproquement.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Chapitre 7

LES OXYDANTS ET LES RÉDUCTEURS

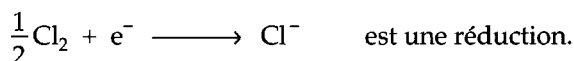
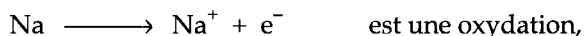
Le terme **oxydation** a d'abord désigné l'action de l'oxygène sur les éléments et les composés chimiques. L'oxydation se traduit alors par un gain d'oxygène ($\text{Cu} \longrightarrow \text{CuO}$) et la **réduction** par une perte d'oxygène ($\text{PbO} \longrightarrow \text{Pb}$). Puis on fit intervenir aussi comme oxydation la perte d'hydrogène ($\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4$) et comme réduction le gain d'hydrogène ($\text{HCHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$). Enfin, c'est la notion de perte d'électrons (oxydation) ou de gain d'électrons (réduction) qui devait apporter le plus de cohérence et conduire à la meilleure généralisation. On peut d'ailleurs comparer cette évolution de concept à celle qui devait aboutir à la généralisation de ceux d'acide et de base qui, elle, prend appui sur un échange de protons.

1 - DÉFINITIONS

1.1 - OXYDATION ET RÉDUCTION

L'oxydation d'une espèce chimique (atome, molécule ou ion) consiste en une perte d'électrons par cette espèce.

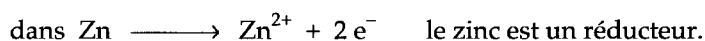
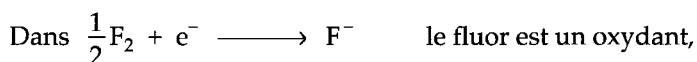
La réduction d'une espèce chimique consiste en un gain d'électrons par cette espèce.



1.2 - OXYDANTS ET RÉDUCTEURS

Un oxydant est une espèce chimique susceptible de capter des électrons (perdus par une autre espèce chimique ou une électrode).

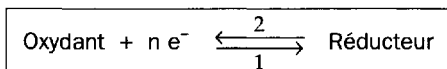
Un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder des électrons (gagnés par une autre espèce chimique ou une électrode).



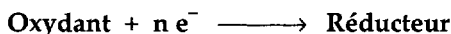
2 - RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

2.1 - LES DEMI-RÉACTIONS D'OXYDATION ET DE RÉDUCTION

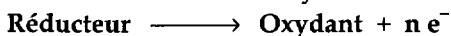
Des définitions données, on peut conclure au modèle suivant :



Dans le sens 1, il s'agit d'une **demi-réaction de réduction** :



Dans le sens 2, il s'agit d'une **demi-réaction d'oxydation** :



Est défini ainsi le **couple oxydant/réducteur**.

2.2 - LES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

Les réactions précédentes, que ce soit dans le sens 1 ou dans le sens 2, ne peuvent avoir une réalité physique que s'il y a apport ou départ réel d'électrons. Ceci est effectivement réalisé, en solution, s'il y a intervention d'**électrodes métalliques**. Celles-ci, à cause des propriétés du métal (dans lequel les « électrons de valence » sont relativement libres), sont susceptibles de fournir ou de capter des électrons.

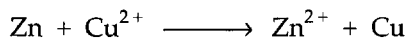
Ainsi une pile peut être constituée par une électrode de cuivre et une électrode de zinc plongeant la première dans une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 , la seconde dans une solution de sulfate de zinc ZnSO_4 . Les deux solutions sont réunies par un « pont électrolytique » (gelée d'agar-agar préparée avec une solution saturée de chlorure de potassium KCl) afin d'assurer la continuité électrique du circuit.

Dans le circuit extérieur, la conduction est assurée par les électrons du métal. Dans la pile, la conduction est assurée par les ions SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et, dans le pont électrolytique, par les ions K^+ et Cl^- . Les ions du solvant, H_3O^+ et OH^- , participent à la conduction en fonction de leur présence dans la solution c'est-à-dire très peu si on est en milieu proche de la neutralité.

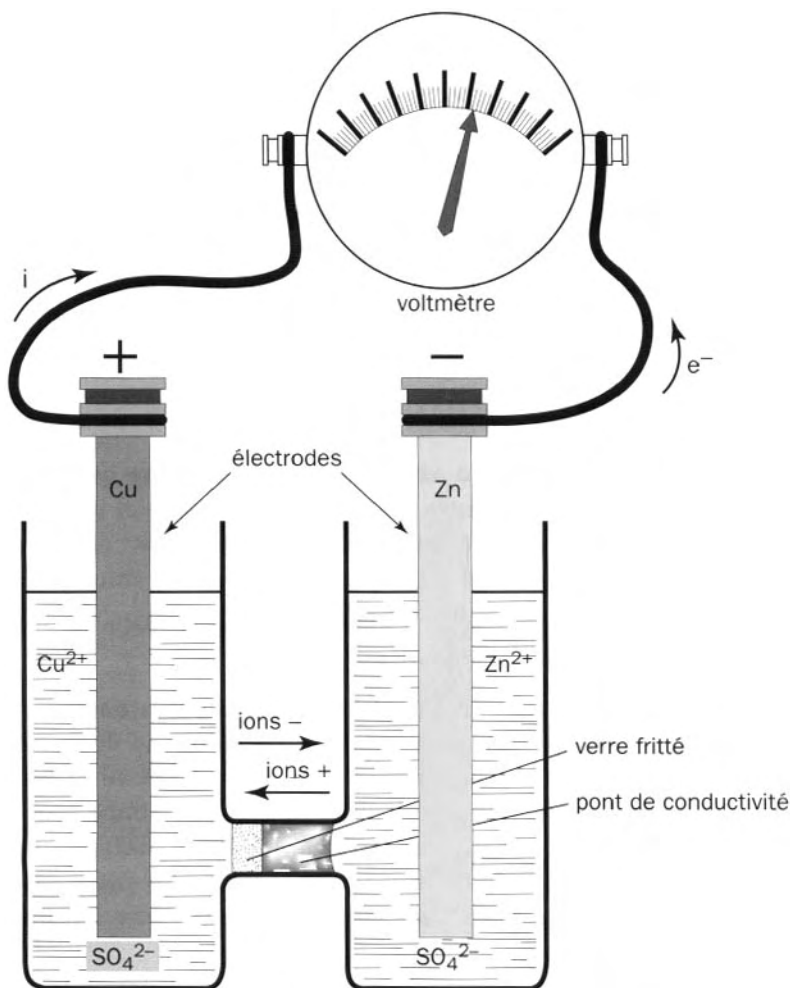
Cette pile est le siège de deux demi-réactions,



Au cours de la réaction, l'électrode de zinc (pôle négatif) se dissout et des ions cuivre se déposent sous forme de métal sur l'électrode de cuivre (pôle positif). La réaction globale est donc une **réaction d'oxydoréduction** mettant en jeu deux couples oxydant/réducteur, Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu :

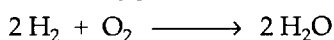


Dans cette équation de réaction, les électrons n'apparaissent pas et il y a conservation des charges.



Cette réaction pourrait se dérouler sans avoir recours à ce dispositif. Par exemple, si l'on plonge une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre, on constate, au bout d'un certain temps, que la lame se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre. C'est la même réaction mais il y a eu transfert direct d'électrons du zinc sur les ions cuivre.

Enfin, de nombreuses réactions, dites d'oxydoréduction, se font sans qu'il y ait transfert réel d'électrons. C'est le cas de la formation de l'eau au cours de la combustion d'hydrogène dans de l'oxygène



au cours de laquelle les électrons sont mis en commun pour former des liaisons covalentes. Le concept d'oxydoréduction reste pourtant valable dans la mesure où une telle réaction pourrait être réalisée dans une pile avec, alors, véritablement un échange d'électrons. Dans ce cas précis la pile a été réalisée et a servi de source d'énergie aux premiers cosmonautes qui ont mis le pied sur la Lune.

3 - LES NOMBRES D'OXYDATION

Ainsi donc des réactions peuvent être classées dans les réactions d'oxydoréduction sans qu'il y ait échange réel d'électrons. Le formalisme des **nombres d'oxydation** permet alors de reconnaître les demi-réactions élémentaires d'oxydation ou de réduction qui seraient mises en jeu si la réaction devait se faire dans une pile par exemple. Par ailleurs nous verrons dans le paragraphe suivant que le concept de nombre d'oxydation constitue un outil puissant pour déterminer les coefficients stœchiométriques d'équations de réactions parfois très complexes.

3.1 - DÉFINITION DES NOMBRES D'OXYDATION

Le nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) est un nombre qui représente la charge électrique (évaluée en charges élémentaires $+e$ ou $-e$) que possède un atome ou qu'il posséderait si les électrons de valence étaient distribués d'une certaine façon dans la formule développée plane d'une espèce chimique donnée.

Dans le cas d'un **ion monoatomique**, il mesure la charge réelle de cet ion. Par exemple dans l'ion Cu^{2+} le nombre d'oxydation est $+2$.

Dans le cas d'un atome situé dans une **espèce chimique polyatomique**, il mesure la charge non-compensée qu'aurait cet atome si les électrons de liaison étaient affectés à l'élément le plus électronégatif, c'est-à-dire possédant la plus grande affinité pour l'électron dans le tableau des électronégativités donné page suivante. En cas d'égalité des valeurs, c'est l'élément situé le plus à droite dans la classification périodique qui est considéré comme « récupérant » les électrons de liaison (cas par exemple de la liaison $\text{C}-\text{S}$ dans laquelle c'est le soufre qui a le nombre d'oxydation -1 et le carbone $+1$).

Dans le cas de la molécule d'eau ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$) par exemple, les électrons de liaison sont affectés à l'oxygène (électronégativité la plus grande) si bien que l'on a le nombre d'oxydation -2 pour l'oxygène et $+1$ pour chacun des hydrogènes. Il est bien évident que l'affectation des nombres d'oxydation dans une espèce chimique ne modifie pas la charge globale de cette espèce.

3.2 - LA DÉTERMINATION DES NOMBRES D'OXYDATION

Il est possible d'énoncer les règles suivantes :

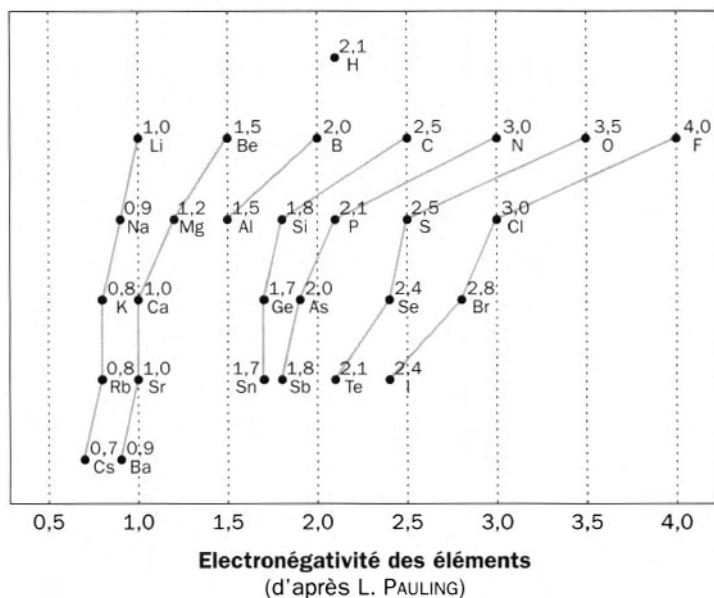
- ♦ le nombre d'oxydation d'un **ion monoatomique** est égal à sa charge,
- ♦ le nombre d'oxydation dans une **substance élémentaire** est 0 ,
- ♦ le nombre d'oxydation dans un **composé covalent** est déterminé comme il a été indiqué au paragraphe précédent.
- ♦ si l'on dispose de la **formule brute** d'une espèce chimique dans laquelle les nombres d'oxydation de tous les éléments sauf un sont connus, le nombre d'oxydation de ce dernier peut être déterminé à partir de l'équation traduisant

que la somme des nombres d'oxydation des atomes est égale à la charge de l'espèce chimique. Le nombre d'oxydation de l'oxygène est -2 (sauf dans les composés où existe une liaison « peroxyde », $O-O$ dans laquelle le nombre d'oxydation de l'oxygène est -1), celui de l'hydrogène est $+1$.

Ainsi dans H_2SO_4 , en appelant x le nombre d'oxydation du soufre, on pose l'équation :

$$2 \times 1 + x + 4 \times (-2) = 0$$

ce qui donne $+6$ pour l'atome du soufre.



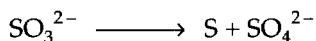
4 - LES ÉQUATIONS DE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

Dans tout ce qui suit, on supposera qu'il s'agit exclusivement de réactions d'oxydoréduction se déroulant dans l'eau comme solvant.

L'objectif est de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équation de réaction (voir chapitre 4). Sauf cas particulièrement simple on mettra en œuvre la stratégie suivante :

- 1 - identifier les demi-réactions d'oxydation et de réduction,
- 2 - déterminer les coefficients stœchiométriques de ces demi-réactions,
- 3 - combiner ces demi-réactions pour obtenir l'équation globale d'oxydoréduction.

L'exemple qui suit est celui de la dismutation ^[1] des ions sulfite, SO_3^{2-} , donnant du soufre, S, et des ions sulfate, SO_4^{2-} :



[1] Dismutation : se dit d'une réaction au cours de laquelle une même espèce chimique est à la fois oxydée et réduite.

4.1 - IDENTIFICATION DES DEMI-RÉACTIONS D'OXYDATION ET DE RÉDUCTION

Il faut découvrir dans la réaction au moins une demi-réaction de réduction et une demi-réaction d'oxydation. Pour cela, on commence par déterminer les nombres d'oxydation de tous les atomes de réactants et des produits et on repère ceux dont le nombre d'oxydation se modifie au cours de la réaction. Puis on détermine les couples oxydant/réducteur possibles afin d'identifier les demi-réactions soit d'oxydation, soit de réduction.

$\text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{S} + \text{SO}_4^{2-}$		
Nombre d'oxydation :		Couples en présence
O	: - 2	$\text{SO}_3^{2-} / \text{S}$ $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$
S dans SO_3^{2-}	: + 4	
dans S	: 0	
dans SO_4^{2-}	: + 6	
Les deux demi-réactions sont donc dans ce cas		
Oxydation	: $\text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$	
Réduction	: $\text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{S}$	

4.2 - EQUILIBRER LES DEMI-RÉACTIONS

La demi-réaction est d'abord écrite en ne tenant compte que de l'élément qui s'oxyde ou se réduit. Le nombre d'électrons mis en jeu (I) est ainsi déterminé. Ensuite, en écrivant les espèces réellement présentes dans le milieu réactionnel (II), on constate le plus souvent un déséquilibre des charges entre les deux membres de l'équation de réaction. L'équilibre des charges est rétabli (III) en ajoutant soit des ions H_3O^+ si la réaction se fait en milieu acide, soit des ions OH^- si elle se fait en milieu basique de telle manière qu'il y ait le **même nombre de charges et de même signe** de part et d'autre. Enfin, on termine en ajoutant (IV) les molécules d'eau nécessaires pour avoir le même nombre d'atomes de chaque élément dans les deux membres de la réaction.

(I)	$\text{S}^{+4} \longrightarrow \text{S}^{+6} + 2 \text{e}^-$	$\text{S}^{+4} + 4 \text{e}^- \longrightarrow \text{S}$
(II)	$\text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{e}^-$	$\text{SO}_3^{2-} + 4 \text{e}^- \longrightarrow \text{S}$
	- 2 - 4	- 6 0
(III)	$\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{e}^-$	$\text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow \text{S}$
(IV)	$\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$\text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow \text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$

4.3 - L'ÉQUATION GLOBALE D'OXYDORÉDUCTION

Il faut combiner les demi-réactions en les ajoutant et en les multipliant par un facteur convenable de sorte qu'il n'apparaisse au terme de cette combinaison aucun électron (autrement dit, autant d'électrons sont mis en jeu dans les deux sens). Cette somme étant faite, il conviendra de tenir compte des espèces chimiques qui peuvent apparaître dans les deux membres de l'équation de réaction pour éliminer ce que l'on peut éliminer. C'est, en particulier, le cas des molécules et des ions du solvant.

Deux fois	$\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$
Une fois	$\text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow \text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$
	$3 \text{SO}_3^{2-} + 4 \text{OH}^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow \text{S} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 11 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$
Or	$4 \text{OH}^- + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 8 \text{H}_2\text{O}$
et finalement	$3 \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{S} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

TEXTES DES ITEMS

Chaque item est repéré par deux chiffres correspondant à l'objectif à réaliser et, en exposant, le numéro d'ordre d'un type d'item donné.

1 - LA MATIÈRE TELLE QU'ELLE NOUS APPARAÎT

1.1¹ - Répondre par oui ou par non aux questions suivantes :

- | | | | | |
|-----------------------------------|-----|--------------------------|-----|--------------------------|
| L'huile de table est un liquide : | oui | ☐ | non | ☐ |
| La farine est un liquide : | oui | ☐ | non | ☐ |
| Le sable est un solide : | oui | ☐ | non | ☐ |
| La neige est un liquide : | oui | ☐ | non | ☐ |

1.1² - Répondre par oui ou par non aux questions suivantes :

- | | | | | |
|------------------------------------|-----|--------------------------|-----|--------------------------|
| Le vin est un liquide : | oui | ☐ | non | ☐ |
| Un sirop de sucre est un liquide : | oui | ☐ | non | ☐ |
| La semoule est un liquide : | oui | ☐ | non | ☐ |
| La brique est un solide : | oui | ☐ | non | ☐ |

1.2¹ - La masse volumique du fer est $7,86 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Quelle est la masse de 250 cm^3 de fer ?

1.2² - La masse de 0,3 litre d'un liquide est 0,25 kg. Quelle est sa masse volumique en $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$?

1.3¹ - Du vin filtré est

- un mélange homogène	☐
- un mélange hétérogène	☐
- n'est pas un mélange	☐
- je ne sais pas	☐

1.3² - Du béton est

- un mélange homogène	☐
- un mélange hétérogène	☐
- n'est pas un mélange	☐
- je ne sais pas	☐

1.3³ - Une solution de chlorure de sodium est concentrée jusqu'à ce que du sel se dépose. L'ensemble est alors :

- un mélange homogène	☐
- un mélange hétérogène	☐
- n'est pas un mélange	☐
- je ne sais pas	☐

1.4¹ - Un liquide homogène « A » est distillé et on prélève la partie qui a distillé entre 70 et 71°C. Cette partie, recueillie, s'évapore à son tour entre 60 et 60,5°C. Le liquide homogène « A » est-il un corps pur ? Expliquer la réponse.

- 1.4² - Un composé solide « A » fond à 302°C. Recristallisé, on trouve qu'il fond entre 318 et 318,5°C. Le composé « A » est-il pur ?
- 1.5¹ - L'acétone fond à -95,35°C et bout à 56,2°C. Dans quel état se trouve ce composé - à 120°C ?
- à -38°C ?
- 1.5² - Quel est l'état du mercure - 20°C sachant qu'il fond à -39°C et bout à 356,9°C ?
- 1.5³ - Quel est l'état de l'éthanol (alcool éthylique) à -154°C sachant qu'il fond à -117,3°C et bout à 78,5°C ?
- 1.6¹ - Quelle est la masse volumique d'un alliage composé en masse de 38% de plomb (Pb, $\rho = 11,34 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) et de 62% d'étain (Sn, $\rho = 5,75 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) ?
- 1.6² - Quelle est la masse volumique d'un mélange gazeux dont la composition en volume est 40% d'oxygène ($\rho = 1,43 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) et 60% de gaz carbonique ($\rho = 1,96 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) ?
- 1.6³ - Quelle est la masse volumique en $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ d'un mélange de 200 mL de chloroforme ($\rho = 1,48 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) et de 150 mL de benzène ($\rho = 0,88 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) ?
- 1.6⁴ - Quelle est la masse volumique en $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ d'un mélange de 225 g de plomb ($\rho = 11,34 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) et de 125 g d'étain ($\rho = 5,75 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) ?
- 1.6⁵ - Quelle est la masse volumique en $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ d'un mélange liquide de 75 mL d'iodure de méthyle ($\rho = 2,279 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) et de 25 mL de dichlorométhane ($\rho = 1,327 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) ?
- 1.7¹ - Quelle serait la composition en pourcentages en masse d'un alliage de plomb ($\rho = 11,34 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'étain ($\rho = 5,75 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) dont la masse volumique est $\rho = 6,85 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$?
- 1.7² - Quelle serait la composition en pourcentages en masse d'un mélange de gaz sulfureux (dioxyde de soufre, $\rho = 2,86 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'azote ($\rho = 1,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) dont la masse volumique est $1,80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$?
- 1.7³ - Quelle est la composition en volume d'un mélange d'iodure de méthyle ($\rho = 2,279 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) et de dichlorométhane ($\rho = 1,327 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) dont la masse volumique est $2,165 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$?
- 1.7⁴ - Quelle est la composition en masse et en volume d'un mélange de chloroforme ($\rho = 1,48 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) et de benzène ($\rho = 0,88 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) dont la masse volumique est $1,24 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$?
- 1.7⁵ - Quelle est la composition en volume d'un mélange d'azote ($\rho = 1,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) et de gaz carbonique ($\rho = 1,97 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) dont la masse volumique est $1,50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$?
- 1.7⁶ - Quelle est la composition en masse d'un alliage de rubidium (Rb, $\rho = 1,53 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) et de potassium (K, $\rho = 0,86 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) de masse volumique $1,23 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$? Cet alliage fond à 33°C.

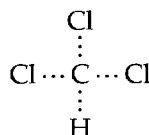
2 - L'ATOME, SA STRUCTURE, SA REPRÉSENTATION

- 2.1¹ - Le numéro atomique du chlore est $Z = 17$. Quelle est la composition de l'atome de chlore en électrons et en protons ?
- 2.1² - Le numéro atomique du fer est 26. Quelle est la composition de l'atome de fer en protons et en électrons ?
- 2.2¹ - Le numéro atomique de l'or est 79. Quelle est la composition (protons et neutrons) du noyau de l'atome d'or ayant un nombre de masse égal à 197 ?
- 2.3¹ - Le chlore naturel a une masse atomique $A_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Quelle est sa composition sachant qu'il est un mélange des deux isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl ayant respectivement comme nombre de masse 35 et 37 ?
- 2.3² - La masse atomique du bore (B , $Z = 5$) est $10,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et il est composé de 2 isotopes ^{10}B et ^{11}B . Quelle est la composition isotopique du bore naturel ?
- 2.3³ - La masse atomique du rhénium (Re , $Z = 75$) est $186,207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et il est composé de ^{185}Re et de ^{187}Re . Quelle est la composition isotopique du rhénium naturel ?
- 2.4¹ - Le mercure naturel a la composition suivante (% en mole) :
- | | | | |
|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| $^{200}_{80}\text{Hg} = 23,10\%$ | $^{201}_{80}\text{Hg} = 13,2\%$ | $^{196}_{80}\text{Hg} = 0,15\%$ | $^{198}_{80}\text{Hg} = 10,1\%$ |
| $^{199}_{80}\text{Hg} = 17\%$ | $^{202}_{80}\text{Hg} = 29,65\%$ | $^{204}_{80}\text{Hg} = 6,8\%$ | |
- Quelle masse atomique du mercure naturel peut-on en déduire ?
- 2.4² - Le strontium naturel a la composition suivante (% en mole) :
- | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| $^{84}_{38}\text{Sr} (0,56\%)$ | $^{86}_{38}\text{Sr} (9,86\%)$ | $^{87}_{38}\text{Sr} (7,00\%)$ | $^{88}_{38}\text{Sr} (82,58\%)$ |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
- Quelle masse atomique du strontium naturel peut-on en déduire ?
- 2.5¹ - Combien y a-t-il d'atomes de 1 g de carbone ($M_{\text{C}} = 12,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ? La valeur du nombre d'AVOGADRO est $6,022 \cdot 10^{23}$.
- 2.5² - Quelle est la masse d'un atome de sodium dont la masse atomique est $22,996 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$?
- 2.6¹ - Donner la structure électronique du sodium dont le numéro atomique est 11.
- 2.6² - Donner la structure électronique du strontium dont le numéro atomique est 38.
- 2.7¹ - Quel est l'ion le plus probable du calcium (Ca , $Z = 20$) ?
- 2.7² - Quel est l'ion le plus probable du potassium (K , $Z = 19$) ?
- 2.8¹ - Quel serait l'ion le plus probable du soufre (S , $Z = 16$) ?
- 2.8² - Quel est l'ion le plus probable du brome (Br , $Z = 35$) ?
- 2.9¹ - Quelles sont les valences possibles du bore (B , $Z = 5$) ?
- 2.9² - Quelles sont les valences possibles de l'étain, Sn ($Z = 50$) ?

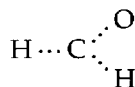
3 - LA MOLÉCULE ET LA LIAISON CHIMIQUE

- 3.1¹ - Quelle est la masse moléculaire du glycolle : $C_2H_5O_2N$?
- 3.1² - Quelle est la masse moléculaire du sulfate de cuivre $CuSO_4$?
- 3.2¹ - Combien y a-t-il de moles d'eau dans 1 kg d'eau ($M_{H_2O} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ?
- 3.3¹ - La masse moléculaire du saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, est $342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Combien y a-t-il de molécules de saccharose dans un morceau de sucre dont la masse est 5,5 g ? On supposera que le sucre est du saccharose pur.
- 3.3² - Combien y a-t-il de molécules dans un milligramme d'eau ? ($M_{H_2O} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- 3.4¹ - Le volume molaire d'un gaz parfait est 22,414 litres dans les conditions normales (0°C et 1 atm). Quel est le volume occupé par 0,75 mole de gaz méthane CH_4 , dans ces mêmes conditions ?
- 3.4² - A 25°C sous 1006 millibars, on a trouvé que 0,125 mole d'oxygène occupe 3,080 litres. Quelle est la valeur en litres du volume molaire dans ces conditions ?
- 3.4³ - Combien y a-t-il de moles dans un litre d'azote à 40°C sous 2,5 atm sachant que, dans ces conditions, le volume molaire est 10,27 litres ?
- 3.5¹ - Quelle est la composition centésimale (pourcentages en masse des différents éléments) du saccharose : $C_{12}H_{22}O_{11}$?
- 3.5² - Quelle est la composition centésimale (pourcentage en masse des différents éléments) de l'acide glutamique : $C_5H_9O_4N$?
- 3.6¹ - On donne la composition centésimale de l'acétamide et sa masse moléculaire : $M = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; C : 40,6%, H : 8,47%, O : 27,12%, N : 23,73%. Déterminer sa formule brute.
- 3.6² - On donne la composition centésimale de l'aspirine et sa masse moléculaire : $M = 166,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; C : 65,05%, H : 6,07%, O : 28,88%. Déterminer sa formule brute.
- 3.7¹ - La couche de valence du phosphore est $3s^2 3p^3$. Quel est le composé hydrogéné le plus simple du phosphore ?
- 3.7² - La couche de valence du germanium est $3s^2 3p^2$. Quel est le composé hydrogéné le plus simple du germanium ?
- 3.7³ - La couche de valence de l'antimoine est $5s^2 5p^3$. Quel est le composé hydrogéné le plus simple de l'antimoine ?
- 3.7⁴ - La couche de valence du sélénium est $4s^2 4p^4$. Ecrire son composé hydrogéné le plus simple.

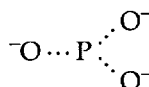
- 3.8¹ - Indiquer la nature des liaisons dans le chloroforme sachant que la disposition relative des atomes est :



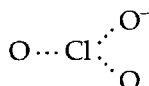
- 3.8² - Indiquer la nature des liaisons dans l'aldéhyde formique (formol), la disposition des atomes liés étant la suivante :



- 3.8³ - Indiquer la nature des liaisons dans l'ion PO_3^{3-} :



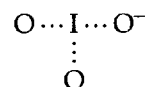
- 3.8⁴ - Indiquer la nature des liaisons dans l'ion chlorate, ClO_3^- :



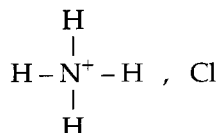
- 3.8⁵ - Indiquer la nature des liaisons dans l'ion bromite, BrO_2^- :



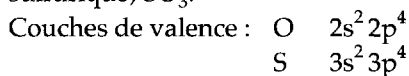
- 3.8⁶ - Indiquer la nature des liaisons dans l'ion iodate, IO_3^- :



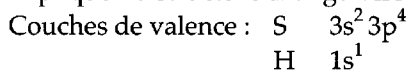
- 3.8⁷ - Indiquer la nature des liaisons dans le chlorure d'ammonium, NH_4Cl :



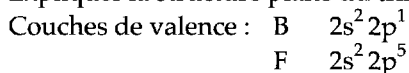
- 3.9¹ - Expliquer la structure plane de la molécule de trioxyde de soufre (anhydride sulfurique) SO_3 .



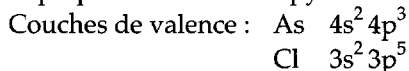
- 3.9² - Expliquer la structure triangulaire du sulfure d'hydrogène H_2S .



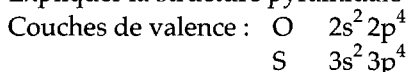
- 3.9³ - Expliquer la structure plane du trifluorure de bore BF_3 .



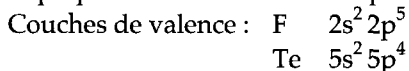
- 3.9⁴ - Expliquer la structure bipyramidale du pentachlorure d'arsenic AsCl_5 .



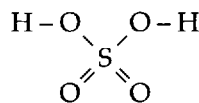
- 3.9⁵ - Expliquer la structure pyramidale de l'ion sulfite SO_3^{2-} .



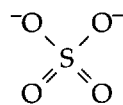
- 3.9⁶ - Expliquer la structure octaédrique de l'hexafluorure de tellure TeF_6 .



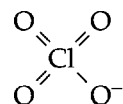
- 3.10¹ - On donne la formule développée plane de l'acide sulfurique H_2SO_4 :
Dessiner la molécule d'acide sulfurique.



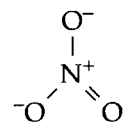
- 3.10² - Dessiner la structure probable de l'ion sulfate :



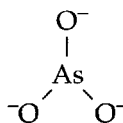
- 3.10³ - Dessiner la structure probable de l'ion perchlorate :



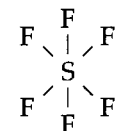
- 3.10⁴ - Dessiner la structure possible de l'ion nitrate dont la formule développée plane est :



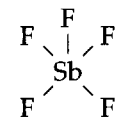
- 3.10⁵ - Dessiner la structure probable de l'ion arsénite AsO_3^{3-} :



- 3.10⁶ - Dessiner la structure probable de l'hexafluorure de soufre SF_6 :

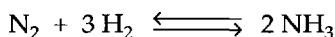


- 3.10⁷ - Dessiner la structure probable du pentafluorure d'antimoine SbF_5 :



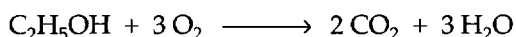
4 - LA RÉACTION CHIMIQUE ET L'ÉQUATION DE RÉACTION

- 4.1¹ - Lorsqu'on fait réagir à 1000°C de l'eau (H_2O) sur du méthane (CH_4), il se forme de l'oxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène (H_2). Ecrire l'équation de réaction avec les coefficients stœchiométriques corrects.
- 4.1² - Lorsqu'on fait brûler du pentane (C_5H_{12}) dans de l'oxygène (O_2) on obtient du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O). Ecrire l'équation de réaction avec les coefficients stœchiométriques corrects.
- 4.2¹ - L'équation de réaction de la synthèse de l'ammoniac est :



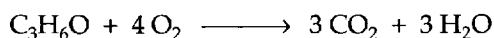
Quel est le nombre de moles d'ammoniac obtenu lorsque 0,127 mole d'azote a réagi sur la quantité d'hydrogène strictement nécessaire ?

- 4.2² - L'équation de combustion de l'éthanol est :



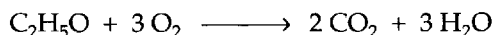
Quel est le nombre de moles de dioxyde de carbone formées lorsqu'on fait brûler totalement 0,254 mole d'alcool ?

- 4.2³ - On considère la combustion de l'acétone :



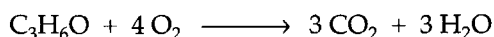
Combien de moles d'acétone ont disparu lorsqu'on obtient 7,25 moles de dioxyde de carbone ?

- 4.3¹ - L'équation de combustion de l'éthanol est :



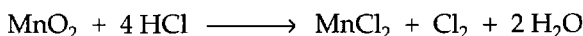
On fait réagir ensemble 3 moles d'éthanol et 5 moles d'oxygène ; un des réactants disparaît complètement. Quel est le nombre de moles de dioxyde de carbone (CO_2) formées en fin de réaction ?

- 4.3² - On considère la combustion de l'acétone :



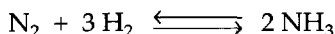
On fait brûler 2 moles d'acétone dans 4 moles d'oxygène. L'un des réactants disparaît complètement. Donner la composition en moles du milieu réactionnel en fin de réaction.

- 4.3³ - On considère l'équation de réaction de la préparation du chlore à partir du dioxyde de manganèse et du chlorure d'hydrogène :



On fait réagir 3 moles de dioxyde de manganèse sur 5 moles de chlorure d'hydrogène. Un des réactants disparaît. Donner la composition en moles du milieu réactionnel en fin de réaction.

- 4.3⁴ - On considère l'équation de formation de l'ammoniac (NH_3) :



On mélange 3 moles d'azote, 4 moles d'hydrogène et 1 mole d'ammoniac. On trouve qu'à l'équilibre, il y a 1,135 mole d'ammoniac. Donner les nombres de moles d'azote et d'hydrogène présents à l'équilibre.

- 4.4¹ - L'équation de combustion de l'éthanol est :



L'oxygène et le dioxyde de carbone sont des gaz que l'on considère comme parfaits ; l'éthanol et l'eau sont des liquides dans les conditions normales (0°C , 1 atm, $V_M = 22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). Quelle est, dans ces conditions, la variation de volume du milieu réactionnel lorsqu'on fait brûler totalement 0,4 mole d'alcool ? *On néglige les variations de volume dues à l'apparition ou à la disparition de liquides.*

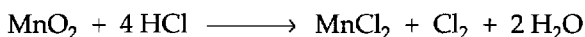
- 4.4² - On considère la combustion de l'acétone :



L'oxygène et le dioxyde de carbone sont des gaz dans les conditions normales (0°C , 1 atm, $V_M = 22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). Quelle est la variation de

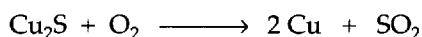
volume du mélange réactionnel, dans les conditions normales, lorsqu'on fait brûler 3 moles d'acétone dans 5 moles d'oxygène ? *On néglige les variations de volume dues à l'apparition ou à la disparition de liquides.*

- 4.4³ - On considère l'équation de la réaction de la préparation du chlore à partir du dioxyde de manganèse et du chlorure d'hydrogène :



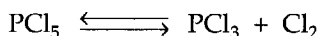
Dans cette réaction, Cl_2 et HCl sont gazeux et considérés comme parfaits. Quelle est, dans les conditions normales (0°C , 1 atm, $V_M = 22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$), la variation de volume du milieu réactionnel lorsqu'on a préparé 3 moles de Cl_2 ? *On néglige les variations de volume dues à la disparition ou à l'apparitions de liquides ou de solides.*

- 4.4⁴ - On considère l'équation de la réaction de la préparation du cuivre :



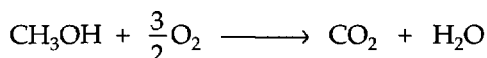
Quelle est, dans les conditions normales (0°C , 1 atm, $V_M = 22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$), la variation de volume du milieu réactionnel lorsque 2,5 moles de sulfure de cuivre sont « grillées » pour donner du cuivre métallique ? L'oxygène et le dioxyde de soufre sont considérés comme des gaz parfaits. On néglige les variations de volume dues à la disparition ou à l'apparition de liquides ou de solides.

- 4.4⁵ - Soit l'équation de dissociation du pentachlorure de phosphore :



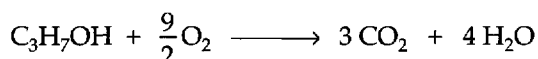
Tous les composés sont considérés comme étant des gaz parfaits dans les conditions de l'expérience ($T = 453 \text{ K}$, $V_M = 37,19 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). Quelle est la variation du volume réactionnel quand on mélange une mole de PCl_5 et une mole de Cl_2 et que l'on constate, l'équilibre étant atteint, la formation de 0,6 mole de PCl_3 ?

- 4.4⁶ - Soit l'équation de combustion du méthanol (alcool méthylique) :



Tous les composés sont considérés comme des gaz parfaits sauf l'eau qui est liquide. Quelle est la variation de volume du milieu réactionnel quand on fait réagir totalement 2 moles de méthanol sur 4 moles d'oxygène dans des conditions où le volume molaire est 23,16 litres ? *On néglige les variations de volume dues à la disparition ou à l'apparition de liquides ou de solides.*

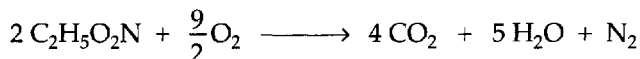
- 4.4⁷ - Soit l'équation de combustion du propanol (alcool propylique) :



On considère l'oxygène et le dioxyde de carbone comme des gaz parfaits : le propanol et l'eau sont des liquides. Quelle est la variation de volume du milieu réactionnel quand on fait réagir totalement 3 moles de propanol

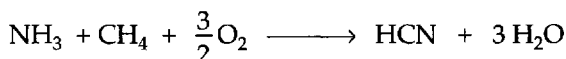
sur 4 moles d'oxygène dans des conditions où le volume molaire est 23,35 litres ? On néglige les variations de volume dues à la disparition ou à l'apparition de liquides ou de solides.

4.4⁸ - Soit l'équation de combustion du glycolle (acide aminé) :



L'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone sont gazeux, le glycolle est solide et l'eau est liquide. Quelle est la variation de volume gazeux du milieu réactionnel (les gaz sont supposés parfaits et le volume molaire égal à 24,78 litres) quand on fait réagir 3 moles de glycolle sur 7 moles d'oxygène ?

4.4⁹ - Soit la réaction de synthèse de l'acide cyanhydrique (HCN) à 1000°C sur toile de platine comme catalyseur :



Tous les composés sont gazeux et considérés comme des gaz parfaits. Quelle est la variation du volume réactionnel lorsqu'on fait réagir une mole d'ammoniac, une mole de méthane et une mole d'oxygène, l'un des réactants disparaissant totalement et sachant que le volume molaire dans ces conditions est de 104 litres ?

4.5¹ - Ecrire l'équation de dissociation dans l'eau :

- du chlorure de calcium CaCl_2
- du sulfate de sodium Na_2SO_4

4.5² - Ecrire l'équation de dissociation dans l'eau :

- du nitrate de sodium NaNO_3
- du nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

4.5³ - Ecrire l'équation de dissociation dans l'eau :

- du nitrate de strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
- du phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

4.5⁴ - Ecrire l'équation de dissociation dans l'eau :

- du chromate de potassium K_2CrO_4
- de l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$

4.5⁵ - Ecrire l'équation de dissociation dans l'eau :

- du sulfate de chrome $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
- de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$

4.5⁶ - Ecrire l'équation de dissociation dans l'eau :

- du sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- de l'hydroxyde de baryum $\text{Ba}(\text{OH})_2$

4.6¹ - Quelle masse de chlorure de sodium y a-t-il dans 500 m³ d'eau de mer ayant un titre de 32 g.L⁻¹ ?

- 4.6² - 125 mL d'une solution de chlorure de baryum contient 1,4548 g de chlorure de baryum ; Calculer le titre de cette solution en g.L^{-1} .
- 4.7¹ - Quelle est la concentration en mol.L^{-1} d'une solution préparée en dissolvant 0,347 mole de chlorure de sodium dans de l'eau de sorte que le volume final de la solution soit 350 mL ?
- 4.7² - Quel est le nombre de moles de chlorure de baryum dans 45,75 mL d'une solution $1,24.10^{-2} \text{ M}$?
- 4.7³ - Quel volume d'une solution $1,027.10^{-1} \text{ M}$ de sulfate de cuivre faut-il utiliser pour avoir $3,54.10^{-2}$ mole de sulfate de cuivre ?
- 4.7⁴ - Quelle est la concentration en mol.L^{-1} d'une solution préparée en dissolvant 0,54 mole d'alcool dans 17 litres d'eau ? *Le volume de la solution finale est de 17 litres.*
- 4.8¹ - La solubilité maximale du chlorure de sodium dans l'eau est 358 g.L^{-1} ($M_{\text{NaCl}} = 58,44 \text{ g.mol}^{-1}$). On évapore l'eau de 100 m^3 d'eau de mer à 32 g.L^{-1} . Calculer le volume au moment où du chlorure de sodium solide commence à se déposer.
- 4.8² - 25 mL d'une solution concentrée de chlorure de sodium de titre inconnu sont dilués à 100 mL. La concentration de la solution diluée est de $0,127 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la concentration de la solution concentrée.
- 4.8³ - Quelle est la concentration d'une solution obtenue en diluant à 150 mL 36 mL d'une solution de chlorure de sodium à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$?
- 4.8⁴ - Quelle est la concentration en mol.L^{-1} d'une solution de chlorure de baryum obtenue en diluant à 750 mL 12 mL d'une solution à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$?
- 4.8⁵ - Quelle est la concentration de la solution obtenue en évaporant à 750 mL 1,2 litre de chlorure de cuivre $3,8.10^{-2} \text{ M}$?
- 4.8⁶ - 150 mL d'une solution de chlorure de sodium sont concentrés à 25 mL ; le litre de la solution diluée est de $1,36.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le titre de la solution initiale.

5 - DEUX MILIEUX : L'AIR ET L'EAU

- 5.1¹ - Quelle est la pression d'un mélange gazeux contenant 2 moles de gaz parfait dans les conditions suivantes : $V = 200 \text{ litres}$; $T = 100^\circ\text{C}$?
- 5.1² - Quel est le volume occupé par 0,7 mole d'azote à 500°C sous une pression de 15 atmosphères ? On considérera l'azote comme un gaz parfait.
- 5.1³ - Quel est le nombre de moles d'azote présentes dans une bouteille d'azote comprimé à 150 atm et d'un volume de 50 litres à 25°C ? On considérera l'azote comme un gaz parfait.
- 5.2¹ - Ecrire la formule du nitrate de calcium ($\text{Ca} \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^-$).

- 5.2² - Ecrire la formule du nitrate de potassium ($K \longrightarrow K^+ + e^-$).
- 5.2³ - Ecrire la formule du nitrate de fer ferrique ($Fe \longrightarrow Fe^{3+} + 3 e^-$).
- 5.2⁴ - Ecrire la formule du nitrate de cobalt(II) ^[1] ($Co \longrightarrow Co^{2+} + 2 e^-$).
- 5.2⁵ - Ecrire la formule du nitrate de baryum ($Ba \longrightarrow Ba^{2+} + 2e^-$).
- 5.3¹ - Ecrire la formule de l'oxyde de sodium sachant que la couche de valence du sodium (Na) est $3s^1$.
- 5.3² - Ecrire la formule de l'oxyde de magnésium (couche de valence de Mg : $3s^2$).
- 5.3³ - Ecrire la formule de l'oxyde de fer ferrique sachant que le fer y est trivalent.
- 5.3⁴ - Ecrire la formule de l'oxyde de cobalt Co(III).
- 5.3⁵ - Ecrire la formule de l'oxyde de titane Ti(IV).
- 5.3⁶ - Ecrire la formule de l'oxyde d'uranium U(IV).
- 5.4¹ - Donner la formule d'un composé possible du chlore et de l'oxygène (on se reportera à la classification périodique).
- 5.4² - Donner la formule possible d'un composé de l'arsenic (As) et de l'oxygène (on se reportera à la classification périodique).
- 5.4³ - Donner la formule d'un composé possible du sélénium (Se) et de l'oxygène (on se reportera à la classification périodique).
- 5.4⁴ - Donner la formule d'un composé possible du germanium (Ge) et de l'oxygène (on se reportera à la classification périodique).
- 5.5¹ - Ecrire l'équation de la réaction de combustion du pentane (C_5H_{12}) dans l'oxygène.
- 5.5² - Ecrire l'équation de la combustion de l'octane (C_8H_{18}) dans l'oxygène.
- 5.5³ - Ecrire l'équation de la combustion de l'heptène (C_7H_{14}) dans l'oxygène.
- 5.6¹ - Quelle est la molarité des ions H_3O^+ dans une solution aqueuse où
 $[OH^-] = 6,03.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$?
- 5.6² - Quelle est la molarité des ions OH^- dans une solution où
 $[H_3O^+] = 5,73.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$?
- 5.6³ - Quelle est la molarité des ions H_3O^+ dans une solution aqueuse où
 $[OH^-] = 2,67.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$?
- 5.6⁴ - Quelle est la molarité des ions OH^- dans une solution où
 $[H_3O^+] = 1,49.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$?
- 5.6⁵ - Quelle est la molarité des ions OH^- dans une solution où
 $[H_3O^+] = 7,55.10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$?

[1] Les chiffres romains entre parenthèses donnent la valence de l'élément.

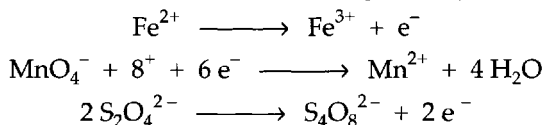
6 - LES ACIDES ET LES BASES

- 6.1¹ - Ecrire le couple acide/base correspondant à l'acide sulfureux (H_2SO_3).
- 6.1² - Ecrire le couple acide/base correspondant à la base aniline ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$).
- 6.1³ - Ecrire le couple acide/base correspondant à la base triméthylamine ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$).
- 6.2¹ - Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de l'acide nitrique (HNO_3) dans l'eau.
- 6.2² - Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de l'acide perchlorique (HClO_4) dans l'eau.
- 6.2³ - Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de l'acide carbonique (H_2CO_3) dans l'eau.
- 6.3¹ - Ecrire la réaction sur l'eau de la base aniline ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$).
- 6.3² - Ecrire la réaction sur l'eau de la base méthylamine (CH_5N).
- 6.3³ - Ecrire la réaction sur l'eau de la base diméthylamine ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$).
- 6.4¹ - Quelle est, dans l'eau, la molarité des ions H_3O^+ dans une solution 0,12 mol.L⁻¹ d'acide perchlorique, acide fort de formule HClO_4 ?
- 6.4² - Quelle est, dans l'eau, la molarité des ions H_3O^+ dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) 1,27.10⁻³ mol.L⁻¹ ? On considérera les deux acidités comme fortes.
- 6.4³ - Quelle serait, dans l'eau, la molarité des ions H_3O^+ dans une solution aqueuse d'acide carbonique (H_2CO_3) 3,42.10⁻³ mol.L⁻¹ ? On considérera les deux acidités comme fortes.
- 6.4⁴ - Quelle serait, dans l'eau, la molarité des ions H_3O^+ dans une solution aqueuse d'acide phosphorique (H_3PO_4) 5,23.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ? On considérera les trois acidités comme fortes.
- 6.5¹ - Quelle est la molarité des ions H_3O^+ et des ions OH^- dans une solution aqueuse 2,82.10⁻⁵ mol.L⁻¹ de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
- 6.5² - Quelle est la molarité des ions H_3O^+ et des ions OH^- dans une solution aqueuse 3,07.10⁻⁵ mol.L⁻¹ d'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) qui est totalement dissocié ?
- 6.5³ - Quelle est la molarité des ions H_3O^+ et des ions OH^- dans une solution aqueuse 6,47.10⁻⁷ mol.L⁻¹ d'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) en supposant que tout l'hydroxyde est dissocié ?
- 6.6¹ - Quel est le pH d'une solution aqueuse de soude (NaOH) 2,67.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ?
- 6.6² - Quel est le pH d'une solution dans l'eau d'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 1,75.10⁻³ mol.L⁻¹ ? On considérera les deux acidités comme fortes.

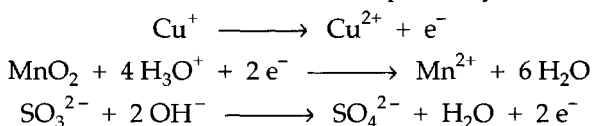
- 6.6³ - Quel est le pH d'une solution $6,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide nitrique (HNO_3) dans l'eau ?
- 6.7¹ - 10 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) sont dosés par 7,53 mL de soude (NaOH) $0,125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelles sont la normalité et la molarité de l'acide ?
- 6.7² - 10 mL d'une solution d'acide oxalique, diacide de formule brute $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, sont dosés par 12,5 mL de soude $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelles sont la normalité et la molarité de l'acide ?
- 6.7³ - 10 mL d'acide chlorhydrique (HCl) $0,125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sont titrés par 4,53 mL de soude (NaOH). Quelles sont la normalité et la molarité de la soude ?
- 6.7⁴ - 10 mL d'acide citrique, triacide de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, sont titrés par 4,55 mL de soude (NaOH) $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelles sont la normalité et la molarité de l'acide ?
- 6.7⁵ - 100 mL de triméthylamine, monobase de formule $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$, sont dosés par 2,37 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelles sont la normalité et la molarité de la solution de triméthylamine ?

7 - LES OXYDANTS ET LES RÉDUCTEURS

- 7.1¹ - Dans chacune des réactions suivantes, indiquer l'oxydant et le réducteur :



- 7.1² - Dans chacune des réactions suivantes, indiquer l'oxydant et le réducteur :



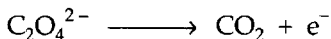
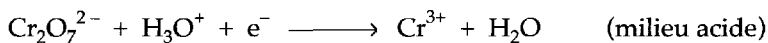
- 7.2¹ - Quel est le nombre d'oxydation du chlore dans :

l'acide perchlorique HClO_4 :
 l'oxyde chloreux Cl_2O_3 :
 le chlorure d'hydrogène HCl :
 l'ion hypochlorite (eau de javel avec Na^+) ClO^- :
 l'ion chlorate ClO_3^- :

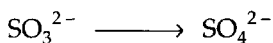
- 7.2² - Quel est le nombre d'oxydation du soufre dans :

l'acide sulfurique H_2SO_4 :
 l'ion hydrogénosulfure HS^- :
 l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:
 l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- :

- 7.3¹ - Déterminer les coefficients stœchiométriques dans les demi-réactions d'oxydation ou de réduction suivantes :



- 7.3² - Déterminer les coefficients stœchiométriques dans les demi-réactions d'oxydation ou de réduction suivantes s'effectuant dans l'eau :



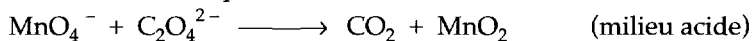
- 7.3³ - Déterminer les coefficients stœchiométriques dans les demi-réactions d'oxydation ou de réduction suivantes en solution aqueuse :



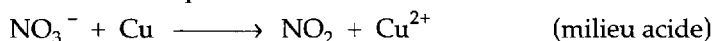
- 7.3⁴ - Déterminer les coefficients stœchiométriques dans les demi-réactions d'oxydation ou de réduction suivantes en solution aqueuse :



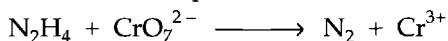
- 7.4¹ - Déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction d'oxydo-réduction suivante en solution aqueuse :



- 7.4² - Déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction d'oxydo-réduction suivante en solution aqueuse :



- 7.4³ - Déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction d'oxydo-réduction suivante en solution aqueuse :



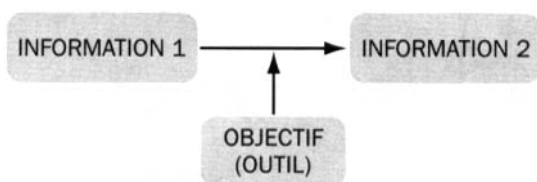
TEXTES DES PROBLÈMES

Comme nous l'avons déjà évoqué dans l'introduction, les problèmes doivent compenser l'aspect parcellaire des connaissances acquises à partir des items. Si l'on veut utiliser une comparaison, les items ont permis d'appréhender l'utilisation d'outils que sont les objectifs une fois réalisés : grâce aux problèmes, l'utilisateur doit apprendre à agencer ces outils pour venir à bout d'un travail beaucoup plus synthétique et complet.

C'est la raison pour laquelle les problèmes ne portent pas sur un chapitre particulier mais, en général, sur plusieurs. En revanche, il a été fait référence en tête de l'énoncé à celui des objectifs de rang le plus élevé dans la classification de ceux-ci : cela doit permettre à l'utilisateur de savoir si le problème auquel il s'attaque correspond bien à l'avancement de ses connaissances et de ses savoir-faire.

Par ailleurs, on a profité des problèmes posés pour apporter des compléments qui constituent une ouverture sur des aspects techniques ou plus théoriques. Il nous a paru normal, en particulier, de rappeler ainsi que la chimie est une science expérimentale qui repose sur des démarches bien concrètes et précises.

Enfin, il convient de rappeler à l'utilisateur que la résolution d'un problème nécessite une bonne organisation de sa démarche. Sans vouloir influencer outre mesure le travail de chacun, on peut suggérer un schéma qui repose sur le traitement d'une ou de plusieurs informations par un outil déterminé afin d'obtenir une information nouvelle. Les corrigés des problèmes consisteront le plus souvent en l'agencement de chaînons dont le principe peut être présenté ainsi.



Ceci n'est pas une contrainte et l'utilisateur garde toute son autonomie dans le traitement des problèmes. Il paraît par contre indispensable, pour que le travail soit le plus fructueux possible, d'organiser au mieux l'utilisation de ses savoir-faire.

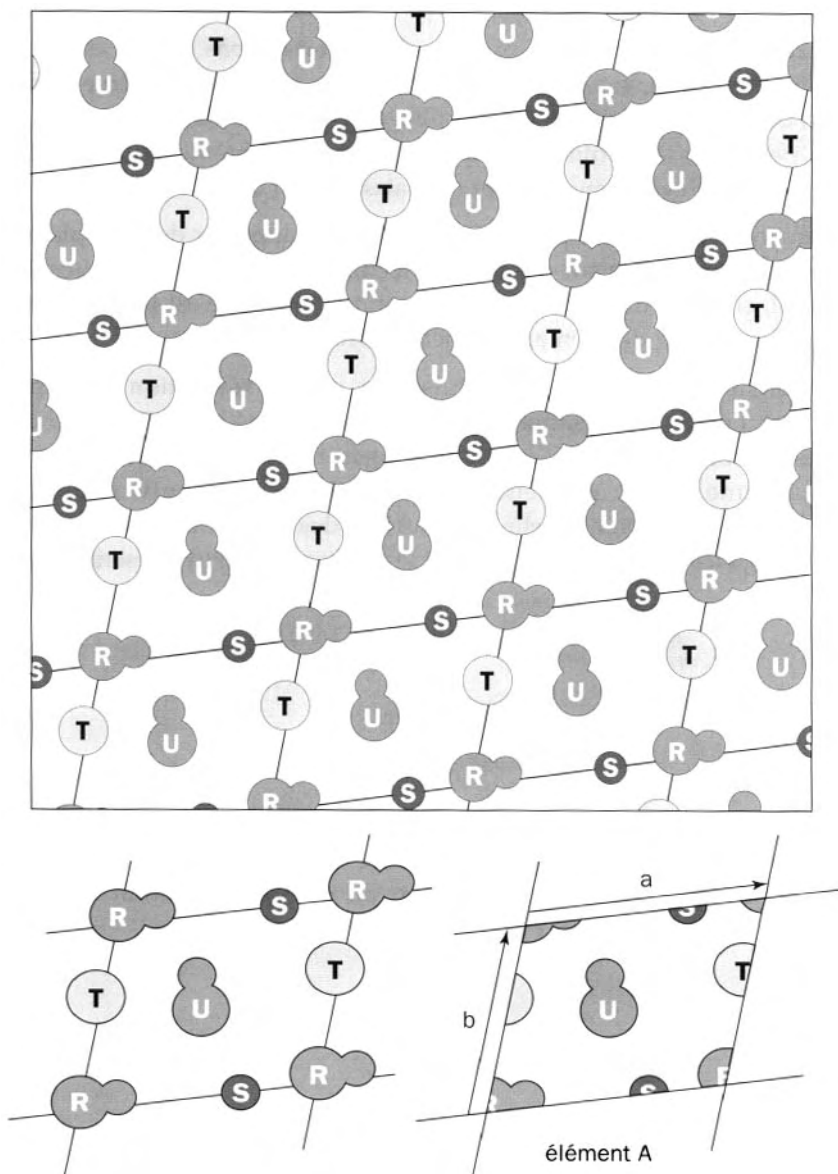
PROBLÈME 1

⇒ 2.5

Dans le cristal de cuivre, 4 atomes de cuivre correspondent à un volume de $46,97 \cdot 10^{-26}$ L. Cette valeur est connue à partir de l'analyse aux rayons X du cristal. Par ailleurs, la masse volumique du cuivre est $8,92 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ et sa masse atomique $63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer à partir de ces données le nombre d'AVOGADRO N_A .

Remarque sur l'état cristallin

Ce qui est dit ici l'est à titre documentaire et n'est pas nécessaire pour faire le problème.

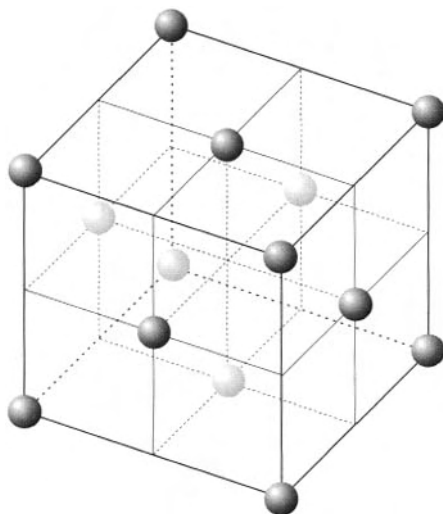


De même qu'un mur est fait à partir de briques toutes identiques les unes aux autres ou qu'un papier peint est conçu en répétant régulièrement le même motif, on peut considérer un cristal comme obtenu par la répétition un très grand nombre de fois d'un motif élémentaire parallélépipédique que l'on déplacerait parallèlement à ses trois arêtes et chaque fois d'un nombre entier de fois la longueur de l'arête parallèle à ce déplacement. Ainsi dans la figure ci-avant en deux dimensions, la répétition de l'élément A permet d'obtenir la structure indéfinie représentée. On remarquera sur l'élément agrandi qu'un motif tel que R participe à 4 motifs élémentaires (que l'on appellera « maille »), un motif tel que S ou T appartient à 2 mailles, un motif tel que U n'appartient qu'à une maille. Il faudra en tenir compte quand on voudra faire le décompte des motifs R, S, T, U.

Dans le cas du cuivre, ce motif élémentaire (ou maille) est celui représenté ci-contre. C'est un cube de $3,608 \text{ \AA}$ de côté ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) et les atomes sont situés aux 8 sommets du cube et au centre de chacune de ses faces. Le volume de ce cube est $46,97 \text{ \AA}^3$.

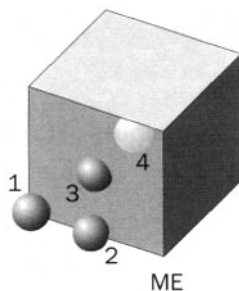
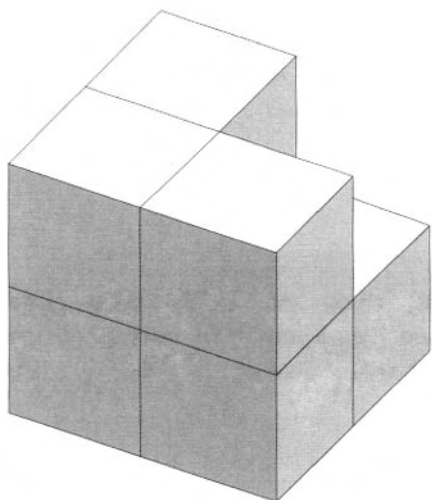
Comment compte-t-on 4 atomes dans le cube ?

Un atome situé à un sommet, participe à 8 cubes : il faut donc compter chacun de ces atomes pour $1/8$ ce qui fait, multiplié par 8, un total de 1 ; un atome situé sur une face participe à 2 mailles : il faut le compter pour $1/2$ ce qui, multiplié par 6, donne 3 atomes (il y a six faces dans le cube).



La maille élémentaire d'un cristal de cuivre

Le schéma ci-dessous montre dans l'espace la position des différents éléments dans un cube et la manière dont il faut les compter dans le cas le plus général.



Un atome tel que [1] situé à un sommet est à compter pour $1/8$ car il participe à 8 cubes élémentaires. Un atome tel que [2] situé sur une arête est à compter pour $1/4$ car il participe à 4 cubes élémentaires. Un atome tel que [3] situé au centre d'une face est à compter pour $1/2$ car il participe à 2 cubes élémentaires. Un atome tel que [4] situé à l'intérieur du cube compte pour 1 car il ne participe qu'à 1 seul cube élémentaire.

Comment compte-t-on les atomes dans une maille élémentaire (ME) ?

PROBLÈME 2

⇒ 3.4

Le chloroforme (CHCl_3) est, à température ordinaire, un liquide de masse volumique $\rho = 1,483 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$. Il bout à $61,7^\circ\text{C}$. Déterminer la distance moyenne entre les molécules de chloroforme :

1. dans du chloroforme liquide à 20°C ,
2. dans du chloroforme gazeux à 62°C , température à laquelle le volume molaire sera pris égal à $27,49 \text{ L}$.

Dans ce problème, on supposera que les molécules sont ponctuelles les distances étant celles de centre de deux molécules.

Données

Nombre d'AVOGADRO : $6,022 \times 10^{23}$

Masses atomiques : C : $12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

H : $1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Cl : $35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

PROBLÈME 3

⇒ 3.10

A partir de la structure électronique de chacun des éléments (couche de valence), expliquer la géométrie indiquée pour les espèces chimiques suivantes et les représenter :

- CH_2Cl_2 (dichlorométhane : tétraèdre)
- AsO_3^{3-} (ion arsénite : pyramide)

Données

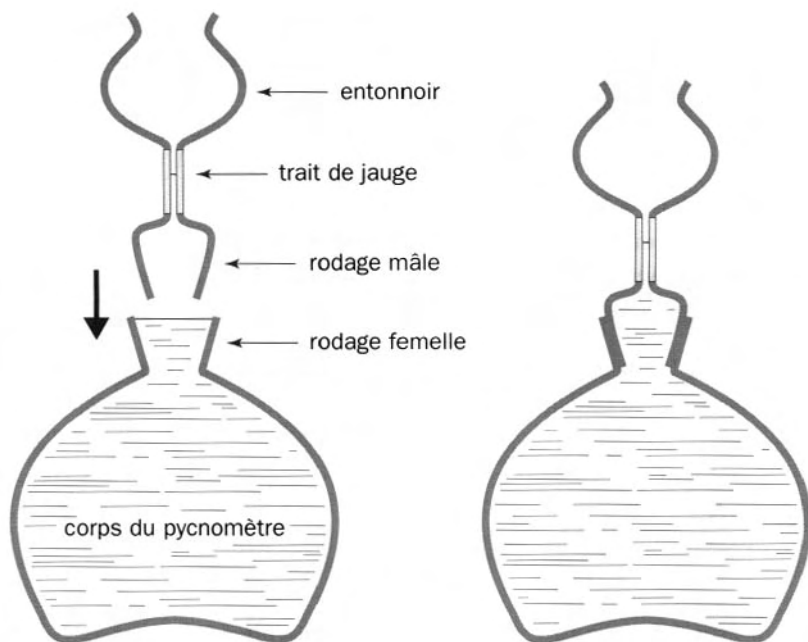
Numéros atomiques : H : 1 - C : 6 - O : 8 - Cl : 17 - As : 33

PROBLÈME 4

⇒ 3.10

Un mélange liquide de phosgène (très toxique, utilisé comme gaz de combat) et de benzène a une masse volumique déterminée de la manière suivante : un pycnomètre (appareil servant à mesurer la masse volumique des liquides), dont le principe est rappelé ci-après, est pesé (6°C) :

1. vide et sec : $10,2856 \text{ g}$,
2. rempli d'eau : $15,3136 \text{ g}$,
3. rempli du mélange : $15,8762 \text{ g}$.



Un pycnomètre est un récipient tel que celui représenté ci-dessus constitué de deux parties. L'une possédant un rodage mâle est formée d'un petit entonnoir suivi d'un tube étroit marqué d'un repère qui servira à ajuster le niveau. L'autre est un récipient muni d'un rodage femelle.

On le remplit de la manière suivante : on commence par remplir le récipient inférieur à ras le bord. On enfonce ensuite la partie supérieure. Le liquide excédentaire remonte dans le petit entonnoir. On absorbe alors avec du papier filtre ce qui est dans l'entonnoir et on ajuste le niveau jusqu'au trait de jauge avec une pointe de papier filtre.

Par ailleurs on a trouvé que la composition en masse du phosgène est :

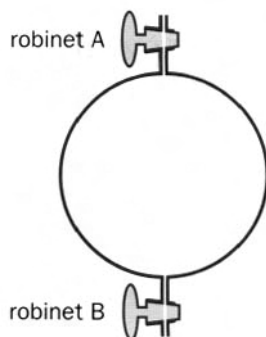
C : 12,14% O : 16,18% Cl : 71,68%

et on a déterminé sa masse volumique à 25°C de la manière suivante : une ampoule telle que celle représentée ci-dessous est pesée remplie (sous 760 mm de Hg) de phosgène gazeux :

1. vide et sèche : 51,2425 g,
2. remplie d'air sec à 25°C : 51,3936 g,
3. remplie de phosgène à 25°C : 51,7606 g.

L'opération de pesée est menée de la manière suivante :

1. On fait circuler dans l'ampoule, à l'aide d'une pompe, de l'air desséché en le faisant passer sur de la ponce sulfurique (pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique très concentré). Lorsqu'on est certain que tout l'air humide a été balayé dans l'ampoule, on ferme les deux robinets A et B et on pèse l'ampoule.
2. On fait le vide grâce à la pompe en ouvrant le robinet B et en laissant le robinet A fermé. Lorsque le vide est atteint on ferme B et on pèse l'ampoule.
3. On branche alors l'ampoule sur un réservoir de phosgène et on ouvre le robinet A en laissant B fermé. Lorsque l'équilibre de pression est atteint, on ferme A et on pèse l'ampoule.



Déterminer la composition en masse et en moles du mélange ainsi que la formule brute, la formule développée plane et la géométrie probable de la molécule de phosgène sachant que le carbone est l'atome central.

Données

Volume molaire à 25°C : 24,47 L
 Ebullition du phosgène : 8,3°C
 Ebullition du benzène : 80,1°C
 Fusion du benzène (C_6H_6) : 5,5°C

	ρ (kg.L ⁻¹)	ρ (g.L ⁻¹)
eau (6°C)	1,0000	1,185
benzène (6°C)	0,8770	
air sec (25°C)		
phosgène (6°C)	1,392	

On se reportera à la classification périodique pour toutes les autres informations utiles.

PROBLÈME 5**⇒ 3.1**

Quelle est, à 20°C et sous une pression de 1 atmosphère, la masse volumique ρ , d'un mélange de 3 moles de chloroforme et de deux moles d'hexane ?

Données

Chloroforme ($CHCl_3$) : $\rho_{liq} = 1,498 \text{ kg.L}^{-1}$
 $T_{eb} = 61,25^\circ\text{C}$
 $T_f = -63,5^\circ\text{C}$
 $\rho_{gaz} (0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 5,33 \text{ g.L}^{-1}$

Hexane (C_6H_{14}) : $\rho = 0,660 \text{ kg.L}^{-1}$
 $T_{eb} = 69,0^\circ\text{C}$
 $T_f = -94,3^\circ\text{C}$
 $\rho_{gaz} (0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 3,84 \text{ g.L}^{-1}$

Masses atomiques : C : 12,011 g.mol⁻¹
 H : 1,008 g.mol⁻¹
 Cl : 35,453 g.mol⁻¹

PROBLÈME 6**⇒ 3.10**

Expliquer la structure tétraédrique de l'ion phosphate PO_4^{3-} .

Données

Numéros atomiques : O : 8 - P : 15

PROBLÈME 7

⇒ 3.10

Un gaz de formule S_xF_y a une masse volumique $\rho = 6,50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans les conditions normales de température et de pression (0°C , 1 atm, $V_M = 22,4$ litres). Par ailleurs, sa composition est la suivante en pourcentage de masses :

S : 21,9% F : 78,1%

Rechercher la formule brute et expliquer la structure octaédrique de sa molécule.

Données

Volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions normales : 22,4 litres

Masses atomiques : F : 19,00 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

S : 32,06 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

PROBLÈME 8

⇒ 3.10

Représenter la structure possible des espèces suivantes : SO_3 ; ClO_3^- .

Données

Numéros atomiques : O : 8 - S : 16 - Cl : 17

Les atomes de soufre et de chlore sont les atomes centraux.

PROBLÈME 9

⇒ 4.4

La décomposition thermique du carbonate de calcium (CaCO_3) donne du gaz carbonique (ou dioxyde de carbone CO_2) et de la chaux (oxyde calcium CaO).

Quels sont, dans les conditions normales, le volume de dioxyde de carbone et la masse de chaux obtenus à partir de la décomposition totale d'une tonne de carbonate de calcium ?

Données

Conditions normales : $T = 0^\circ\text{C}$ - $p = 1 \text{ atm}$ - volume molaire $V_M : 22,4 \text{ L}$

Masses atomiques : O : 16,00 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

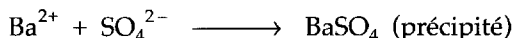
C : 12,01 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ca : 40,08 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

PROBLÈME 10

⇒ 4.7

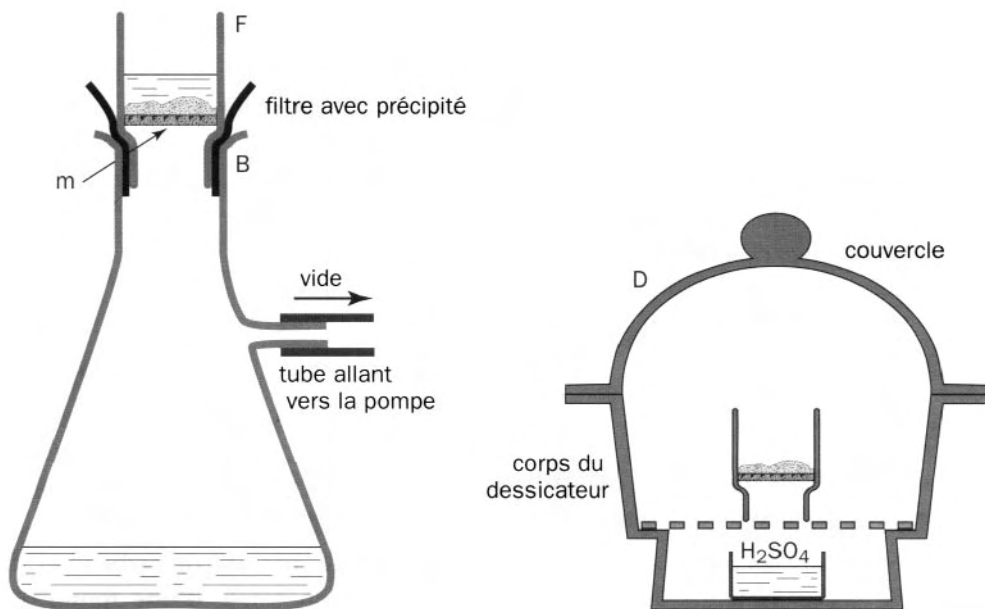
100 mL de chlorure de baryum de molarité inconnue sont traités par un excès d'acide sulfurique de sorte que tout le baryum de la solution soit précipité sous forme de BaSO_4 selon l'équation de réaction :



Le précipité obtenu a une masse de 0,1064 g. Quelle est la molarité du chlorure de baryum (BaCl_2) dans la solution dosée ?

Remarque sur la gravimétrie

La réaction qui constitue l'objet de ce problème est une réaction de précipitation. Ce type de réaction est à l'origine de nombreux dosages que l'on appelle gravimétriques (effectués par mesure des masses) et qui constituent les dosages parmi les plus précis. A titre d'information on donne ci-après la manière dont sont conduits les dosages gravimétriques les plus habituels.



Matériel de filtration : cas d'un filtre en verre fritté

La précipitation du composé insoluble étant complète, on filtre la solution sur des filtres en verre fritté (F), c'est-à-dire de petits entonnoirs possédant une plaque en verre obtenu par le compactage de particules de verre calibré (m) de finesse plus ou moins grande selon la granulométrie du précipité obtenu. Un tel filtre est placé sur une fiole à filtration (B) possédant une prise à vide. Un cône en caoutchouc permet d'assurer l'étanchéité de l'ensemble pendant les opérations de filtration. Dans le cas du sulfate de baryum, on opère avec un dispositif différent. On filtre avec un filtre papier « sans cendres », c'est-à-dire qu'à l'ignition tout le filtre disparaîtra. Le précipité étant recueilli, on le lave avec de l'eau distillée en poursuivant l'aspiration par le vide. Ensuite, le filtre en verre fritté (si un dessèchement à une température inférieure à 500°C est suffisant) ou le filtre en papier sans cendres (placé dans un creuset en platine) si la calcination doit se faire au four aux environs de 1000°C

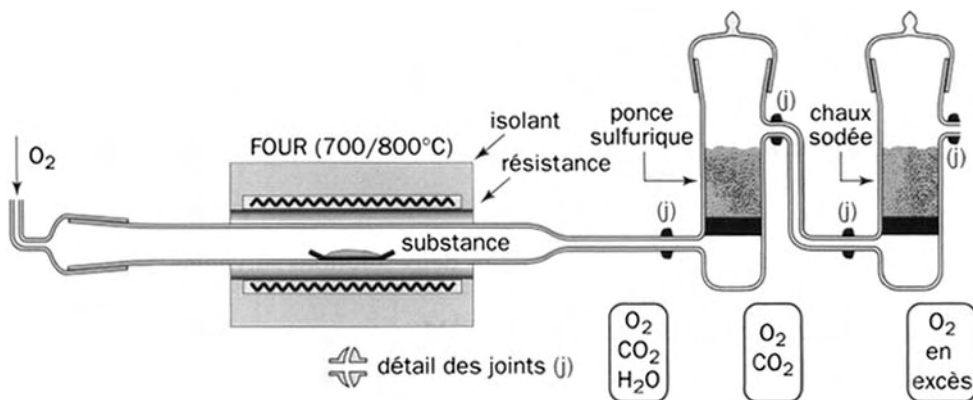
(cas du sulfate de baryum) sont placés soit dans une étuve soit dans un four. Afin de refroidir le précipité à l'abri de l'humidité, le filtre ou le creuset de platine sont placés dans un dessiccateur (D) en présence d'un agent très avide d'eau (très souvent acide sulfurique pur). L'ensemble étant refroidi, on peut alors peser et déterminer par différence avec la masse du filtre ou du creuset celle du précipité. On arrive ainsi à une très grande précision.

PROBLÈME 11

5.1

Un composé contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène brûle dans l'oxygène (O_2) en donnant du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O). Afin d'en faire l'analyse, on en fait brûler 1 gramme dans un courant d'oxygène et on piège l'eau et le gaz carbonique formés dans des tubes que l'on pèse avant et après combustion complète.

On opère avec un dispositif schématiquement représenté ci-dessous :



L'eau est « piégée » dans un tube à ponce sulfurique et le gaz carbonique (dioxyde de carbone) dans un tube à chaux sodée. L'acide sulfurique pur est très avide d'eau et la chaux sodée ($CaO + NaOH$) réagit sur CO_2 selon $CaO + CO_2 \longrightarrow CaCO_3$ (carbonate de calcium) et $2 NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3$ (carbonate de sodium).

On a ainsi obtenu 0,9310 g d'eau et 2,276 g de dioxyde de carbone. Par ailleurs, on a mesuré la masse volumique à $110^\circ C$ et sous une atmosphère de la substance (celle-ci bout à $48,8^\circ C$). Elle est : $\rho = 1,847 \text{ g} \cdot L^{-1}$.

Déterminer la formule brute de la substance, écrire l'équation de combustion et donner une formule développée plane de cette espèce chimique.

Données

Conditions normales : $T = 0^\circ C$ - $p = 1 \text{ atm}$ - volume molaire $V_M : 22,4 \text{ L}$

Numéro atomique Masse atomique

H 1 1,008 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

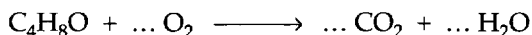
C 6 12,011 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

O 8 16,00 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

PROBLÈME 12

⇒ 5.1

On considère l'équation de combustion de la butanone :



Quel volume de dioxyde de carbone (qui est gazeux) obtiendrait-on si on faisait brûler 1 kg de butanone, ce volume étant mesuré à 18°C et sous une pression de 753 mm de mercure ?

Données

Conditions normales : $T = 0^\circ\text{C}$ - $p = 1 \text{ atm}$ - volume molaire $V_M : 22,4 \text{ L}$
(0°C correspond à 273 K)

Masses atomiques : H : $1,008 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

C : $12,011 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

O : $16,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits $R : 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

PROBLÈME 13

⇒ 6.7

On réalise une solution A en mélangeant les deux solutions suivantes :

- 25 mL de soude (NaOH) $1,74 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
- 35 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) $6,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

On complète à 1 litre avec de l'eau.

Quel est le pH de la solution A ?

PROBLÈME 14

⇒ 6.7

Quel est le pH de la solution obtenue en réalisant le mélange suivant :

- 10 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) 10^{-2} M
- 500 mL de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) $3,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- complété à un litre avec de l'eau pure ?

NB - L'acide sulfurique et la chaux sont respectivement acide fort et base forte.

PROBLÈME 15

7.4

Une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique (H_2SO_4), dont on considérera les deux acidités comme fortes et de l'acide nitrique (HNO_3) a un pH de 1,37. Par ailleurs, 100 mL de cette solution traités par un excès de chlorure de baryum (BaCl_2) donne un précipité de sulfate de baryum qui, séché, a une masse de 0,2732 g.

1. Quelle est, en mol.L^{-1} , la concentration de chacun de ces acides dans la solution ?
2. Quelle masse de cuivre (Cu) 500 mL de cette solution pourraient théoriquement dissoudre sous forme d'ions Cu^{2+} , sachant qu'au cours de cette réaction dans l'eau il se forme du protoxyde d'azote, gaz de formule NO ? Quel serait le volume de gaz produit par cette réaction à 298 K (25°C) et sous une pression de 754 mm de mercure ? Seul HNO_3 agit comme oxydant.

NB - Les acides sulfurique et nitrique sont tous deux des acides forts.

Données

Conditions normales : $T = 0^\circ\text{C}$ - $p = 1 \text{ atm}$ - volume molaire $V_M : 22,4 \text{ L}$
1 atmosphère (760 mm de mercure : $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)

Masses atomiques : H : $1,008 \text{ g.mol}^{-1}$
O : $16,00 \text{ g.mol}^{-1}$
S : $32,06 \text{ g.mol}^{-1}$
Cu : $63,55 \text{ g.mol}^{-1}$
Ba : $137,34 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits $R : 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

PROBLÈME 16

7.3

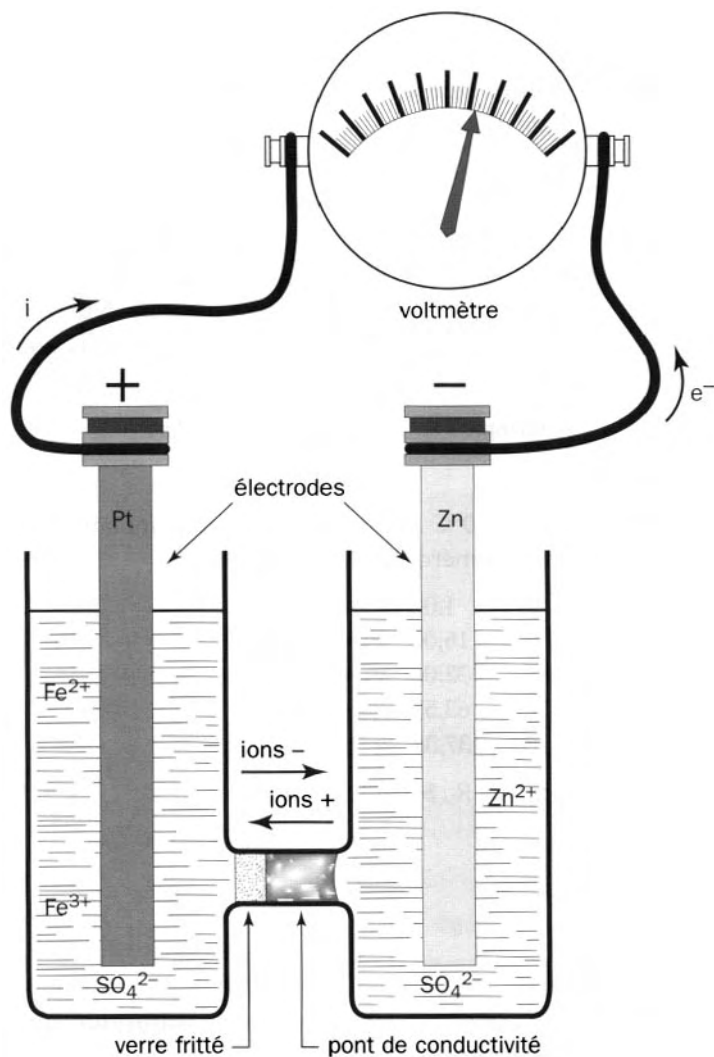
En solution acide, ce qui est réalisé par addition d'acide sulfurique, une solution de dichromate de potassium a des propriétés oxydantes.

Quelle doit être la molarité minimum de l'acide sulfurique (H_2SO_4) dans une solution $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) pour qu'au cours de la réduction de ce dernier le chrome se retrouve sous forme d'ions Cr^{3+} ?

Comment réaliser un litre de cette solution si l'on dispose au départ d'une solution $0,250 \text{ mol.L}^{-1}$ de dichromate de potassium et d'une solution $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide sulfurique ?

PROBLÈME 17

➡ 7.4



On considère la pile suivante : dans le compartiment où plonge l'électrode de zinc (électrode négative), on a placé une solution de sulfate de zinc. Dans le compartiment où plonge l'électrode de platine (le platine reste inattaqué), on a placé un mélange de solutions de sulfate ferreux (Fe^{2+}) et de sulfate ferrique (Fe^{3+}).

On constate, au cours de la réaction, une augmentation de la concentration des ions Zn^{2+} et on peut considérer que l'eau ne participe pas à la réaction d'oxydoréduction.

Ecrire la réaction globale d'oxydoréduction dont la pile est le siège.

CORRIGÉS DES ITEMS

1 - LA MATIÈRE TELLE QU'ELLE NOUS APPARAÎT

Dans les deux exercices qui suivent, on se souviendra que l'état d'une substance ne dépend pas de son état de division mais seulement de son état de condensation.

1.1¹ - Répondre par oui ou par non aux questions suivantes :

L'huile de table est un liquide :	oui	☒	non	☐
La farine est un liquide :	oui	☐	non	☒
Le sable est un solide :	oui	☒	non	☐
La neige est un liquide :	oui	☐	non	☒

1.1² - Répondre par oui ou par non aux questions suivantes :

Le vin est un liquide :	oui	☒	non	☐
Un sirop de sucre est un liquide :	oui	☒	non	☐
La semoule est un liquide :	oui	☐	non	☒
La brique est un solide :	oui	☒	non	☐

Dans les deux exercices qui suivent, comme dans tous les exercices qui font intervenir la masse volumique, il faudra toujours partir de sa définition.

$$1.2^1 - \rho = \frac{m}{V} ; m = \rho \times V ; 250 \text{ cm}^3 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$\text{masse de } 250 \text{ cm}^3 \text{ de fer} = 7,86 \cdot 10^3 \times 2,5 \cdot 10^{-4} = 1,965 \text{ kg}$$

$$1.2^2 - \rho = \frac{m}{V} ; \rho = \frac{0,25}{0,3} = 0,833 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$$

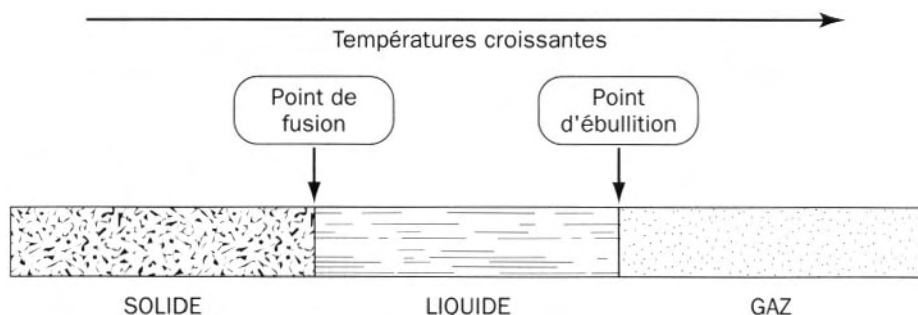
1.3 ¹ - Du vin filtré est	- un mélange homogène	☒
	- un mélange hétérogène	☐
	- n'est pas un mélange	☐
	- je ne sais pas	☐

1.3 ² - Du béton est	- un mélange homogène	☐
	- un mélange hétérogène	☒
	- n'est pas un mélange	☐
	- je ne sais pas	☐

1.3 ³ - Une solution de chlorure de sodium est concentrée jusqu'à ce que du sel se dépose. L'ensemble est alors :	- un mélange homogène	☐
	- un mélange hétérogène	☐
	- n'est pas un mélange	☒
	- je ne sais pas	☐

- 1.4¹ - Si le liquide « A » avait été un corps pur, la fraction recueillie entre 70 et 71°C aurait du distiller à la même température. Il n'est donc pas pur.
- 1.4² - Si le solide « A » avait été pur, le fait de recristalliser n'aurait pas dû modifier son point de fusion. Donc « A » n'est pas pur.

Dans les trois questions qui suivent, on se souviendra que pour toute substance pure, le diagramme suivant est valable :



- 1.5¹ - L'acétone fond à $-95,35^{\circ}\text{C}$ et bout à $56,2^{\circ}\text{C}$. Dans quel état se trouve ce composé :
 - à 120°C : il est gazeux
 - à -38°C : il est liquide.
- 1.5² - Quel est l'état du mercure à -20°C sachant qu'il fond à -39°C et bout à $356,9^{\circ}\text{C}$?
 Il est liquide.
- 1.5³ - Quel est l'état de l'éthanol (alcool éthylique) à -154°C sachant qu'il fond à $-117,3^{\circ}\text{C}$ et bout à $78,5^{\circ}\text{C}$?
 Il est solide.

Dans le cas de tous les items qui suivent maintenant, on posera toujours au départ la définition de la masse volumique ; si c'est un pourcentage en masse qui est demandé, il convient de partir de 100 unités de masse et, si c'est un pourcentage en volume, 100 unités de volume. Par ailleurs, les solutions ont été choisies en fonction du meilleur apprentissage des notions introduites. D'autres sont peut-être plus élégantes mais elles n'ont pas été retenues parce que ne répondant pas à cet objectif d'apprentissage.

$$1.6^1 - \rho = \frac{m}{V} = \frac{38 + 62 (=100)}{V_{\text{plomb}} + V_{\text{étain}}}$$

$$V_{\text{plomb}} = \frac{38}{11,34} = 3,351 \text{ L} ; V_{\text{étain}} = \frac{62}{5,75} = 10,783 \text{ L} ; V_{\text{total}} = 14,134 \text{ L}$$

$$\rho = \frac{100}{14,134} = 7,08 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$1.6^2 - \rho = \frac{m}{V} = \frac{m_{\text{oxyg.}} + m_{\text{gaz carb.}}}{100}$$

Les volumes sont exprimés en litres (voir unités de ρ).

$$m_{\text{oxyg.}} = 40 \times 1,43 = 57,2 \text{ g} ; m_{\text{gaz carb.}} = 1,96 \times 60 = 117,60 \text{ g} ; m_{\text{totale}} = 174,8 \text{ g}$$

$$\rho = \frac{174,8}{100} = 1,748 \text{ g.L}^{-1}$$

$$1.6^3 - \rho = \frac{m}{V} ; V_{\text{total}} = 0,350 \text{ L}$$

$$m_{\text{chlorof.}} = 0,2 \times 1,48 = 0,296 \text{ kg} ; m_{\text{benz.}} = 0,15 \times 0,88 = 0,132 \text{ kg}$$

$$m_{\text{totale}} = 0,428 \text{ kg}$$

$$\rho = \frac{0,428}{0,35} = 1,223 \text{ kg.L}^{-1}$$

$$1.6^4 - \rho = \frac{m}{V} ; m_{\text{totale}} = 225 + 125 = 350 \text{ g} = 0,35 \text{ kg}$$

$$V_{\text{plomb}} = 0,01984 \text{ L} ; V_{\text{étain}} = 0,02174 \text{ L} ; V_{\text{total}} = 0,04158 \text{ L}$$

$$\rho = 8,418 \text{ kg.L}^{-1}$$

$$1.6^5 - \rho = \frac{m}{V} ; V_{\text{total}} = 0,100 \text{ L}$$

$$m_{\text{iodure}} = 0,075 \times 2,279 = 0,1709 \text{ kg} ; m_{\text{dichloro.}} = 0,025 \times 1,3266 = 0,0332 \text{ kg}$$

$$m_{\text{totale}} = 0,2041 \text{ kg}$$

$$\rho = 2,041 \text{ kg.L}^{-1}$$

$$1.7^1 - m_{\text{plomb}} + m_{\text{étain}} = 100 \text{ kg} ; m_{\text{plomb}} = x ; m_{\text{étain}} = 100 - x$$

$$V_{\text{plomb}} \frac{x}{11,34} ; V_{\text{étain}} = \frac{100 - x}{5,75} ; V_{\text{total}} = \frac{5,75x + 11,34(100 - x)}{5,75 \times 11,34}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{100}{\frac{5,75x + 11,34(100 - x)}{5,75 \times 11,34}} = \frac{6520,5}{5,75x + 11,34(100 - x)} = 6,85$$

$$x = 32,58 = \% (\text{plomb}) ; 100 - x = 67,42 = \% (\text{étain})$$

$$1.7^2 - m_{\text{azote}} + m_{\text{sulfx}} = 100 \text{ g} ; m_{\text{azote}} = x ; m_{\text{sulfx}} = 100 - x$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{100}{\frac{1,25x + 2,86(100 - x)}{1,25 \times 2,86}} = \frac{357,5}{1,25x + 2,86(100 - x)} = 1,80$$

$$x = 54,28 \text{ g} = \% (\text{azote}) ; 100 - x = 45,72 \text{ g} = \% (\text{sulfx})$$

$$1.7^3 - V_{\text{iodure}} + V_{\text{dichloro.}} = 100 \text{ L} ; V_{\text{iodure}} = x ; V_{\text{dichloro.}} = 100 - x$$

$$m_{\text{iodure}} = 2,279 x ; m_{\text{dichloro.}} = 1,3266 (100 - x)$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2,279x + 1,3266(100 - x)}{100} = 2,165$$

$$x = 88,03 \text{ L} = \% (\text{iodure}) ; 100 - x = 11,97 \text{ L} = \% (\text{dichloro.})$$

$$1.7^4 - m_{\text{chlorof.}} + m_{\text{benzène}} = 100 \text{ kg} ; m_{\text{chlorof.}} = x ; m_{\text{benzène}} = 100 - x$$

$$V_{\text{chlorof.}} = \frac{x}{1,48} ; V_{\text{benzène}} = \frac{100 - x}{0,88}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{100}{\frac{x}{1,48} + \frac{100 - x}{0,88}} = \frac{130,24}{0,88x + 1,48(100 - x)} = 1,24$$

$$x = 71,61 \text{ L} = \% (\text{chlorof.}) ; 100 - x = 28,39 \text{ L} = \% (\text{benzène})$$

Ceci pour la composition en masse. En ce qui concerne la composition en volume, on est ramené à l'application de l'objectif 1.6. On part de 100 kg de mélange dont on évalue le volume.

$$V_{\text{chlorof.}} = \frac{71,61}{1,48} = 48,39 \text{ L} ; V_{\text{benzène}} = \frac{28,39}{0,88} = 32,26 \text{ L} ; V_{\text{total}} = 80,65 \text{ L}$$

$$\% (\text{chlorof}) = 60,00 ; \% (\text{benzène}) = 40,00$$

$$1.7^5 - \rho = \frac{m}{V} ; V_{\text{total}} = 100 \text{ L} ; V_{\text{azote}} = x ; V_{\text{carb.}} = 100 - x$$

$$\rho = \frac{m_{\text{azote}} + m_{\text{carb.}}}{100} = \frac{1,25x + 1,97(100 - x)}{100} = 1,50$$

$$x = 65,28 \text{ L} = \% (\text{azote}) ; 100 - x = 34,72 \text{ L} = \% (\text{carb.})$$

$$1.7^6 - \rho = \frac{m}{V} ; m_{\text{totale}} = 100 \text{ kg} ; m_{\text{Rb}} = x ; m_{\text{K}} = 100 - x$$

$$V_{\text{total}} = V_{\text{Rb}} + V_{\text{K}} = \frac{x}{1,532} + \frac{100 - x}{0,86}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{131,75}{0,86x + 1,532(100 - x)} = 1,23$$

$$x = 68,58 \text{ kg} = \% (\text{Rb}) ; 100 - x = 31,42 \text{ kg} = \% (\text{K})$$

2 - L'ATOME, SA STRUCTURE, SA REPRÉSENTATION

$$2.1^1 - 17 \text{ protons, } 17 \text{ électrons}$$

$$2.1^2 - 26 \text{ protons, } 26 \text{ électrons}$$

$$2.2^1 - 79 \text{ protons, } 197 - 79 = 118 \text{ neutrons}$$

2.3¹ - Si x est la fraction molaire du ^{35}Cl , $1 - x$ est celle du ^{37}Cl (la fraction molaire est le nombre, compris entre 0 et 1, égal au rapport du nombre de moles de l'espèce « i » présente dans un mélange aux n moles, toutes espèces confondues, présentes dans le mélange – voir § 4.3.1), on peut écrire que la masse atomique du chlore naturel est :

$$35x + 37(1 - x) = 35,453$$

$$\text{d'où : } x = 0,7735 \text{ (77,35\% de } ^{35}\text{Cl}) \text{ et } 1 - x = 0,2265 \text{ (22,65\% de } ^{37}\text{Cl}).$$

2.3² - Si x est la fraction molaire de ^{10}B et donc $1 - x$ celle de ^{11}B , on peut écrire que la masse atomique du bore naturel est :

$$10x + 11(1 - x) = 10,81$$

d'où : $x = 0,19$ (19% de ^{10}B) et $1 - x = 0,81$ (81% de ^{11}B).

2.3³ - Si x est la fraction molaire de ^{185}Re et $1 - x$ celle de ^{187}Re , on peut écrire que la masse atomique du rhénium naturel est :

$$185x + 187(1 - x) = 186,207$$

d'où : $x = 0,3965$ (39,65% de ^{185}Re) et $1 - x = 0,6035$ (60,35% de ^{187}Re).

2.4¹ - On additionne les participations de chacun des isotopes à la masse atomique du mercure naturel en tenant compte des pourcentages :

$^{196}_{80}\text{Hg} = 0,15\%$	$0,0015 \times 196 = 0,294$	
$^{198}_{80}\text{Hg} = 10,1\%$	$0,1010 \times 198 = 19,998$	
$^{199}_{80}\text{Hg} = 17\%$	$0,1700 \times 199 = 33,83$	
$^{200}_{80}\text{Hg} = 23,10\%$	$0,2310 \times 200 = 46,20$	
$^{201}_{80}\text{Hg} = 13,2\%$	$0,1320 \times 201 = 26,532$	
$^{202}_{80}\text{Hg} = 29,65\%$	$0,2965 \times 202 = 59,893$	
$^{204}_{80}\text{Hg} = 6,8\%$	$0,0680 \times 204 = 13,872$	Total 200,62

Remarque - La masse atomique réelle du mercure est 200,59. La différence est ce que l'on appelle le « défaut de masse ». L'énergie à laquelle il correspond ($mc^2 = 2,7 \cdot 10^{12}$ joules, c étant la vitesse de la lumière $= 300\,000 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$) est l'énergie moyenne de cohésion d'une mole ($6,022 \cdot 10^{23}$) de noyaux d'atomes de mercure.

2.4² - Le strontium naturel a la composition suivante (% en mole) :

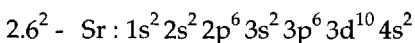
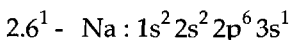
$^{84}_{38}\text{Sr} = 0,56\%$	$0,0056 \times 84 = 0,4704$	
$^{86}_{38}\text{Sr} = 9,86\%$	$0,0986 \times 86 = 8,4796$	
$^{87}_{38}\text{Sr} = 7,00\%$	$0,0700 \times 87 = 6,0900$	
$^{88}_{38}\text{Sr} = 82,58\%$	$0,8258 \times 88 = 72,6704$	Total : 87,7104

Remarque - On peut aussi remarquer un « défaut de masse », la masse atomique du strontium naturel étant de $87,62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. On se reportera à la remarque de 2.4¹.

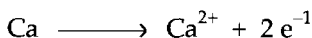
$$2.5^1 - \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{12,011} = 5,014 \cdot 10^{22} \text{ atomes de C}$$

$$2.5^2 - m_{\text{Na}} = \frac{22,996}{6,022 \cdot 10^{23}} = 3,819 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

Dans ce qui suit, on se reportera à la figure 2.2 et au chapitre 2, § 2.3 du cours.

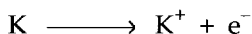


- 2.7¹ - La formule quantique (ou formule électronique) du calcium est : $\text{Ca} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. La couche de valence est donc $4s^2$. Afin de réaliser sa couche externe à 8 électrons, le calcium aura tendance à perdre ses deux électrons de valence :



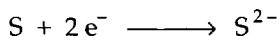
L'ion Ca^{2+} est donc plus probable.

- 2.7² - La formule quantique du potassium est $\text{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Sa couche de valence est $4s^1$. Le potassium aura donc tendance à perdre un électron pour réaliser sa couche externe à 8 électrons :



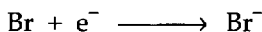
L'ion le plus probable sera donc K^{+} .

- 2.8¹ - La formule quantique du soufre est $\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Sa couche de valence est donc $3s^2 3p^4$ et, pour réaliser une couche externe à 8 électrons, il aura tendance à capter deux électrons :



L'ion le plus probable du soufre est l'ion sulfure S^{2-} .

- 2.8² - La formule quantique du brome est $\text{Br} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$. Sa couche de valence est donc $4s^2 4p^5$. Le brome aura tendance à capter un électron pour compléter sa couche externe à 8 électrons.



L'ion le plus probable du brome est l'ion bromure Br^{-} .

- 2.9¹ - La formule électronique du bore est $1s^2 2s^2 2p^1$. Dans son état fondamental, la représentation quantique de sa couche de valence est $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{} \boxed{}$, ce qui correspondrait à une valence 1 dans l'état fondamental. Mais si l'on tient compte de l'état excité $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{}$, sa valence est 3.

- 2.9² - La formule électronique de l'étain est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$. Sa couche de valence est donc $5s^2 5p^2$ et, dans l'état fondamental, sa représentation quantique est $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{}$ valence 2, par contre on peut envisager l'état excité $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ valence 4.

3 - LA MOLÉCULE ET LA LIAISON CHIMIQUE

3.1¹ - $2\text{C} : 12,01 \times 2 = 24,02$

$5\text{H} : 1,008 \times 5 = 5,04$

$2\text{O} : 16 \times 2 = 32$

$2\text{N} : 14,01 \times 2 = 28,02 \quad M = 89,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$3.1^2 - \text{Cu} : 63,55$$

$$\text{S} : 32,06$$

$$4 \text{ O} : 16 \times 4 = 64 \quad M = 159,61 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$3.2^1 - \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ moles d'eau}$$

$$3.3^1 - \text{Nombre de moles} = \frac{5,5}{342} = 1,608 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Nombre de molécules} = 1,608 \cdot 10^{-2} \times 6,022 \cdot 10^{23} = 9,683 \cdot 10^{21}$$

$$3.3^2 - \text{Nombre de moles dans un milligramme d'eau} = \frac{10^{-3}}{18} = 5,56 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Nombre molécules} = 5,56 \cdot 10^{-5} \times 6,022 \cdot 10^{23} = 3,348 \cdot 10^{19}$$

$$3.4^1 - 22,414 \times 0,75 = 16,811 \text{ litres}$$

$$3.4^2 - \frac{3,080}{0,125} = 24,64 \text{ litres}$$

$$3.4^3 - \frac{1}{10,27} = 9,737 \cdot 10^{-2}$$

$$3.5^1 - 12 \text{ C} : 144,12 \quad \frac{144,12}{342,3} \times 100 = 42,10\%$$

$$11 \text{ O} : 176 \quad \frac{176}{342,3} \times 100 = 51,42\%$$

$$22 \text{ H} : 22,18 \quad \frac{22,18}{342,3} \times 100 = 6,48\%$$

$$\text{Masse molaire du saccharose} = 342,3 \quad \text{somme } \% = 100$$

$$3.5^2 - 5 \text{ C} : 60,05 \quad \frac{60,05}{147,13} \times 100 = 40,81\%$$

$$9 \text{ H} : 9,072 \quad \frac{9,072}{147,13} \times 100 = 6,17\%$$

$$4 \text{ O} : 64 \quad \frac{64}{147,13} \times 100 = 43,50\%$$

$$\text{N} : 14,01 \quad \frac{14,01}{147,13} \times 100 = 9,52\%$$

$$\text{Masse moléculaire de l'acide glutamique} = 147,13 \quad \text{somme } \% = 100$$

Dans les items 3.6, on remarquera que les masses obtenues par le pourcentage de la masse moléculaire doivent correspondre à un nombre entier de fois la masse atomique des éléments correspondants. On obtient ainsi les coefficients de la formule brute.

$$3.6^1 - 59 \times 0,406 = 23,954 \approx 2 \text{ C}$$

$$59 \times 0,0847 = 4,997 \approx 5 \text{ H}$$

$$59 \times 0,2712 = 16 \approx 1 \text{ O}$$

$$59 \times 0,2373 = 14 \approx 1 \text{ N}$$

$$\text{Formule brute de l'acétamide} : \text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$$

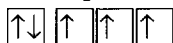
$$3.6^2 - 166,18 \times 0,6505 = 108,10 \approx 9 \text{ C}$$

$$166,18 \times 0,0607 = 10,09 \approx 10 \text{ H}$$

$$166,18 \times 0,2888 = 47,99 \approx 3 \text{ O}$$

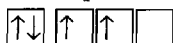
Formule brute de l'aspirine : $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$

3.7¹ - La couche de valence $3s^2 3p^3$ correspond à la représentation quantique :

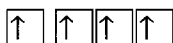


ce qui donne une valence 3. Comme l'hydrogène ($1s^1$) a la valence 1, le composé le plus simple du phosphore et de l'hydrogène est PH_3 .

3.7² - La couche de valence $3s^2 3p^2$ correspond à la représentation quantique :

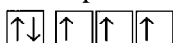


ce qui donne une valence 2. Comme l'hydrogène ($1s^1$) a la valence 1, le composé le plus simple du germanium et de l'hydrogène devrait être GeH_2 (2 électrons célibataires sur la couche de valence). En réalité (§ 2.3.3), il est plus probable que l'état excité



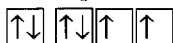
soit rencontré le plus souvent (valence 4), si bien que le composé le plus probable est GeH_4 .

3.7³ - La couche de valence $5s^2 5p^3$ correspond à la représentation quantique :



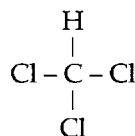
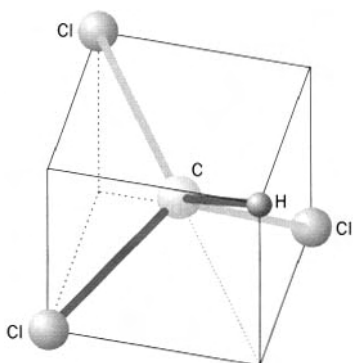
ce qui donne une valence 3. Comme l'hydrogène ($1s^1$) a la valence 1, le composé le plus simple de l'antimoine et de l'hydrogène est SbH_3 .

3.7⁴ - La couche de valence $4s^2 4p^4$ correspond à la représentation quantique :



ce qui donne une valence 2. Comme l'hydrogène ($1s^1$) a la valence 1, le composé le plus simple du sélénium et de l'hydrogène est SeH_2 .

3.8¹ - Les formules quantiques des couches de valence du carbone, $2s^2 2p^2$, du chlore, $3s^2 3p^5$, et de l'hydrogène, $1s^1$, donnent les valences respectives 4 pour le carbone, 1 pour le chlore et l'hydrogène, si bien que la formule développée plane du chloroforme est

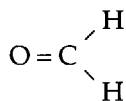


toutes les liaisons étant des liaisons covalentes simples.

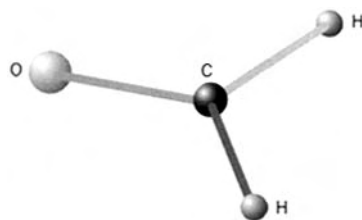
Les représentations pour les items 3.8ⁱ sont données à titre purement indicatif^[1].

[1] Après avoir fait les items 3.9, il serait profitable de reprendre ces représentations afin de les comprendre.

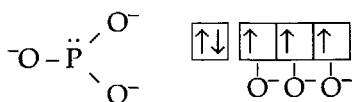
- 3.8² - Les formules quantiques des couches de valence du carbone, $2s^2 2p^2$, de l'oxygène, $2s^2 2p^4$, et de l'hydrogène, $1s^1$, donnent les valences respectives 4, 2 et 1 si bien que la formule développée plane de l'aldéhyde formique est



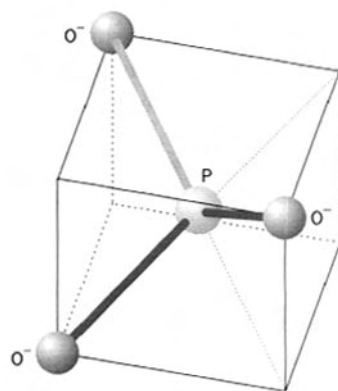
les liaisons étant covalentes simples pour deux et covalente double pour une.



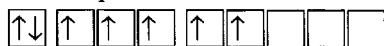
- 3.8³ - Les formules quantiques du phosphore, $3s^2 3p^3$, et de O^- (qui a capté un électron supplémentaire), $2s^2 2p^5$, donnent respectivement les valences 3 et 1 si bien que la formule développée plane de l'ion phosphoreux est



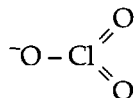
c'est-à-dire trois liaisons covalentes simples.



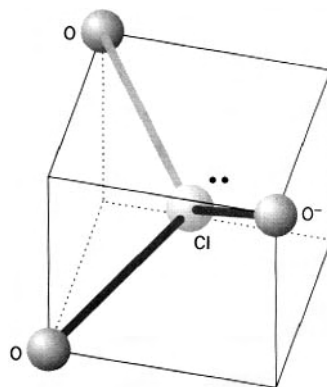
- 3.8⁴ - Les formules quantiques du chlore, $3s^2 3p^5$, de O, $2s^2 2p^4$ et de O^- (qui a capté un électron supplémentaire), $2s^2 2p^5$, donnent respectivement les valences 1, 2 et 1. Dans ces conditions il n'est pas possible de représenter la formule développée plane par manque de valence sur le chlore. Par contre, si l'on considère un état de valence du chlore avec 2 électrons ayant migré au niveau 3d, le chlore devient pentavalent :



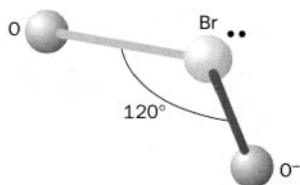
si bien que la formule développée plane de l'ion chlorate est :



c'est-à-dire une liaison covalente simple et deux liaisons covalentes doubles.

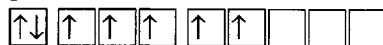


- 3.8⁵ - Les formules quantiques de l'oxygène, $2s^2 2p^4$, de O^- , $2s^2 2p^5$ et du brome, $4s^2 4p^5$, conduisent aux valences 2, 1 et 1. Il n'est pas possible dans ces conditions de lier le brome aux deux oxygènes. Par contre l'état de valence dans lequel un électron de Br passé au niveau 4d donne une valence 3 pour le brome et donc la formule :

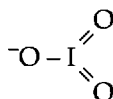
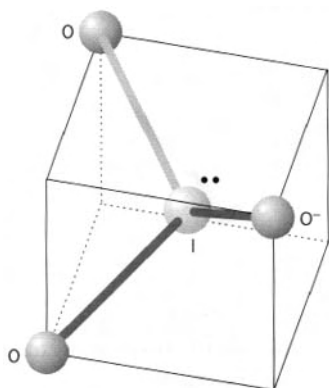


soit une liaison covalente double et une liaison covalente simple.

- 3.8⁶ - Les formules quantiques de l'iode, $5s^2 5p^5$, de O, $2s^2 2p^4$ et de O^- (qui a capté un électron supplémentaire), $2s^2 2p^5$, donnent respectivement les valences 1, 2 et 1. Dans ces conditions il n'est pas possible de représenter la formule développée plane par manque de valence sur l'iode. Par contre, si on considère un état de valence de l'iode avec deux électrons ayant migré au niveau 5d, l'iode devient pentavalent :



si bien que la formule développée plane de l'ion iodate est :



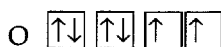
c'est-à-dire une liaison covalente simple et deux liaisons covalentes doubles.

- 3.8⁷ - Un premier type de liaison est ionique : $NH_4^+ \dots Cl^-$.

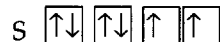
En ce qui concerne l'ion d'ammonium NH_4^+ , on peut remarquer que la formule électronique de N^+ (azote ayant perdu un électron) est $2s^1 2p^3$ (structure de valence de type excitée). Dans ces conditions, N^+ est tétravalent ce qui explique l'ion NH_4^+ . Dans cet ion, on trouve quatre liaisons covalentes simples.

Dans ce qui suit, on n'a pas indiqué, dans les formules de LEWIS, les doublets libres des atomes terminaux mais seulement ceux des atomes centraux. On a chaque fois bien distingué entre figure de répulsion définie à partir des centres de répulsion (C.R.) et géométrie définie par le nombre d'atomes liés (§ 3.4.1).

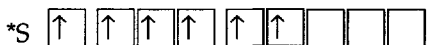
- 3.9¹ - Couches de valence : O $2s^2 2p^4$
S $3s^2 3p^4$



valence : 2



valence : 2



valence : 6

d'où la formule développée plane de LEWIS :

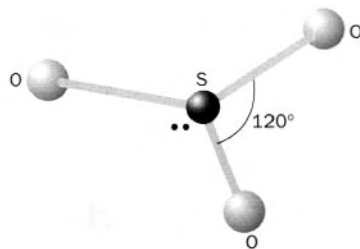
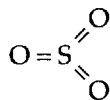
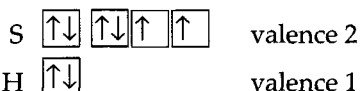


Figure de répulsion (3 C.R.) : triangle équilatéral
Géométrie (3 atomes liés) : triangle équilatéral

3.9² - Couches de valence : S $3s^2 3p^4$
H $1s^1$



d'où la formule développée plane de LEWIS :

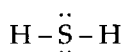
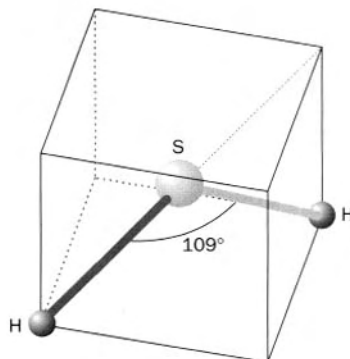
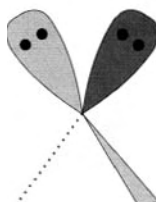


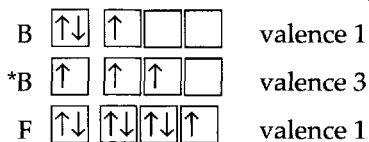
Figure de répulsion (4 C.R.) : tétraèdre
Géométrie (2 atomes liés) : triangle



On s'habitue maintenant à une
autre représentation du tétraèdre
(voir § 3.4.1, remarque)



3.9³ - Couches de valence : B $2s^2 2p^1$
F $2s^2 2p^5$



d'où la formule développée plane de LEWIS :

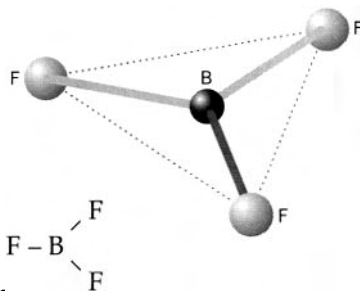
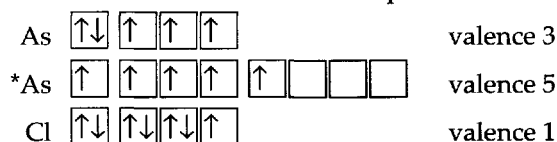
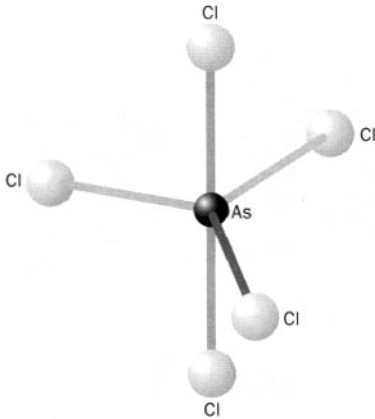


Figure de répulsion (3 C.R.) : triangle équilatéral
Géométrie (3 atomes liés) : triangle équilatéral

3.9⁴ - Couches de valence : As $4s^2 4p^3$
Cl $3s^2 3p^5$





d'où la formule développée plane de LEWIS :

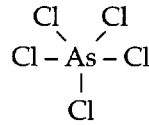
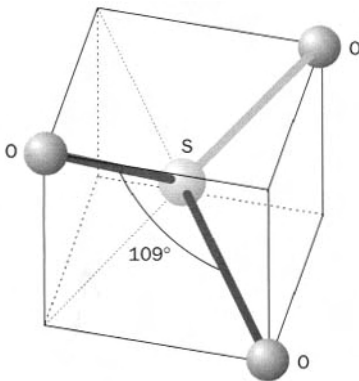
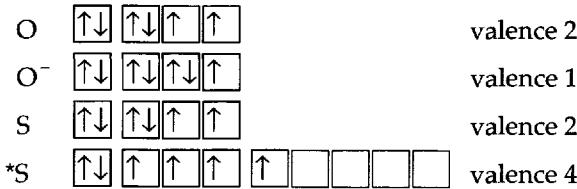


Figure de répulsion (5C.R.) : bipyramide

Géométrie (5 atomes liés) : bipyramide

3.9⁵ - Couches de valence : O $2s^2 2p^4$
S $3s^2 3p^4$



d'où la formule développée plane de LEWIS :

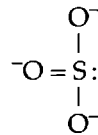
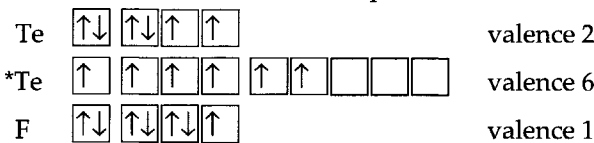


Figure de répulsion (4 C.R.) : tétraèdre

Géométrie (3 atomes liés) : pyramide triangulaire

3.9⁶ - Couches de valence : F $2s^2 2p^5$
Te $5s^2 5p^4$



d'où la formule développée plane de LEWIS :

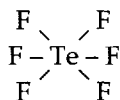
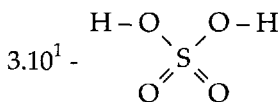
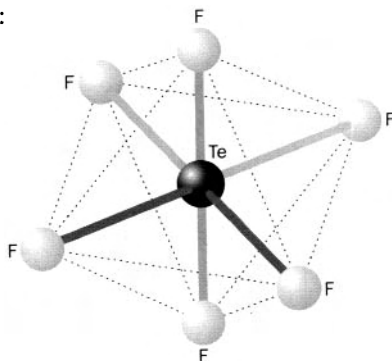


Figure de répulsion (6 C.R.) : octaèdre

Géométrie (6 atomes liés) : octaèdre



2 atomes centraux : S et O

*S $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \square \square \square \square$ valence 6

O⁻ $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$ valence 1

4 C.R. (4 liaisons)

Figure de répulsion : tétraèdre

Géométrie : tétraèdre

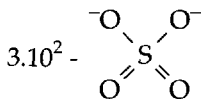
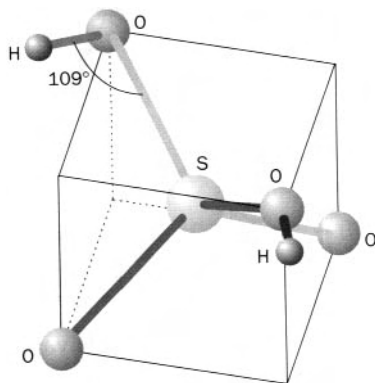
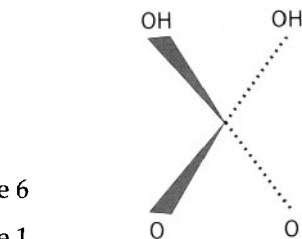
O $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ valence 2

2 doublets libres : 4 C.R.

Dans $\ddot{\text{O}}-\text{H}$:

Figure de répulsion : tétraèdre

Géométrie : triangle avec angle de 109°

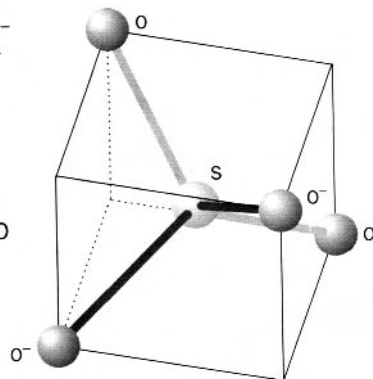
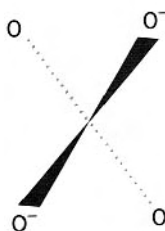


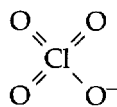
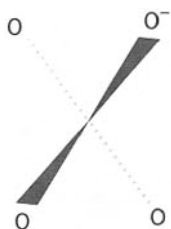
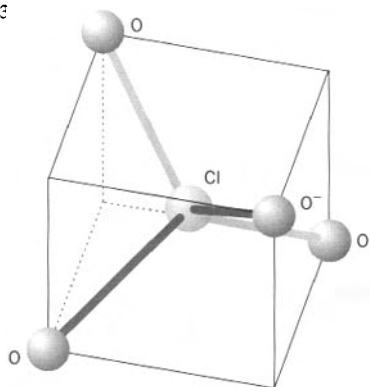
Comparer avec item ci-dessus.

Pas de doublets libres sur S

Figure de répulsion :
tétraèdre

Géométrie : tétraèdre



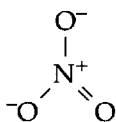
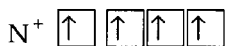
3.10³Couche de valence du chlore : $3s^2 3p^5$ *Cl

↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		
---	---	---	---	---	---	---	--	--

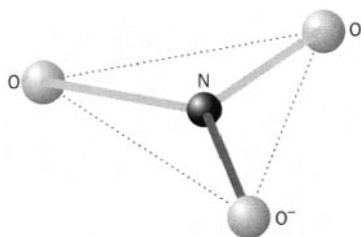
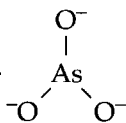
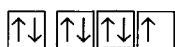
 valence 7

Figure de répulsion (4 C.R.) : tétraèdre

Géométrie : tétraèdre

3.10⁴ - N^+ tétravalent s'explique par le fait que l'azote a perdu un électron, la couche de valence devenant :

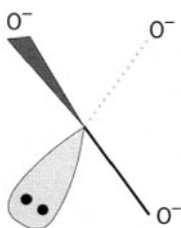
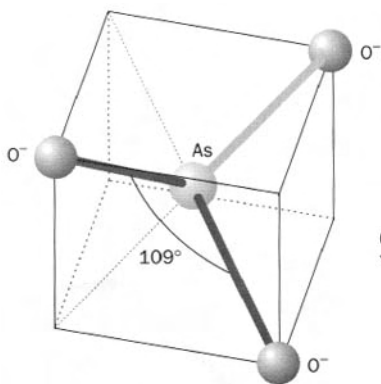
Il n'y a pas de doublet libre d'où :

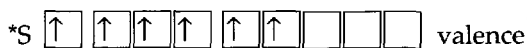
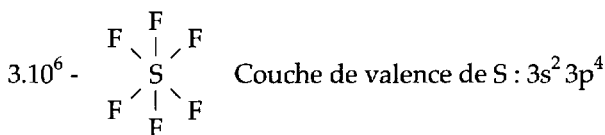
Figure de répulsion (3 C.R.) :
triangle équilatéralGéométrie (3 atomes liés) :
triangle équilatéral (angles de 120°)3.10⁵ -Couche de valence de As : $4s^2 4p^3$  O^- (O ayant gagné un électron)

↑↓	↑↓	↑↓	↑	
----	----	----	---	--

 valence 1La formule de LEWIS est : $\begin{array}{c} O^- \\ | \\ ^-O - As : \\ | \\ O^- \end{array}$

Il y a donc un doublet libre sur l'arsenic.

Figure de répulsion (4 C.R.) :
tétraèdreGéométrie :
pyramide triangulaire
avec des angles de 109°



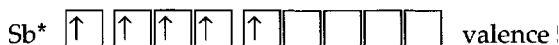
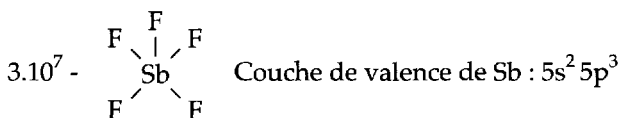
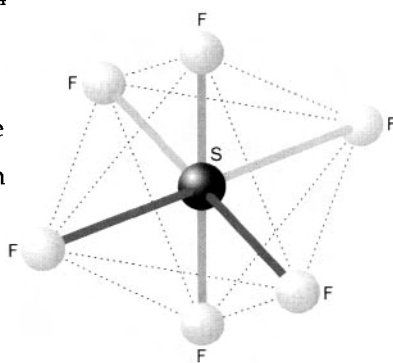
Il n'y a pas de doublet libre sur le soufre don

Figure de répulsion (6 C.R.) :

octaèdre

Géométrie :

octaèdre (tous les angles de 90°)



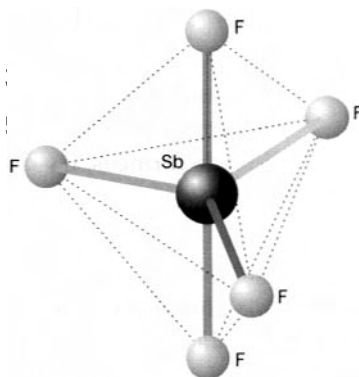
5 liaisons simples, 5 C.R.

Figure de répulsion :

bipyramide triangulaire

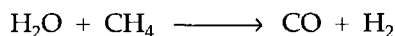
Géométrie :

bipyramide triangulaire angles de 90 et 120°

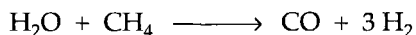


4 - LA RÉACTION CHIMIQUE ET L'ÉQUATION DE RÉACTION

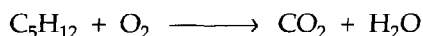
4.1¹ - En lisant le texte on écrit :



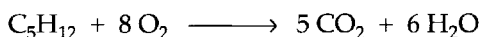
Il faut ensuite déterminer les coefficients stœchiométriques corrects :



4.1² - En lisant le texte on écrit :

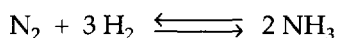


Il faut ensuite déterminer les coefficients stœchiométriques corrects :



Dans la formule du pentane, il y a 5 carbones, donc on doit avoir 5 CO₂. Par ailleurs les 12 H doivent se retrouver sous forme d'eau, donc 6 H₂O. Enfin, le dioxyde de carbone et l'eau formée correspondent à 6 + 5 × 2 = 16 O, soient 8 O₂.

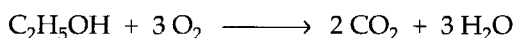
4.2¹ - L'équation de réaction de la synthèse de l'ammoniac étant :



l'équation stœchiométrique nous indique qu'il se forme deux moles d'ammoniac chaque fois qu'une mole d'azote a réagi. On a donc le facteur de proportionnalité 2. Il s'est donc formé :

$$2 \times 0,127 = 0,254 \text{ mole d'ammoniac.}$$

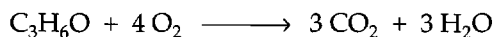
4.2² - L'équation de combustion de l'éthanol étant :



l'équation stœchiométrique nous indique qu'il se forme deux moles de dioxyde de carbone chaque fois qu'une mole d'éthanol réagit. On a donc le facteur de proportionnalité 2. Il s'est donc formé :

$$2 \times 0,254 = 0,508 \text{ mole de dioxyde de carbone.}$$

4.2³ - L'équation de combustion de l'acétone étant :

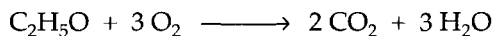


l'équation stœchiométrique indique que pour 3 moles de dioxyde de carbone formées, il disparaît une mole d'acétone, donc qu'il existe un facteur de proportionnalité 1/3 entre les deux substances. Pour 7,25 moles de dioxyde formées, il a donc réagi :

$$7,25/3 = 2,42 \text{ moles d'acétone.}$$

Dans beaucoup de réactions chimiques, les réactants ne sont pas toujours dans les proportions stœchiométriques ; de ce fait, un des réactants disparaît totalement (voir § 4.1.3). On dit qu'il « limite la réaction ». L'(les) autre(s) reste(nt) alors en excès. La série des items 4.3.1 à 4.3.4 vous permettra de vous familiariser avec ce genre de situation.

4.3¹ - L'équation de combustion de l'éthanol étant :



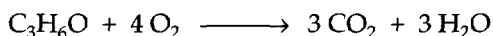
il existe entre l'éthanol et l'oxygène une proportionnalité 3, ce qui veut dire que :

- si 3 moles d'alcool ont disparu, il doit disparaître en même temps $3 \times 3 = 9$ moles d'oxygène ce qui est impossible puisque l'on ne dispose que de 5 moles,
- si au contraire, il a disparu 5 moles d'oxygène, le même coefficient de proportionnalité indique alors qu'il a disparu 1 mole d'éthanol pour 3 moles d'oxygène ou encore, pour 5 moles d'oxygène, $5/3 = 1,67$ moles d'éthanol ce qui est possible puisque 3 moles d'alcool sont disponibles.

On sait par ailleurs que pour une mole d'éthanol disparue, il apparaît 2 moles de dioxyde de carbone ce qui, pour 1,67 mole disparue, donne :

$$1,67 \times 2 = 3,34 \text{ moles de dioxyde.}$$

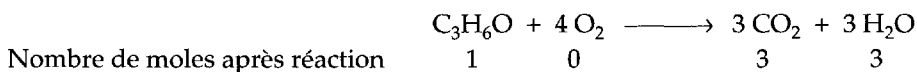
4.3² - L'équation de combustion de l'acétone étant :



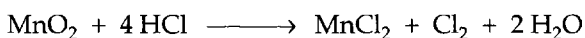
- s'il disparaît deux moles d'acétone, il doit disparaître $4 \times 2 = 8$ moles d'oxygène ce qui n'est pas possible puisqu'il n'y a que 4 moles,
- s'il disparaît 4 moles d'oxygène, c'est qu'il disparaît en même temps 1 mole d'acétone. Il reste donc une mole d'acétone en excès.

Par ailleurs, l'équation stœchiométrique indique que la combustion d'une mole d'acétone donne 3 moles de dioxyde de carbone et 3 moles d'eau.

La composition finale du milieu réactionnel est donc



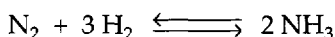
4.3³ - On considère l'équation de réaction de la préparation du chlore à partir du dioxyde de manganèse et du chlorure d'hydrogène comme étant :



- si 3 moles de dioxyde de manganèse disparaissent, il doit disparaître $3 \times 4 = 12$ moles de chlorure d'hydrogène ce qui n'est pas possible puisque l'on n'en dispose que de 5,
- ce sont donc 5 moles de chlorure d'hydrogène qui ont disparu entraînant la disparition de $5/4 = 1,25$ mole de dioxyde de manganèse. Il reste $3 - 1,25 = 1,75$ moles de MnO_2 .

Il s'est donc formé, à partir de la stœchiométrie de la réaction ($1 \text{ MnO}_2 \longrightarrow 1 \text{ Cl}_2$), 1,25 mole de chlore et 2,5 moles d'eau.

4.3⁴ - L'équation de formation de l'ammoniac NH_3 étant :

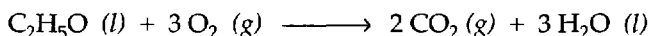


si l'on a trouvé à l'équilibre 1,135 mole d'ammoniac, c'est qu'il s'en est formé $1,135 - 1 = 0,135$ mole. L'équation stœchiométrique montre alors qu'il a disparu pour ce faire $0,135/2 = 0,0675$ mole d'azote et $0,0675 \times 3 = 0,2025$ mole d'hydrogène. On a donc finalement le bilan :

	N_2	+	3H_2	$\rightleftharpoons$	2NH_3
Nombre de moles initial	3		4		1
Formé ou disparu	- 0,0675		- 0,2025		0,135
Présent à l'équilibre	2,9325		3,7975		1,135

Remarque - Lorsque des gaz participent à une réaction, et à condition que la pression totale du système ne soit pas trop grande (par exemple pas trop supérieure à 10 atm), on peut considérer sans grande erreur que les variations de volume du milieu réactionnel ne sont dues qu'à l'apparition ou à la disparition de substances gazeuses. En effet, par exemple dans les conditions normales (0°C, 1 atm), le volume molaire des gaz est de 22,4 L alors que celui des liquides et des solides se mesure en mL (1 mole d'eau liquide, soit 18 g, occupe un volume de 18 mL ou 0,018 L, soit 8/10 000 du volume molaire d'un gaz). Dans les corrigés des items suivants, il n'a donc pas été tenu compte des variations de volume dues à l'apparition ou à la disparition des liquides et des solides. Dans l'écriture des réactions on précisera l'état des substances : l (liquide), g (gaz), s (solide).

4.4¹ - Dans l'équation de combustion de l'éthanol :



on constate qu'1 mole d'éthanol disparaissant, il disparaît 3 moles d'oxygène moléculaire et il apparaît 2 moles de dioxyde de carbone. Ces deux substances étant gazeuses, cela signifie qu'il apparaît 2 volumes molaires pour 3 disparus, donc qu'au cours de la combustion d'une mole d'éthanol, il disparaît un volume molaire, soit 22,414 litres de gaz dans les conditions normales. Au cours de la combustion de 0,4 mole, la diminution de volume est :

$$22,414 \times 0,4 = 8,96 \approx 9 \text{ litres.}$$

4.4² - Dans l'équation de combustion de l'acétone :



à 1 mole d'acétone qui disparaît correspondent 4 moles d'oxygène disparaissant en même temps. Pour 3 moles d'acétone, ce seraient donc 12 moles d'oxygène qui devraient disparaître, ce qui n'est pas possible. Il disparaît donc 5 moles d'oxygène ce qui correspond à $5/4 = 1,25$ mole d'acétone. Ainsi, il se forme $3 \times 1,25 = 3,75$ moles de dioxyde de carbone.

Seuls l'oxygène et le dioxyde de carbone étant des gaz, ceci nous amène au bilan en volume suivant : disparition de 5 volumes molaires et apparition de 3,75 volumes molaires, c'est-à-dire disparition de 1,25 volume molaire. La variation de volume est donc négative et égale à :

$$1,25 \times 22,4 = - 28,0 \text{ litres.}$$

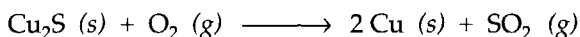
4.4³ - L'équation de la réaction de la préparation du chlore à partir du dioxyde de manganèse et du chlorure d'hydrogène étant :



la préparation de 3 moles de chlore moléculaire nécessite $4 \times 3 = 12$ moles de chlorure d'hydrogène et entraîne donc, seuls le chlorure d'hydrogène et le chlore étant gazeux, une variation de volume de :

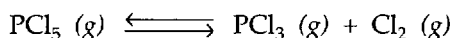
$$(-12 + 3) V_M = -9 \times 22,414 = -201,7 \text{ litres.}$$

4.4⁴ - L'équation de la réaction de la préparation du cuivre :



indique que, pour une mole d'oxygène disparue, il apparaît une mole de dioxyde de soufre. Il n'y a donc pas de variation globale du nombre de moles de substances gazeuses et la variation de volume du milieu réactionnel est nulle dans ce cas.

4.4⁵ - L'équation de dissociation du pentachlorure de phosphore :



tous les composés étant considérés comme étant des gaz parfaits dans les conditions de l'expérience ($T = 453 \text{ K}$, $V_M = 37,19 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) montre que, lorsqu'il se forme une mole de trichlorure de phosphore, il a disparu une

mole de pentachlore et qu'en même temps il s'est formé une mole de chlore moléculaire. Globalement, le volume réactionnel dans ce cas est passé de 1 à $2 V_M$; à la formation de 0,6 mole de trichlorure correspond donc une variation de volume de $0,6 \times V_M = 37,19 \times 0,6 = 22,314$ litres.

4.4⁶ - L'équation de combustion du méthanol (alcool méthylique) :



tous les composés étant considérés comme des gaz parfaits sauf l'eau qui est liquide montre qu'à la disparition d'une mole de méthanol correspond celle de 1,5 mole d'oxygène et l'apparition d'une mole de dioxyde de carbone, c'est-à-dire globalement :

$$(1 + 1,5) V_M \text{ deviennent } 1 V_M$$

soit une diminution de $1,5 V_M = 1,5 \times 23,16 = 34,74$ litres.

Il reste donc à savoir combien de moles de méthanol ont pu réagir.

Les 2 moles de méthanol consomment d'après l'équation stœchiométrique 3 moles d'oxygène. La variation de volume correspond donc à 2 moles de méthanol c'est-à-dire :

$$2 \times 34,74 = -69,48 \text{ litres.}$$

4.4⁷ - L'équation de combustion du propanol (alcool propylique) :



montre que la variation de volume du milieu réactionnel, lorsqu'une mole de propanol disparaît, est de :

$$(-4,5 + 3) V_M = -1,5 \times 23,35 = -35,025 \text{ litres.}$$

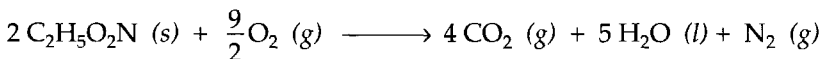
Il reste à déterminer combien de moles de propanol ont réagi. Or, l'équation de réaction nous indique que si 3 moles de propanol disparaissent c'est qu'il doit disparaître en même temps :

$$3 \times \frac{9}{2} = 13,5 \text{ moles d'oxygène.}$$

Il n'y a que 4 moles d'oxygène. C'est donc l'oxygène qui disparaît complètement et le nombre de moles de propanol consommées est alors de $4/4,5 = 0,889$ mole de propanol. La diminution de volume est donc :

$$0,889 \times 35,025 = 31,13 \text{ litres.}$$

4.4⁸ - L'équation de combustion du glycolle (acide aminé) est :



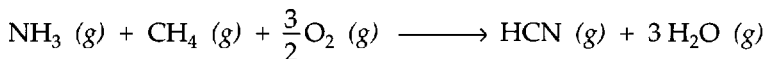
L'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone sont gazeux, le glycolle est solide et l'eau est liquide. La variation de volume du milieu réactionnel (les gaz sont supposés parfaits et le volume molaire égal à 24,78 litres) ne concerne donc que l'oxygène, le dioxyde de carbone et l'azote. Quand deux

moles de glycolle disparaissent, on passe d'un volume de $4,5 V_M$ (oxygène consommé) à $5 V_M$ soit une augmentation de volume égale à $0,5 V_M$, c'est-à-dire $24,78/2 = 12,39$ litres.

La stœchiométrie de la réaction montre que 2 moles de glycolle réagissent avec 4,5 moles d'oxygène : 1 mole de glycolle correspond donc à 2,25 moles d'oxygène. Les 3 moles de glycolle réagissent donc avec $3 \times 2,25 = 6,75$ moles d'oxygène ; le glycolle est donc totalement brûlé. La variation de volume est alors, compte tenu du résultat du paragraphe précédent,

$$3 \times 12,39 = 37,17 \text{ litres.}$$

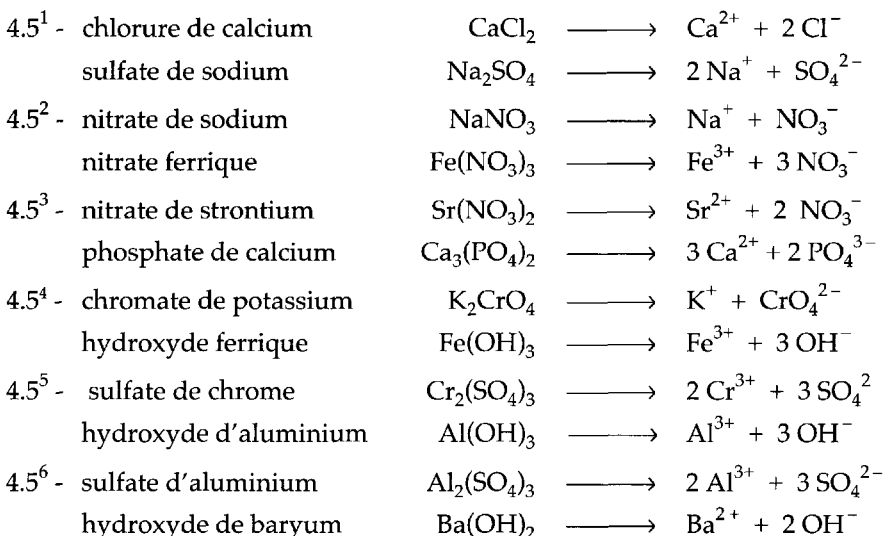
4.4⁹ - L'équation stœchiométrique :



indique que, pour une mole d'ammoniac et une de méthane réagissant avec 1,5 mole d'oxygène, la variation de volume correspondrait au passage de $3,5 V_M$ à $4 V_M$, soit une augmentation de volume de 0,5 volume molaire, soit $104 \times 0,5 = 52$ litres. Il convient donc de déterminer combien de moles d'ammoniac ou de méthane ont pu réagir dans les conditions données. A une mole d'oxygène correspond stœchiométriquement 0,667 mole de méthane et d'ammoniac consommé. L'augmentation de volume est donc

$$52 \times 0,667 = 34,68 \text{ litres.}$$

Remarque - Pour résoudre les items suivants on pourra utiliser soit les connaissances acquises sur l'ionisation (§ 3.2) ou la règle de l'octet (§ 2.3) qui permettront de découvrir les ions simples (Na^+ , Ca^{2+} ...), soit pour des ions plus complexes comme SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ... utiliser la nécessaire conservation des charges dans l'équation de réaction (§ 4.1.1). Pour être rigoureux, il faudrait indiquer « aq » en indice pour bien marquer que les ions en solution aqueuse sont hydratés. De plus il est rappelé que les sels sont des électrolytes forts, donc totalement dissociés.



4.6¹ - Dans 500 m³ il y a $5 \cdot 10^5$ litres d'où la masse de chlorure de sodium :

$$32 \times 5 \cdot 10^5 = 1,6 \cdot 10^7 \text{ g} = 1,6 \cdot 10^4 \text{ kg} = 16 \text{ tonnes.}$$

4.6² - En remarquant que 125 mL représentent 0,125 L, la réponse est

$$1,4548 / 0,125 = 11,6384 \text{ g.L}^{-1}.$$

Remarque - La molarité M est égale au nombre de moles d'une espèce chimique donnée par litre de solution donc au nombre de moles n_i de l'espèce donnée divisé par le volume de solution exprimé en litres V, dans lequel on rencontre les n_i moles : $M = n_i / V$.

4.7¹ - La molarité étant exprimée en mol.L⁻¹ (mole par litre de solution), il suffit de diviser le nombre de moles présent dans la solution par le volume de celle-ci exprimé en litres), ici 0,347 par 0,35 soit 0,991 mol.L⁻¹.

4.7² - Il suffit de multiplier la molarité par le volume exprimé en litres, soit ici :

$$0,0124 \times 0,04575 = 5,673 \cdot 10^{-4} \text{ mole.}$$

4.7³ - En divisant le nombre de moles désiré (ici $3,54 \cdot 10^{-2}$) par la molarité (nombre de moles par litre de solution) on obtient le volume cherché en litres :

$$3,54 \cdot 10^{-2} / 0,1027 = 0,345 \text{ litre} = 345 \text{ mL.}$$

4.7⁴ - Il suffit de diviser le nombre de moles (0,54) par le volume en litres (17). On trouve :

$$3,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

4.8¹ - Il se déposera du chlorure de sodium solide dès que la concentration dans la solution concentrée dépassera 358 g.L⁻¹ donc lorsque, l'eau s'évaporant, le volume initialement de 1 litre qui contenait les 32 g de chlorure de sodium est devenu tel que la concentration soit passée de 32 à 358 g.L⁻¹. Cela a lieu pour un volume V tel que :

$$32 / V = 358 \text{ ou encore } V = 0,0894 \text{ litre.}$$

Rapporté à 100 m³ cela donne 8,94 m³ pour le volume à partir duquel le chlorure de sodium commence à se déposer.

4.8² - Le nombre de moles présent dans les 100 mL (0,1 litre), soit $n_i = 0,1 \times 0,127$ est le même que celui présent initialement dans les 25 mL (0,025 litre). La concentration, en molarité, du chlorure de calcium dans la solution initiale est donc :

$$n_i / 0,025 = 0,508 \text{ mol.L}^{-1}.$$

4.8³ - Le nombre de moles contenu dans les 150 mL (0,15 litre) est le même que celui contenu initialement dans les 36 mL (0,036 mol.L⁻¹), $n_i = 0,036 \times 0,15$ (= 0,0054). La concentration finale est donc $0,0054 / 0,15 = 0,036 \text{ mol.L}^{-1}$.

On aurait pu également raisonner en dilution. Amener 36 mL à 150, c'est augmenter le volume $150 / 36 = 4,17$ fois. La concentration est donc divisée par 4,17 :

$$0,15 / 4,17 = 0,036 \text{ mol.L}^{-1}.$$

- 4.8⁴ - Le nombre de moles contenu dans 750 mL (0,75 litre) est le même que celui contenu dans les 12 mL (0,012 litre), soit $n_i = 0,012 \times 0,15 = 0,0018$ mole. La concentration de la solution obtenue de chlorure de baryum est donc :

$$0,0018/0,75 = 0,0024 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Raisonnant par dilution, le coefficient de dilution est de $750/12 = 62,5$. La concentration initiale doit donc être divisée par ce chiffre pour obtenir la concentration finale :

$$0,15/62,5 = 0,024 \text{ mol.L}^{-1}.$$

- 4.8⁵ - 1,2 litre de chlorure de cuivre $0,038 \text{ mol.L}^{-1}$ contient $0,038 \times 1,2 = 0,0456$ mole de chlorure de cuivre, celle-ci occupant ensuite 750 mL, la concentration devient :

$$0,0456/0,75 = 0,0608 \text{ mol.L}^{-1}.$$

- 4.8⁶ - Dans les 25 mL (0,025 litre), il y a $1,36 \cdot 10^{-2} \times 0,025 = 3,4 \cdot 10^{-4}$ mole de chlorure de sodium. Dans 150 mL (0,15 litre), le même nombre de moles donne une concentration égale à :

$$3,4 \cdot 10^{-4}/0,15 = 2,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

5 - DEUX MILIEUX : L'AIR ET L'EAU

Remarque - On peut utiliser la loi des gaz parfaits de deux manières différentes :

- ♦ La première consiste à utiliser directement la loi

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Il faut alors travailler en unités homogènes :

Volume en mètres cubes

Pression en pascals (1 atm = $1,013 \cdot 10^5$ Pa)

R (Cte des gaz) = $8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

- ♦ La seconde consiste à travailler en posant le rapport de deux utilisations différentes, ce qui permet de s'affranchir de la constante R.

Ainsi :

- dans les conditions normales : $\frac{1}{p} \times \frac{22,4}{V} = \frac{1}{n} \times \frac{R}{T} \times \frac{273}{T}$
- dans les conditions du problème : $\frac{p(\text{atm})}{1} \times \frac{V(\text{litres})}{22,4} = \frac{n}{1} \times \frac{1}{273} \times \frac{T(\text{K})}{273}$

L'essentiel est d'utiliser les mêmes unités pour les variables p, V et T.

C'est la seconde méthode qui sera utilisée dans la solution des items concernés ici.

5.1¹ -

	p	×	V	=	n	×	R	×	T
Conditions normales	1		22,4		1		R		273
Conditions de la question	p		200		2		R		373

$$p = \frac{2}{1} \times \frac{373}{273} \times \frac{22,4}{200} = 0,306 \text{ atm} = 31000 \text{ Pa}.$$

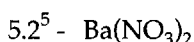
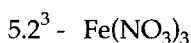
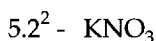
5.1 ² -	$p \times V = n \times R \times T$
Conditions normales	1 22,4 1 R 273
Conditions de la question	15 V 0,7 R 773

$$V = 22,4 \times \frac{0,7}{1} \times \frac{773}{273} \times \frac{1}{15} = 2,96 \text{ litres.}$$

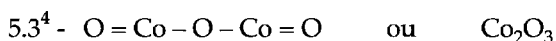
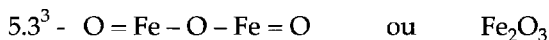
5.1 ³ -	$p \times V = n \times R \times T$
Conditions normales	1 22,4 1 R 273
Conditions de la question	150 50 n R 298

$$n = \frac{50}{22,4} \times \frac{273}{298} \times \frac{150}{1} = 306,7 \text{ moles.}$$

Remarque - L'ion nitrate est NO_3^- .

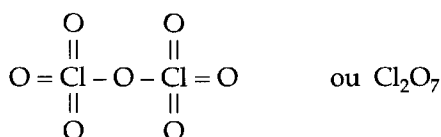
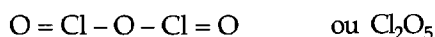
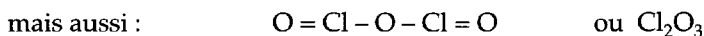


Remarque - L'oxygène est divalent.

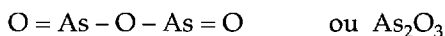


5.4¹ - Le chlore peut être monovalent, mais aussi tri-, penta- et heptavalent (états de valence faisant intervenir les cases 3d).

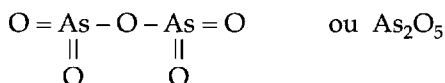
Composé le plus simple (chlore monovalent) :



5.4² - L'arsenic, dans son état fondamental, est trivalent et donne donc le composé :



mais il peut être aussi pentavalent (état de valence faisant intervenir le niveau d) :



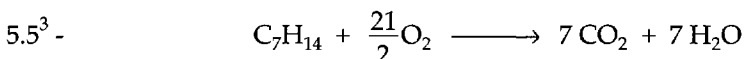
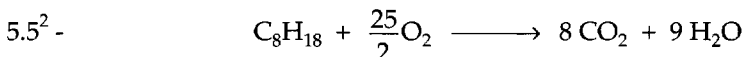
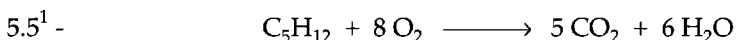
5.4³ - Le sélénium est divalent dans l'état fondamental ce qui donnerait le composé :



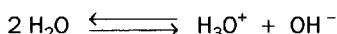
mais il peut être aussi tétra- et hexavalent (états de valence faisant intervenir le niveau d) :



5.4⁴ - Le germanium est, comme le carbone, tétravalent ; il donne donc :



Remarque - Pour répondre aux items suivants, il suffit de se souvenir que, dans l'eau à 20/25°C, l'équilibre



est réglé par la valeur du produit ionique de l'eau : $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

d'où les deux possibilités : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$ et $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$.

$$5.6^1 - [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{6,03 \cdot 10^{-5}} = 1,66 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$5.6^2 - [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{5,73 \cdot 10^{-3}} = 1,75 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$5.6^3 - [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2,67 \cdot 10^{-3}} = 3,75 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

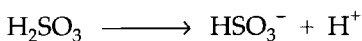
$$5.6^4 - [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,49 \cdot 10^{-10}} = 6,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$5.6^5 - [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{7,55 \cdot 10^{-12}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6 - LES ACIDES ET LES BASES

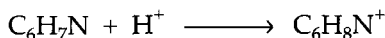
Remarque - Afin d'écrire le couple correct, on commence par appliquer le modèle de BRØNSTED pour identifier l'acide ou la base conjugués.

6.1¹ - Il s'agit d'un acide ; le modèle est $HA \longrightarrow A^- + H^+$



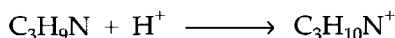
Le couple est donc : H_2SO_3/HSO_3^- .

6.1² - Il s'agit d'une base ; le modèle est $B + H^+ \longrightarrow BH^+$



Le couple est donc : $C_6H_8N^+/C_6H_7N$.

6.1³ - Il s'agit d'une base ; le modèle est $B + H^+ \longrightarrow BH^+$



Le couple est donc : $C_3H_{10}N^+/C_3H_9N$.

6.2¹ - $HNO_3 + H_2O \longrightarrow NO_3^- + H_3O^+$

6.2² - $HClO_4 + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + H_3O^+$

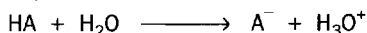
6.2³ - $H_2CO_3 + H_2O \longrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$

6.3¹ - $C_6H_7N + H_2O \longrightarrow C_6H_8N^+ + OH^-$

6.3² - $CH_5N + H_2O \longrightarrow CH_6N^+ + OH^-$

6.3³ - $C_2H_7N + H_2O \longrightarrow C_2H_8N^+ + OH^-$

Remarque - On peut considérer qu'un acide fort est totalement dissocié dans l'eau :



la molarité des ions H_3O^+ est donc celle de l'acide fort. Si l'hypothèse d'être forte porte sur plusieurs acidités, la molarité des ions H_3O^+ sera alors le multiple correspondant de celle de l'acide fort.

6.4¹ - $[H_3O^+] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$.

6.4² - Ici on considère les deux acidités de l'acide sulfurique comme fortes donc :

$$[H_3O^+] = 2 \times 1,27 \cdot 10^{-3} = 2,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

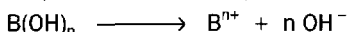
6.4³ - Si on considère les deux acidités de l'acide carbonique comme fortes, alors :

$$[H_3O^+] = 2 \times 3,42 \cdot 10^{-3} = 6,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

6.4⁴ - Si on considère les trois acidités de l'acide phosphorique comme fortes, alors :

$$[H_3O^+] = 3 \times 5,23 \cdot 10^{-4} = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Remarque - Dans les items qui suivent, il s'agit de la dissociation d'hydroxydes que l'on peut considérer comme totale et correspondant donc à l'équation de réaction :



La molarité des ions OH^- sera donc celle de l'hydroxyde multiplié par n.

$$6.5^1 - [\text{OH}^-] = 2 \times 2,82 \cdot 10^{-5} = 5,64 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 1,77 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$6.5^2 - [\text{OH}^-] = 2 \times 3,07 \cdot 10^{-5} = 6,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 1,63 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$6.5^3 - [\text{OH}^-] = 3 \times 6,47 \cdot 10^{-7} = 1,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 5,15 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque - Compte tenu de la sensibilité des mesures, il sera suffisant, dans la plupart des cas, de donner le pH au 1/100 près.

$$6.6^1 - [\text{OH}^-] = 2,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 3,75 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 10,43$$

$$6.6^2 - [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 1,75 \cdot 10^{-3} = 3,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,46$$

$$6.6^3 - [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,17$$

Remarque - On rappelle qu'une solution normale d'acide titre volume à volume n'importe quelle solution normale de base. C'est seulement l'équation stœchiométrique de dissociation de l'acide ou de protonisation de la base qui donnera la correspondance entre normalité et molarité dans le cas de l'acide ou de la base (§ 6.3.4).

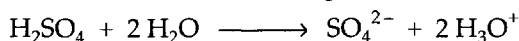
6.7¹ - Reprenons la formule dans laquelle C_D et C_R sont les concentrations en normalités :

$$C_D = C_R \frac{V_R}{V_D}$$

La normalité de la soude (qui donne un OH^- par mole) se confond avec sa molarité. La solution de soude est donc 0,125 N.

$$\text{La normalité de l'acide est : } 0,125 \times \frac{7,53}{10} = 0,0941 \text{ N}$$

L'équation de dissociation de l'acide sulfurique est :



On en conclut qu'une solution normale d'acide sulfurique est 0,5 molaire.

La molarité de l'acide sulfurique est : $0,0941 / 2 = 0,0471 \text{ mol.L}^{-1}$.

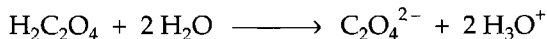
6.7² - Reprenons la formule dans laquelle C_D et C_R sont les concentrations en normalités :

$$C_D = C_R \frac{V_R}{V_D}$$

La normalité de la soude (qui donne un OH^- par mole) se confond avec sa molarité. La solution de soude est donc 0,1 N.

La normalité de l'acide est : $0,1 \times \frac{12,5}{10} = 0,125 \text{ N}$.

L'équation de dissociation de l'acide oxalique est :

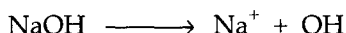


On en conclut qu'une solution normale d'acide oxalique est 0,5 molaire.

La molarité de l'acide oxalique est : $0,125/2 = 0,0625 \text{ mol.L}^{-1}$.

6.7³ - Reprenons la formule : $C_D = C_R \frac{V_R}{V_D}$

Les équations de dissociation de l'acide et de la base sont :



La normalité de l'acide se confond avec sa molarité, 0,125 mol.L⁻¹.

Normalité de la soude = $0,125 \times \frac{10}{4,53} = 0,276 \text{ N}$.

La molarité de la soude se confond avec sa normalité donc :

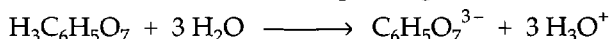
Molarité de la soude = $0,276 \text{ mol.L}^{-1}$.

6.7⁴ - Reprenons la formule : $C_D = C_R \frac{V_R}{V_D}$

La normalité de la soude (qui donne un OH^- par mole) se confond avec sa molarité. La solution de soude est donc 0,1 N.

La normalité de l'acide est : $0,1 \times \frac{4,55}{10} = 0,0455 \text{ N}$.

L'équation de dissociation de l'acide citrique est globalement :



On en conclut qu'une solution normale d'acide citrique correspond à une solution (1/3) molaire.

La molarité de l'acide citrique est : $\frac{0,0455}{3} = 0,0152 \text{ mol.L}^{-1}$.

6.7⁵ - Reprenons la formule : $C_D = C_R \frac{V_R}{V_D}$

L'équation de dissociation de l'acide sulfurique est :



On en conclut qu'une solution molaire d'acide sulfurique est 2 fois normale.

La solution titrante d'acide sulfurique est donc : $2,5 \cdot 10^{-2} \times 2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ N}$.

La normalité de la solution de triméthylamine est donc :

$$5 \cdot 10^{-2} \times \frac{2,37}{100} = 1,185 \cdot 10^{-3} \text{ N}$$

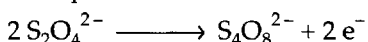
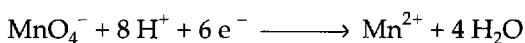
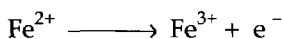
Par ailleurs, l'équation de protonation de la triméthylamine



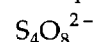
indique que, dans le cas de cette base, normalité et molarité se confondent. La molarité de la triméthylamine est donc : $1,185 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

7 - LES OXYDANTS ET LES RÉDUCTEURS

7.1¹ - Demi-réaction



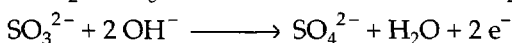
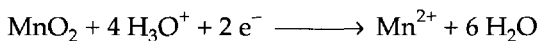
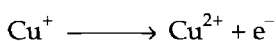
Oxydant



Réducteur



7.1² - Demi-réaction



Oxydant

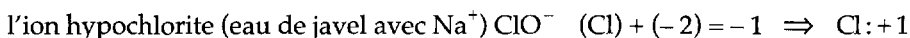


Réducteur



Remarque - Dans tous ces composés on considère que l'oxygène possède le nombre d'oxydation - 2 et l'hydrogène le nombre d'oxydation + 1 (§ 7.3.2).

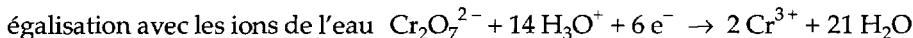
7.2¹ - Nombre d'oxydation du chlore, Cl, dans :



7.2² - Nombre d'oxydation du soufre, S, dans :



7.3¹ - Coefficients stœchiométriques dans : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$



Coefficients stœchiométriques dans :

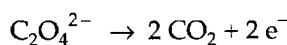
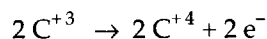
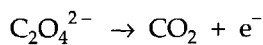
nombre d'oxydation de C

oxydation élémentaire

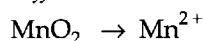
ou en tenant compte des espèces réelles

charges des membres de réaction

la réaction est équilibrée sans intervention des ions de l'eau



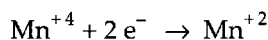
7.3² - Coefficients stœchiométriques dans la réaction suivante s'effectuant dans l'eau :



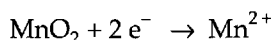
nombre d'oxydation de Mn



réduction élémentaire



ou en tenant compte des espèces réelles

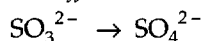


charges des membres de réaction



égalisation avec les ions de l'eau $\text{MnO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$

Coefficients stœchiométriques dans la réaction suivante s'effectuant dans l'eau :



nombre d'oxydation de S



réduction élémentaire



ou en tenant compte des espèces réelles

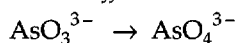


charges des membres de réaction



égalisation avec les ions de l'eau $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

7.3³ - Coefficients stœchiométriques dans la réaction suivante s'effectuant dans l'eau :



nombre d'oxydation de As



oxydation élémentaire



ou en tenant compte des espèces réelles

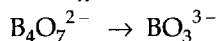


charges des membres de réaction



égalisation avec les ions de l'eau $\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

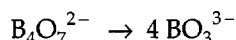
Coefficients stœchiométriques dans la réaction suivante s'effectuant dans l'eau :



nombre d'oxydation de B



ce n'est ni une oxydation, ni une réduction

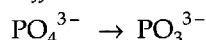


charges des membres de réaction



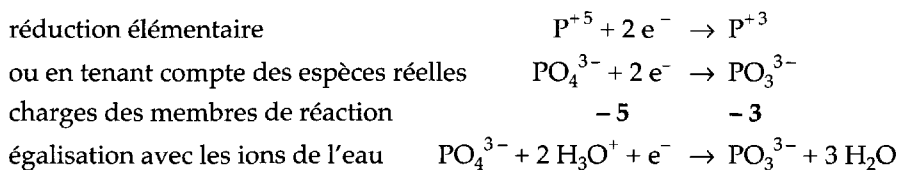
égalisation avec les ions de l'eau $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 10\text{OH}^- \rightarrow 4\text{BO}_3^{3-} + 5\text{H}_2\text{O}$

7.3⁴ - Coefficients stœchiométriques dans la réaction suivante s'effectuant dans l'eau :

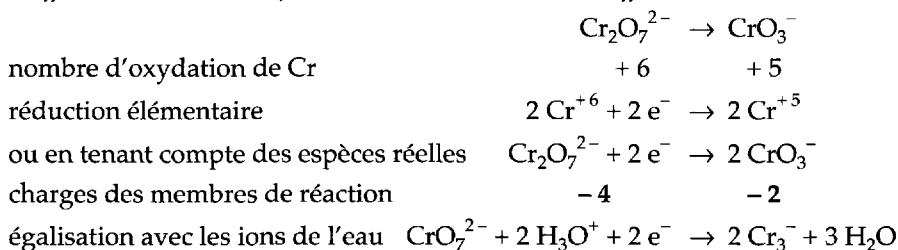


nombre d'oxydation de P

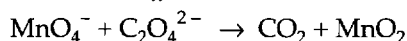




Coefficients stœchiométriques dans la réaction suivante s'effectuant dans l'eau :



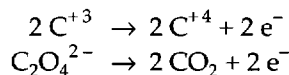
7.4¹ - *Coefficients stœchiométriques dans la réaction suivante s'effectuant dans l'eau :*



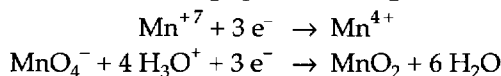
1 - Repérer les oxydations et les réductions



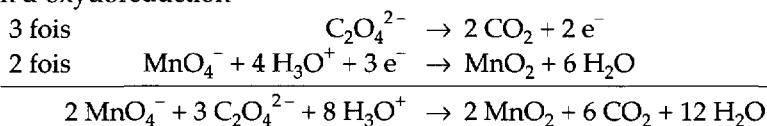
2 - Demi-réaction d'oxydation



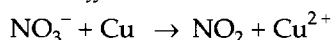
3 - Demi-réaction de réduction



4 - Réaction d'oxydoréduction



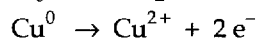
7.4² - *Coefficients stœchiométriques dans la réaction suivante s'effectuant dans l'eau :*



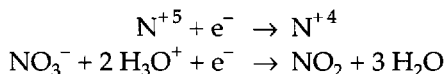
1 - Repérer les oxydations et les réductions



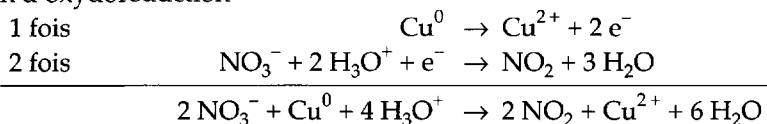
2 - Demi-réaction d'oxydation



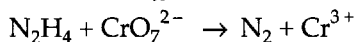
3 - Demi-réaction de réduction



4 - Réaction d'oxydoréduction



7.4³ - Coefficients stœchiométriques dans la réaction suivante s'effectuant dans l'eau :

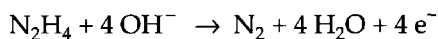
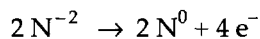


1 - Repérer les oxydations et les réductions

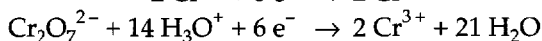
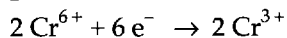
nombre d'oxydation

-2 +6 0 +3

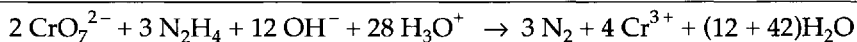
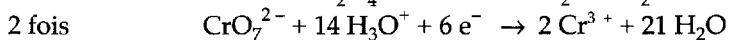
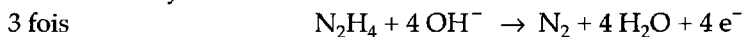
oxydation



réduction



2 - Réaction d'oxydoréduction



mais $12 \text{OH}^- + 28 \text{H}_3\text{O}^+ = 16 \text{H}_3\text{O}^+ + 24 \text{H}_2\text{O}$ et $(12 + 42) \text{H}_2\text{O} = 54 \text{H}_2\text{O}$,

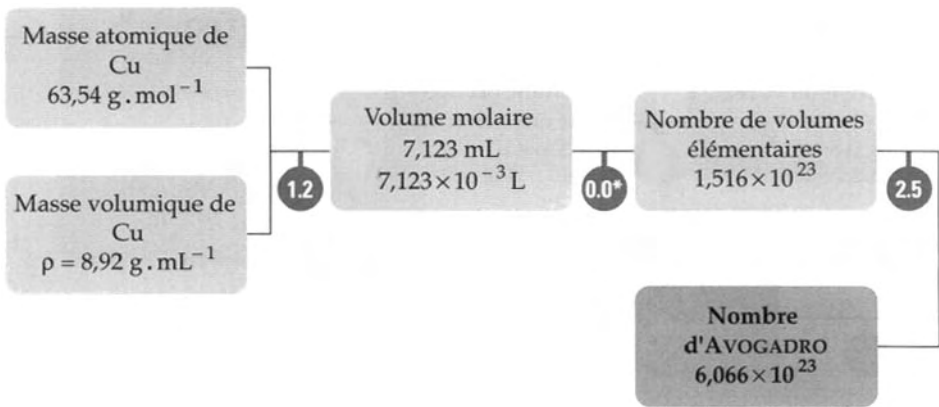
donc finalement $2 \text{CrO}_7^{2-} + 3 \text{N}_2\text{H}_4 + 16 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3 \text{N}_2 + 4 \text{Cr}^{3+} + 30 \text{H}_2\text{O}$.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

CORRIGÉS DES PROBLÈMES

⇒ 3.1 = Référence à l'objectif 3.1

PROBLÈME 1



$$\text{Volume molaire du cuivre} = \frac{63,54}{8,92} = 7,123 \text{ mL (ou cm}^3\text{)}$$

$$\text{Volume élémentaire (ou maille élémentaire)} : 46,97 \text{ \AA}^3 = 4,697 \cdot 10^{-26} \text{ L}$$

(1 Å = 10⁻⁸ cm = 10⁻¹⁰ m).

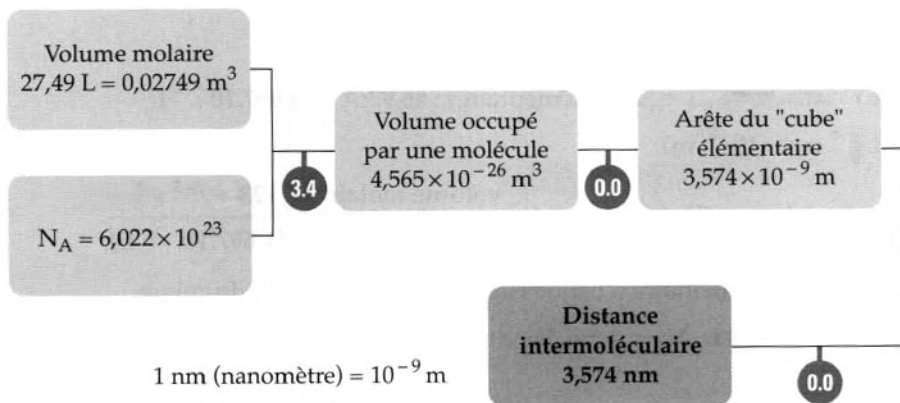
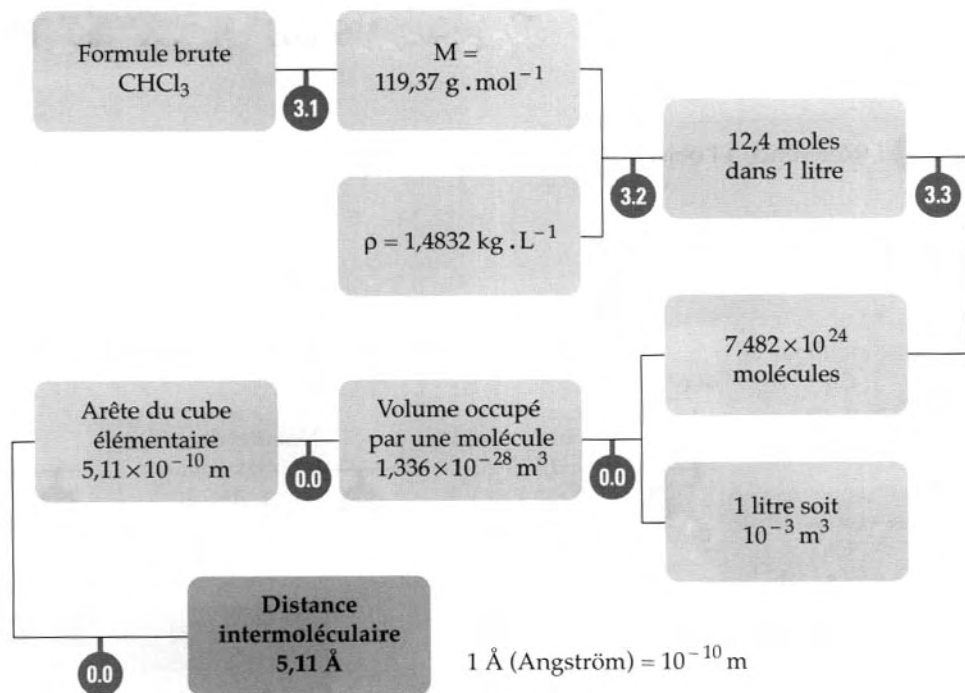
$$\text{Nombre de volumes élémentaires} = \frac{\text{volume molaire } (7,123 \cdot 10^{-3} \text{ L})}{\text{volume élémentaire } (4,697 \cdot 10^{-26} \text{ L})}$$

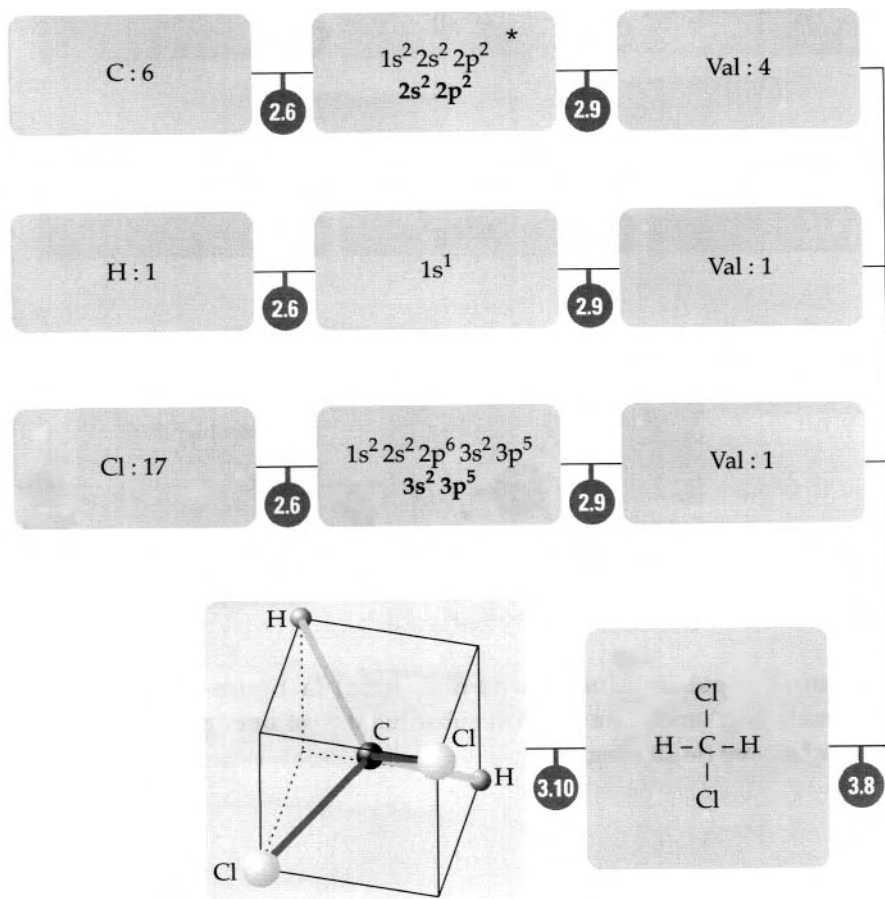
Chaque volume élémentaire (chaque cube) contient 4 atomes de cuivre.

Nombre d'AVOGADRO, N_A = 4 fois le nombre de volumes élémentaires.

* Savoir-faire ne relevant pas de la chimie.

PROBLÈME 2



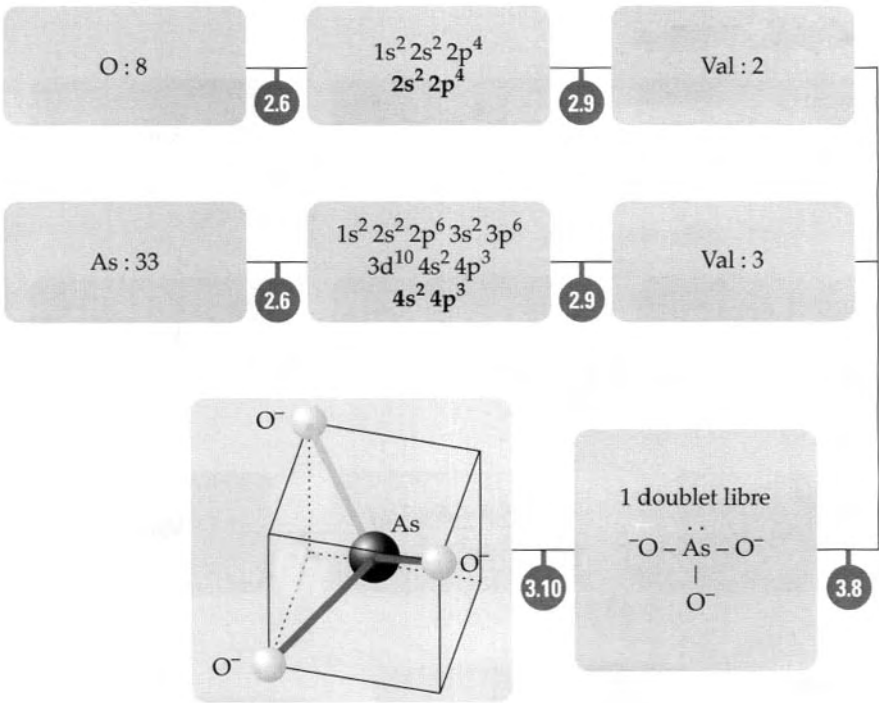
PROBLÈME 3**Dichlorométhane : CH_2Cl_2** 

En gras : couches de valence

La figure de répulsion est le tétraèdre (4 centres répulsifs) et la géométrie est tétraédrique puisqu'il y a quatre substituants.

* Dans le cas du carbone, on trouve l'état de valence excité $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$.

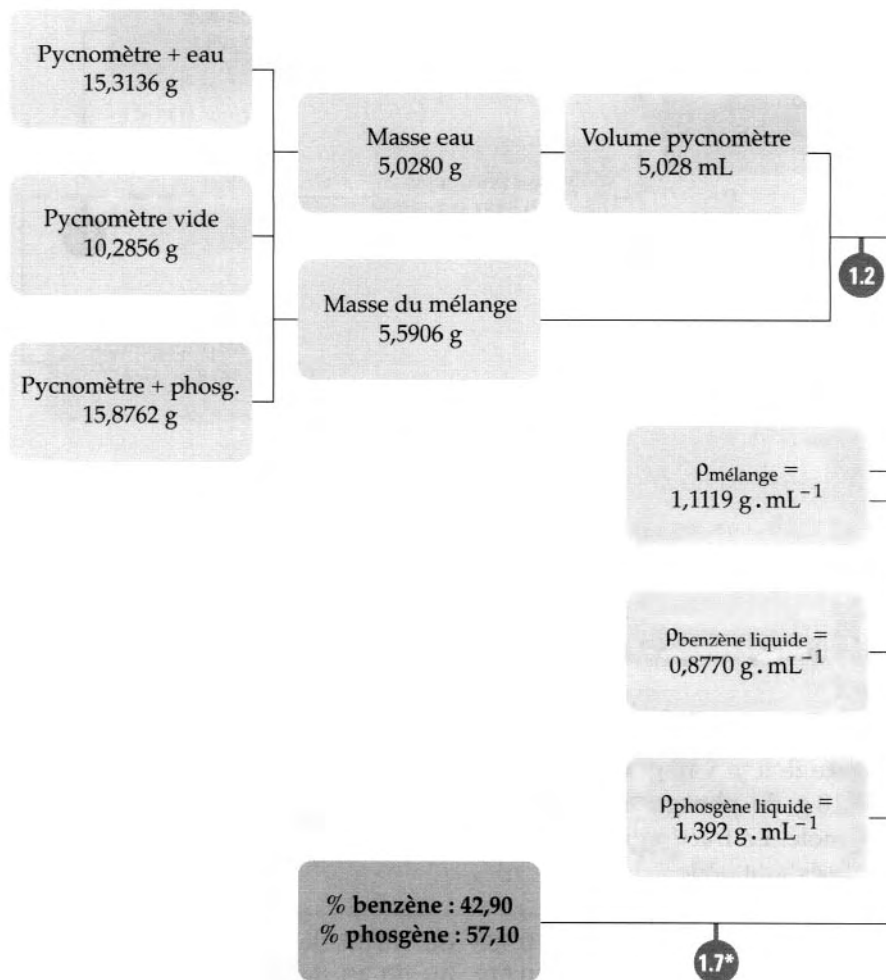
Ion arsénite : AsO_3^{3-}



Avec 4 centres répulsifs (dont un doublet libre) la figure de répulsion est le tétraèdre mais la géométrie, avec trois substituants, est une pyramide triangulaire dont les angles sont de 109 degrés.

PROBLÈME 4

1. Déterminer la composition du mélange en masses (on ne pourra déterminer la composition en moles que lorsqu'on aura déterminé la formule brute du phosgène).



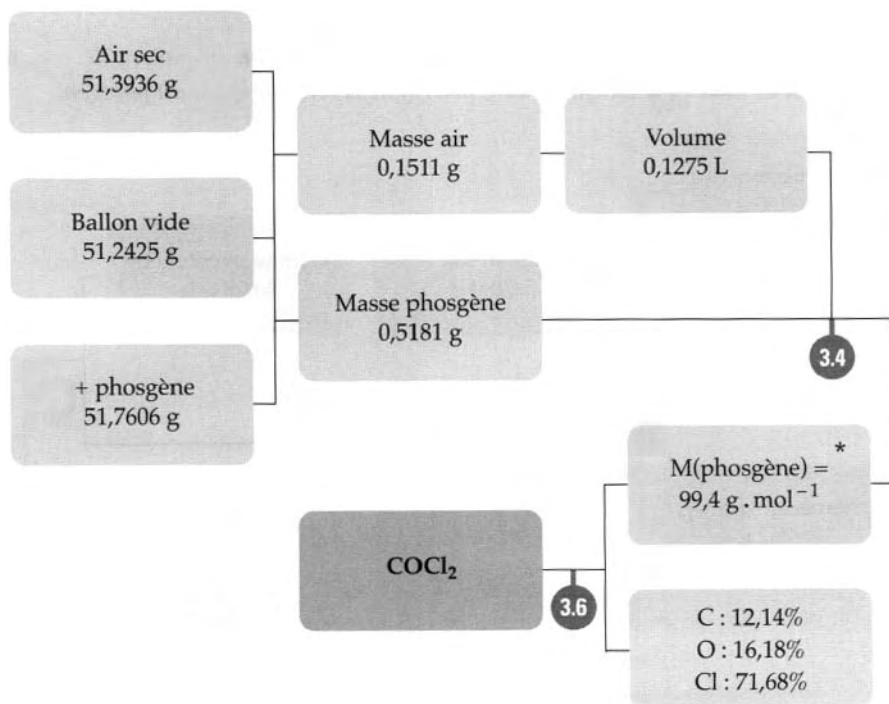
* Masse mélange : 100 g ; masse benzène : x g ; masse phosgène : 100 - x g.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{V_{bz} + V_{ph}} = \frac{100}{\frac{x}{0,8770} + \frac{100-x}{1,392}} = 1,1119$$

$$\rho = \frac{122,08}{1,392x + 0,8770(100-x)} = 1,1119$$

$$x = 42,90 = \% \text{ (benzène)} ; 100 - x = 57,10 = \% \text{ (phosgène)}$$

2. Déterminer la formule brute du phosgène.



3. Déterminer la composition en moles du mélange.

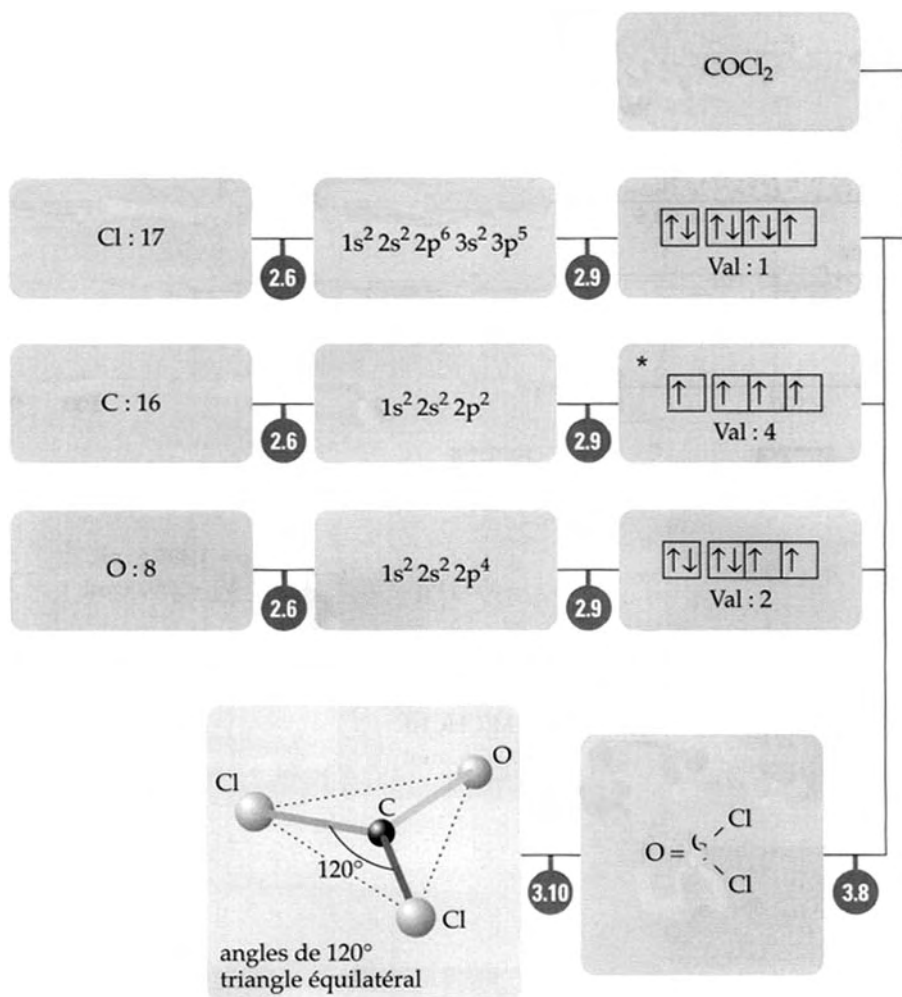
On part de 100 g de mélange. On connaît les masses moléculaires du benzène (78,11) et du phosgène (98,91). Or on vient de déterminer que dans 100 g de mélange il y a 42,90 g de benzène, c'est-à-dire 0,549 mole de benzène (obj. 3.3) et 57,10 g de phosgène, c'est-à-dire 0,577 mole de phosgène. Il y a en tout 1,126 mole. La fraction molaire x (voir § 4.3.1) et le pourcentage de chacun des composés sont donc :

$$\begin{aligned}
 x &= 0,549 / 1,126 = 0,488 \quad \text{ou} \quad 48,8\% \text{ de benzène} \\
 x &= 0,577 / 1,126 = 0,512 \quad \text{ou} \quad 51,2\% \text{ de phosgène}
 \end{aligned}$$

* Détail de calcul : $\rho_{\text{ph gaz}} = 4,06 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\begin{aligned}
 M_{\text{ph}} &= \rho \cdot V_M = 4,06 \times 24,47 \\
 &= 99,4
 \end{aligned}$$

4. Structure probable du phosgène :

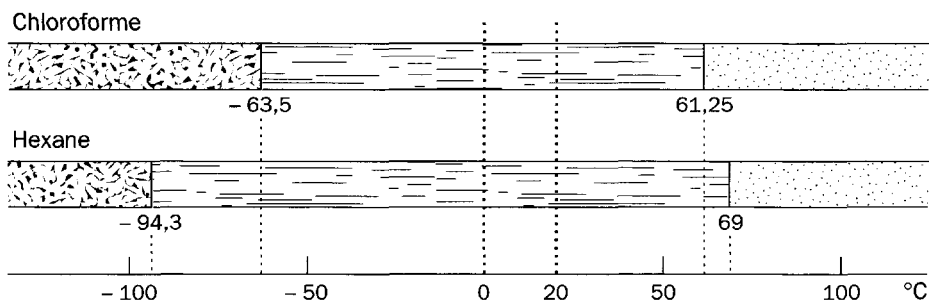


La masse molaire d'un gaz, mesurée par la méthode des densités, n'est qu'approchée ; cependant elle est suffisante pour déterminer la formule brute d'une substance. Mais cette formule brute étant connue, on recalcule de manière plus précise la masse molaire de la substance à partir des masses atomiques des éléments.

* Masse molaire du benzène : $6 \times 12,01 + 6 \times 1,008 = 78,11$
 Masse molaire du phosgène : $12,01 + 2 \times 35,45 + 16,00 = 98,91$

PROBLÈME 5

Le graphe suivant montre que les deux composés sont liquides à la température de 20°C (obj. 1.5). Il s'agit donc de travailler sur le mélange liquide.



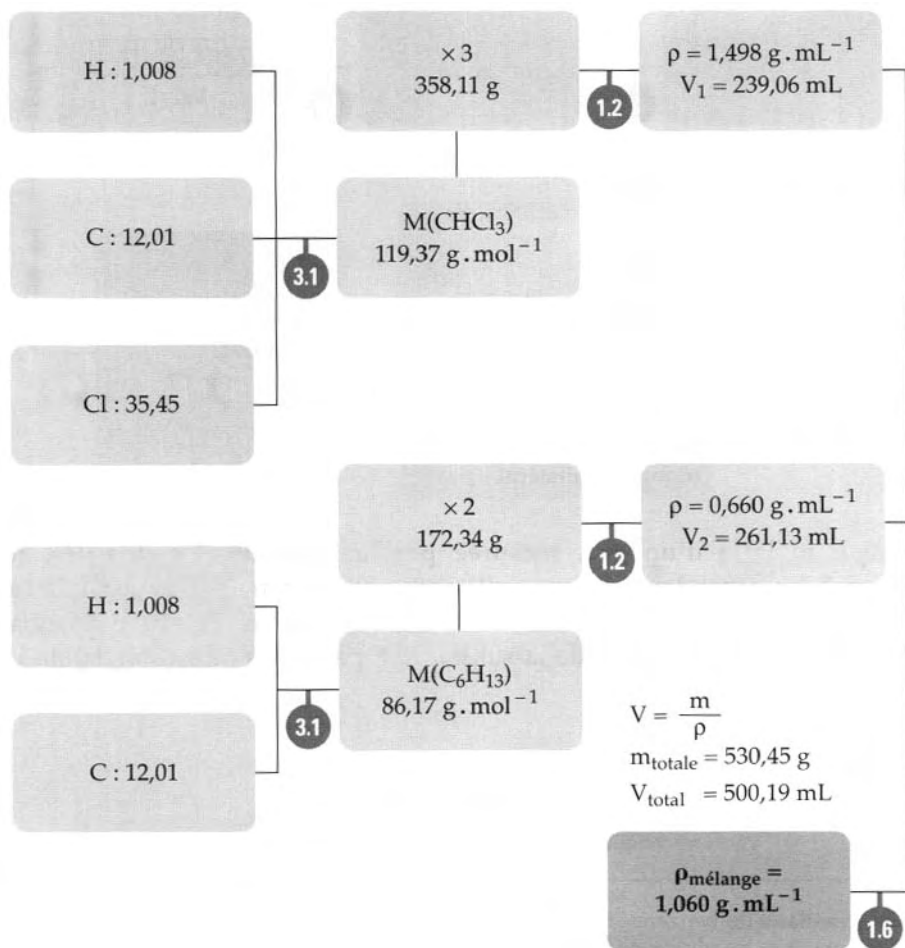
solide



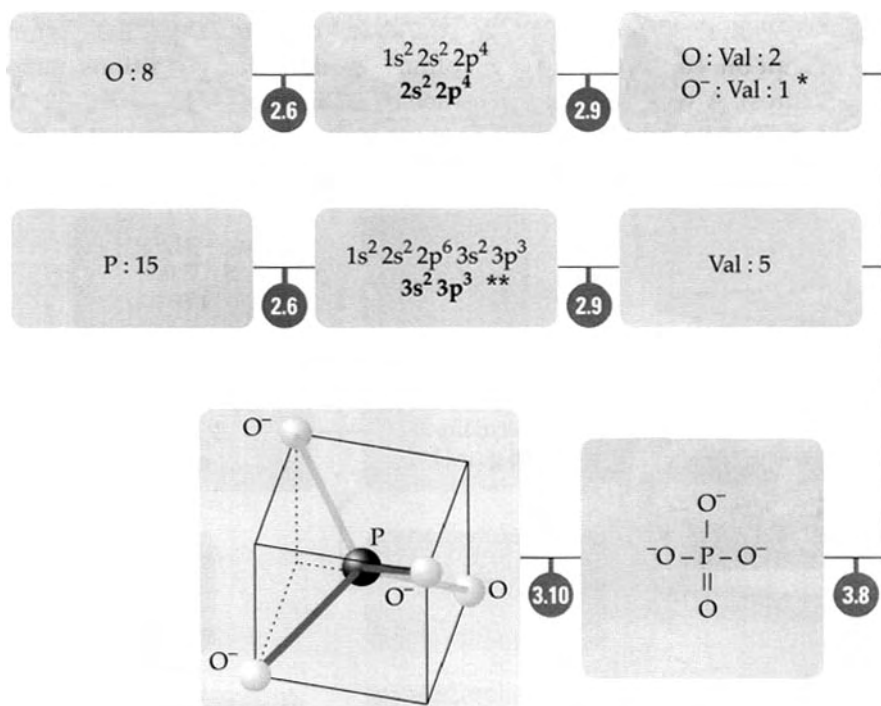
liquide



gaz



PROBLÈME 6



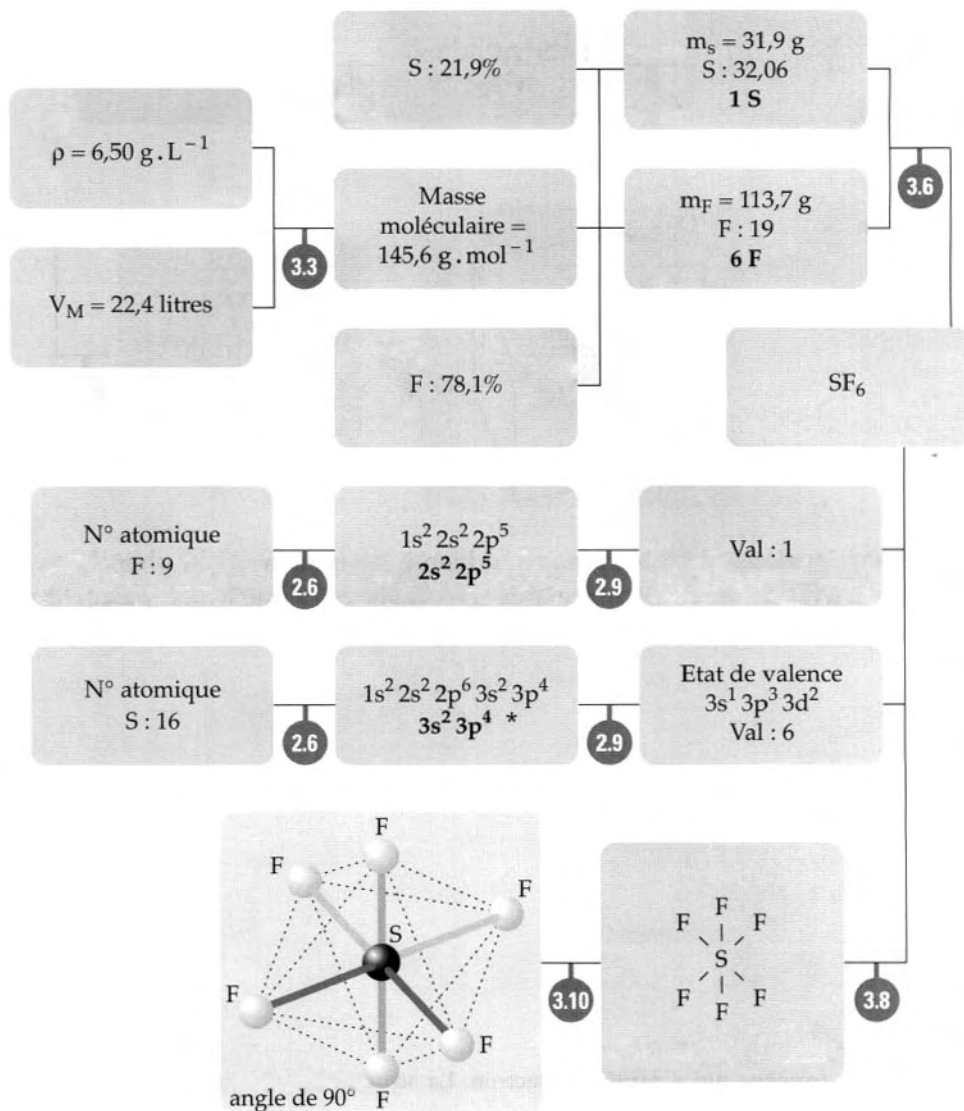
La formule développée plane correspond bien à une valence 5 du phosphore. La figure de répulsion est le tétraèdre et la géométrie est tétraédrique puisqu'il y a 4 substituants. Les angles de valence sont de 109 degrés.

* O⁻ est un oxygène qui a capté un électron. La structure de sa couche de valence est donc : $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ 1 électron célibataire : valence 1.

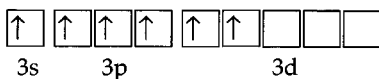
** Un de ces deux électrons 3s a migré au niveau 3d, donnant 5 électrons célibataires : $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \square \square \square \square$: valence 5.

PROBLÈME 7

La stratégie générale de ce problème est d'abord de déterminer la masse moléculaire puisqu'on connaît la masse volumique dans les conditions normales ($V_M = 22,4$ litres). A partir de la composition centésimale on peut alors déterminer facilement la formule brute. Ayant la formule brute et par conséquent la formule développée plane on pourra déterminer la géométrie possible de la molécule.



* S : 2 électrons passés en 3d



PROBLÈME 8

Trioxyde de soufre : SO₃

Cl : 17

2.6

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
 $3s^2 3p^5 *$

2.9

Etat de valence
 $3s^2 3p^3 3d^2$
Val : 5

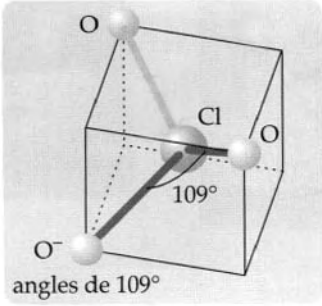
O : 8

2.6

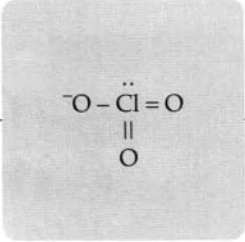
$1s^2 2s^2 2p^4$
 $2s^2 2p^4$

2.9

O : Val : 2
O⁻ : Val : 1



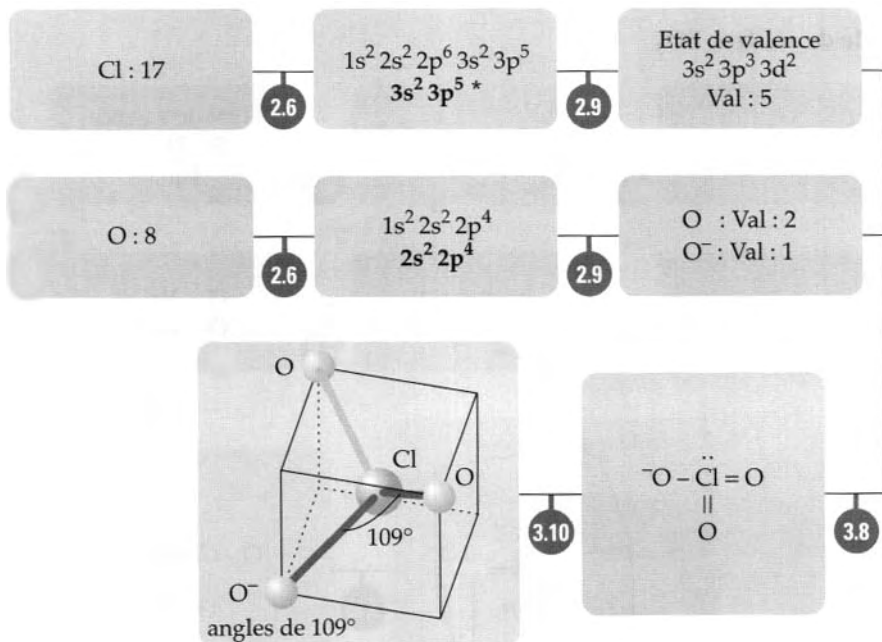
3.10



3.8

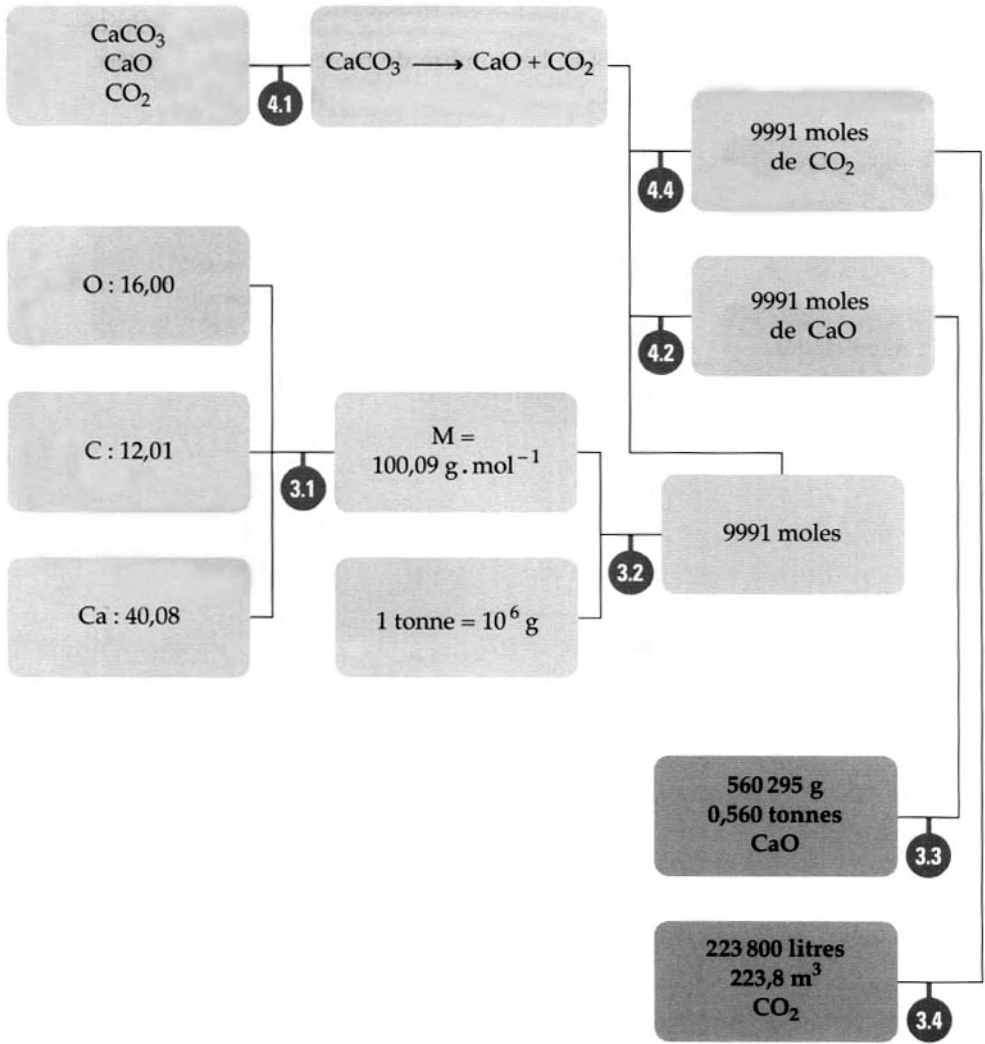
* *S :

↑	↑	↑	↑	↑	↑			
3s ¹			3p ³			3d ²		

Ion chlorate : ClO_3^- 

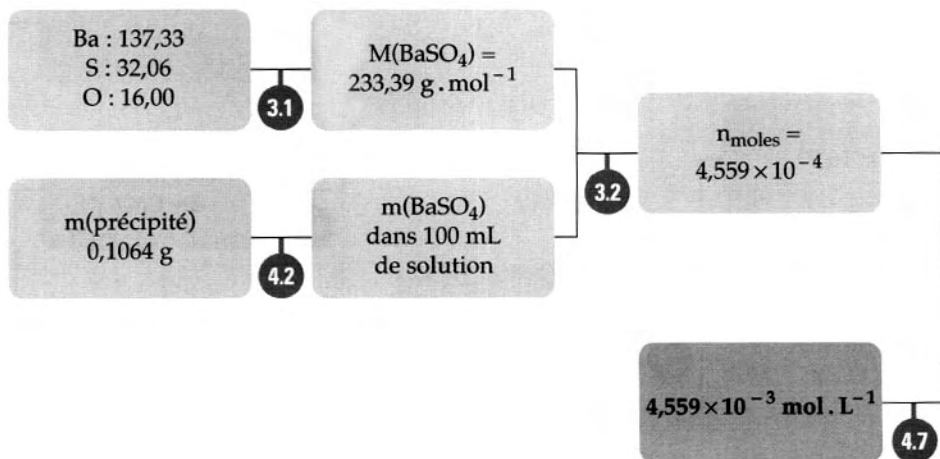
* *Cl: ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

PROBLÈME 9



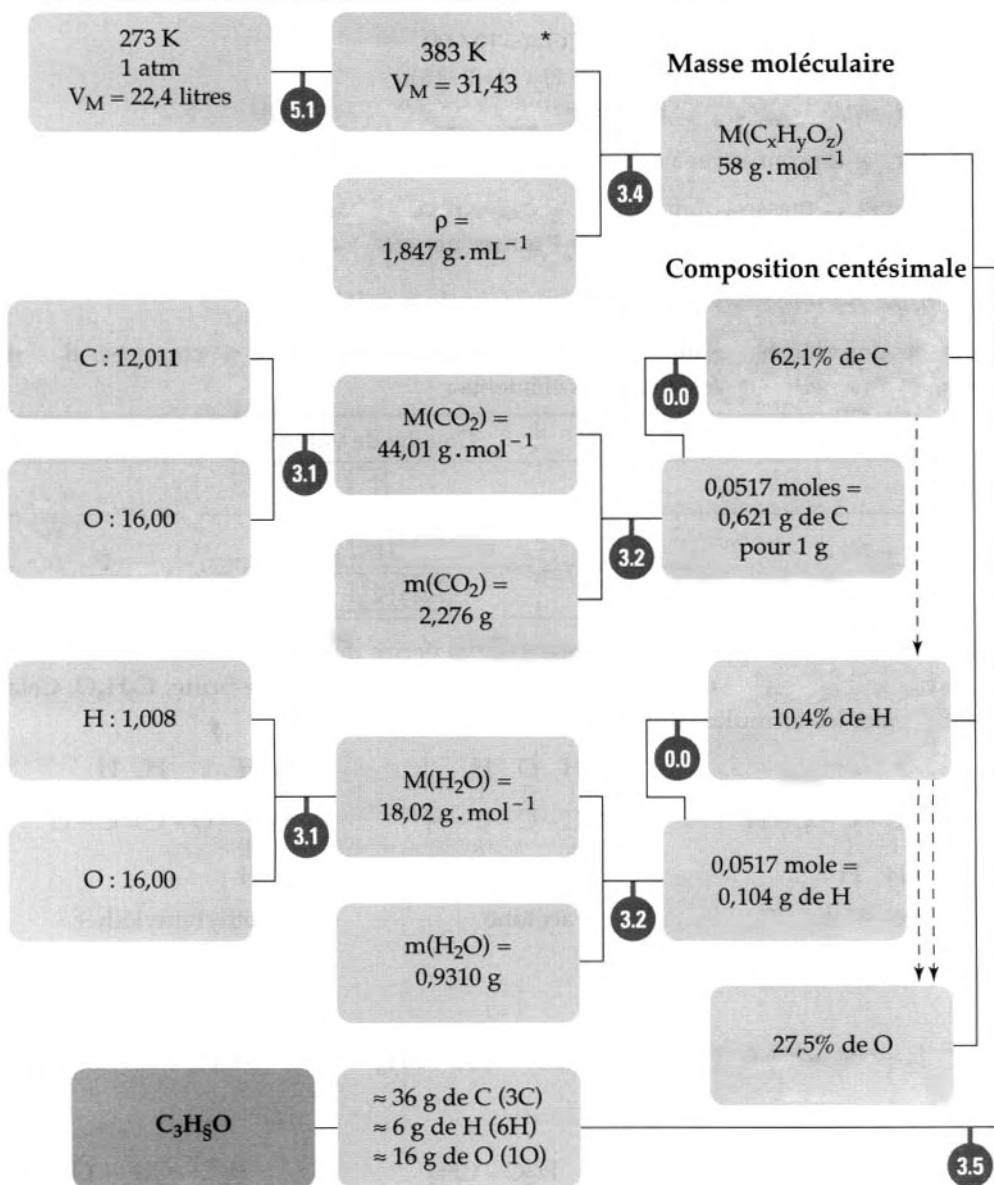
PROBLÈME 10

L'équation de réaction indique que tout le baryum présent est « précipité » sous forme de sulfate de baryum, BaSO_4 . Le nombre de moles de baryum présent dans le précipité est donc celui présent dans les 100 mL de solution.



PROBLÈME 11

Voir page suivante pour la justification de la démarche.

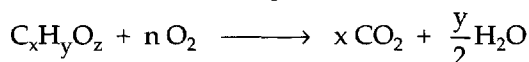


* Conditions normales 110°C

p	1	1	22,4	V_M	n	1	1	R	R	T	273	383
---	---	---	------	-------	---	---	---	---	---	---	-----	-----

$$V_M = 22,4 \times \frac{383}{273} = 31,43 \text{ litres}$$

L'équation de combustion de la substance peut s'écrire



A partir de l'analyse mettant en jeu les masses de dioxyde de carbone et d'eau, on obtient :

- ♦ la masse de carbone à partir de CO_2 ($\approx 12/44$),
- ♦ la masse d'hydrogène à partir de H_2O ($\approx 2/18$),
- ♦ la masse d'oxygène par différence des masses ($1 - m_C - m_H$).

Cela permet de connaître la composition centésimale.

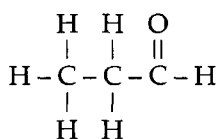
Par ailleurs, la masse volumique, ρ , permet de connaître la masse moléculaire de la substance. Il est plus pratique de commencer par cette détermination.

Formule développée plane – Isomérisation de position

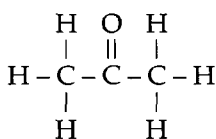
Afin de pouvoir écrire des formules développées planes de ce composé, il faut disposer de la valence des différents éléments :

	Formule électronique	Couche de valence	Valence
H	$1s^1$	$\boxed{\uparrow}$	1
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$	4
O	$2s^2 2s^2 2p^4$	$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$	2

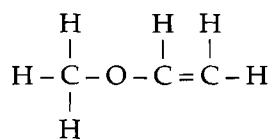
Les formules développées planes que l'on va écrire doivent satisfaire à ces règles de valence pour chacun des éléments et satisfaire à la formule brute, C_3H_6O . Cela peut donner les formules suivantes :



acétaldéhyde

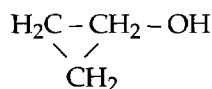
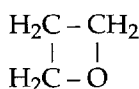
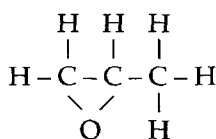
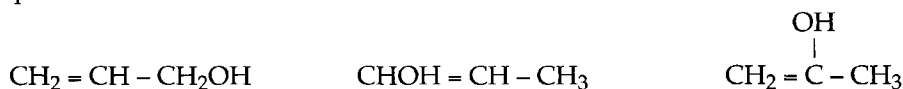


acétone



méthylvinyléther

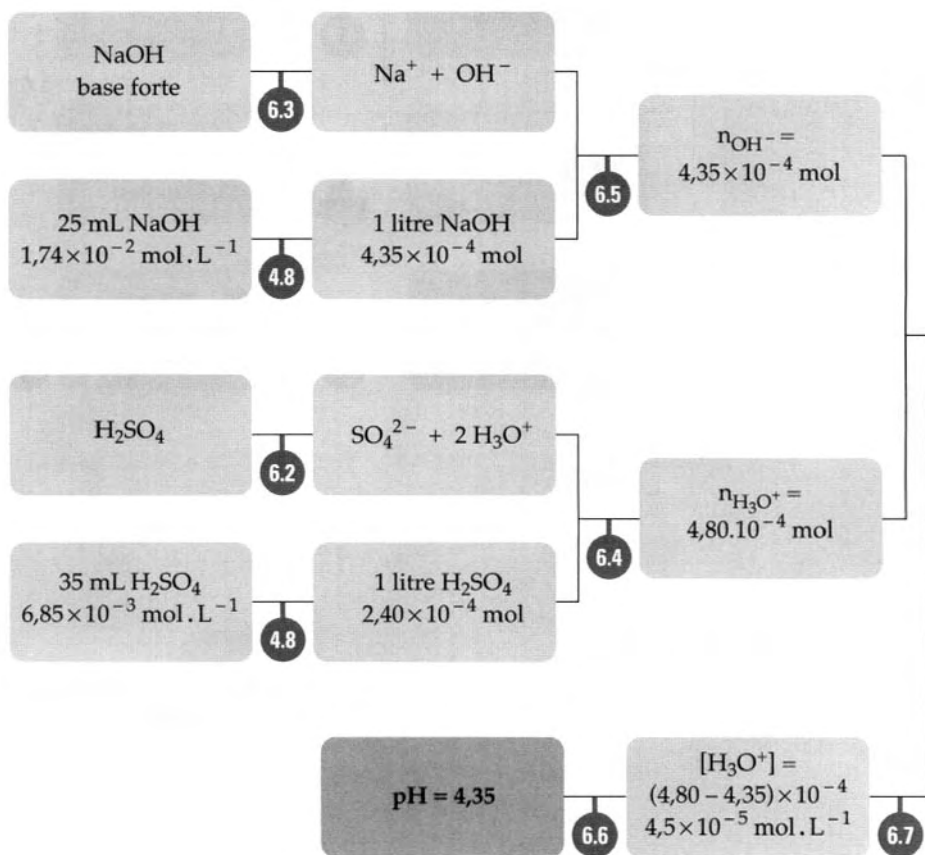
On pourrait aussi avoir :



Toutes ces formules, correspondant à la formule brute et respectant la valence des différents atomes sont appelées **isomères**. Ils peuvent avoir des propriétés tout à fait différentes les uns et les autres.

PROBLÈME 13

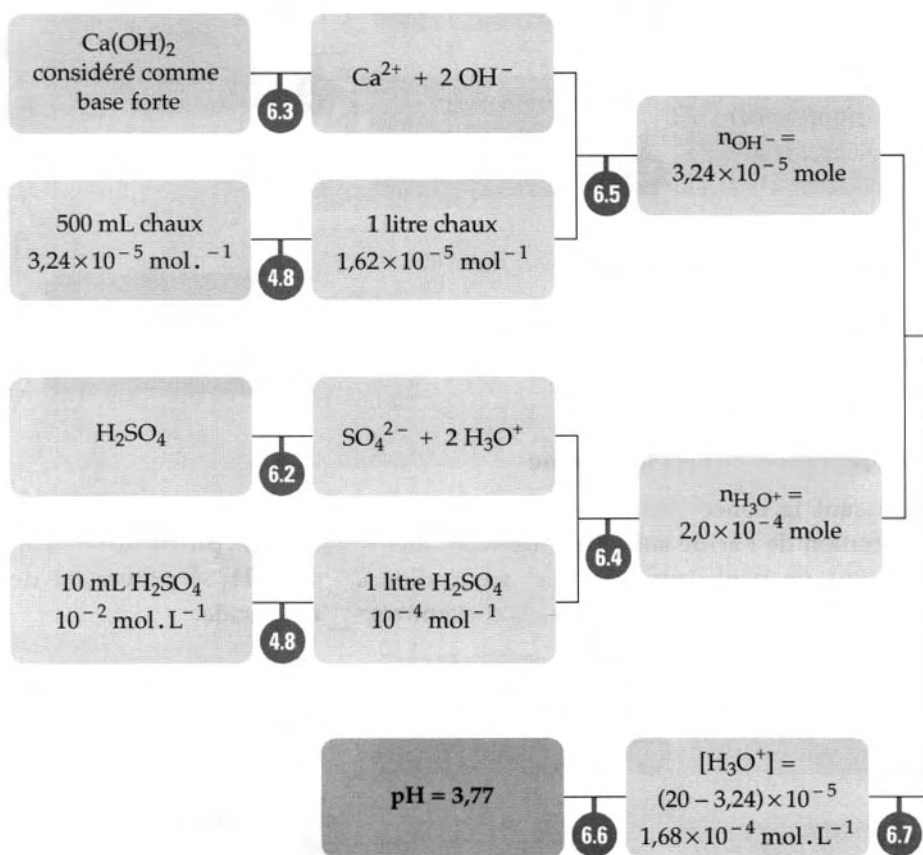
Il faut calculer le nombre de moles d'ions H_3O^+ et OH^- présents respectivement dans les volumes d'acide sulfurique (V_A) et de soude (V_B) mélangés, puis on recherche quel est l'ion présent en excès. On peut alors connaître le nombre de moles de l'espèce en excès (H_3O^+ ou OH^-). On pourra enfin calculer la concentration de cette espèce dans la solution. Si c'est H_3O^+ , on pourra calculer le pH. Si c'est OH^- , on calculera la concentration de H_3O^+ en utilisant le produit ionique de l'eau ($K_e = 10^{-14}$).



Dans la solution A (1 litre), il y a $n_{\text{H}_3\text{O}^+} - n_{\text{OH}^-} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ mole.

PROBLÈME 14

Il faut calculer le nombre de moles d'ions H_3O^+ et OH^- présents respectivement dans les volumes d'acide sulfurique (VA) et de la soude (VB) mélangés, puis on recherche quel est l'ion présent en excès. On peut alors connaître le nombre de moles de l'espèce en excès (H_3O^+ ou OH^-). On pourra enfin calculer la concentration de cette espèce dans la solution. Si c'est H_3O^+ , on pourra calculer le pH. Si c'est OH^- , on calculera la concentration de H_3O^+ en utilisant le produit ionique de l'eau ($K_e = 10^{-14}$).

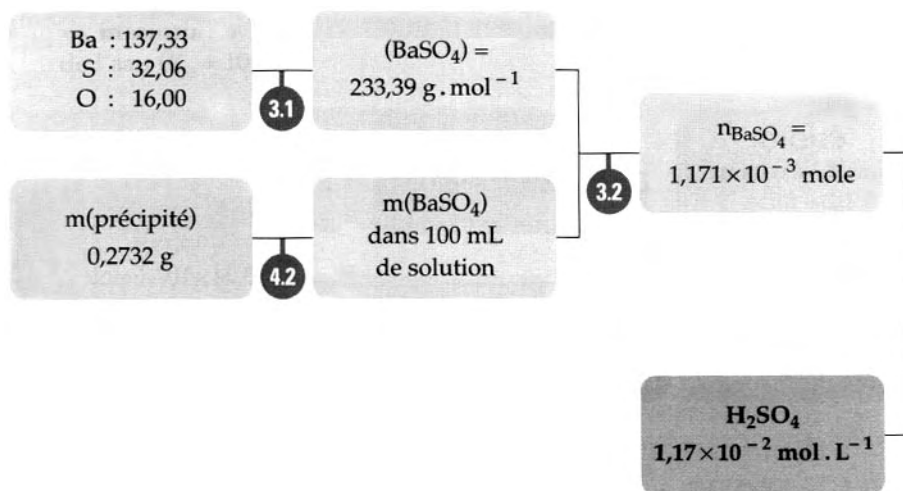


PROBLÈME 15

1 – CONCENTRATION DES DEUX ACIDES

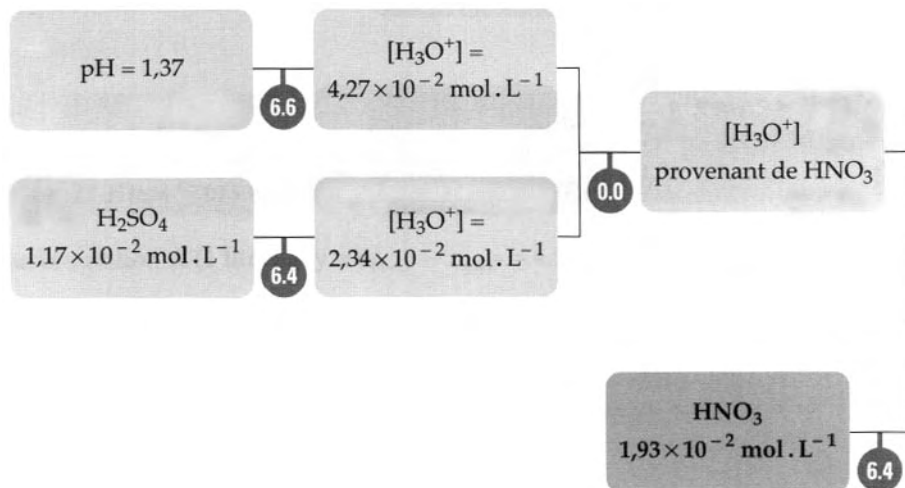
♦ Concentration de l'acide sulfurique

On la détermine à partir du précipité de sulfate de baryum.



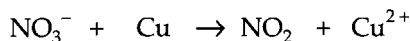
♦ Concentration de l'acide nitrique

Connaissant la concentration totale des ions H_3O^+ (à partir du pH) et de la concentration de l'acide sulfurique (donc celle des ions H_3O^+ provenant de l'acide sulfurique), on peut connaître la concentration des ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'acide nitrique, donc la concentration de cet acide.



2 – DÉTERMINATION DU CUIVRE ATTAQUÉ

Il faut d'abord disposer de l'équation de réaction dont les coefficients stœchiométriques sont correctement déterminés.



1 - Repérer les oxydations et les réductions

nombre d'oxydation

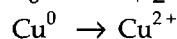
+ 5

0

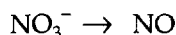
+ 2

+ 2

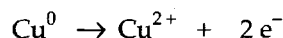
oxydation



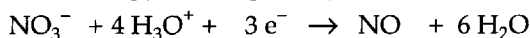
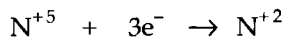
réduction



2 - Demi-réaction d'oxydation

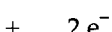
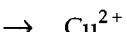


3 - Demi-réaction de réduction

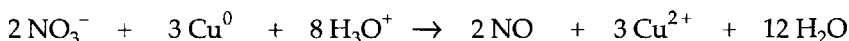
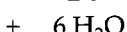
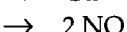
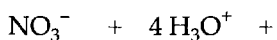


4 - Réaction d'oxydoréduction

3 fois



2 fois



Disposant de l'équation de réaction et des concentrations en acides nitrique et sulfurique de la solution, il faut maintenant savoir comment cette solution agit. On peut dire que l'acide nitrique apporte les ions nitrate, NO_3^- , qui sont l'agent oxydant. Mais l'oxydation du cuivre n'est possible qu'en milieu acide ($8\text{H}_3\text{O}^+$) pour 2 ions nitrate. Rappelons les concentrations :

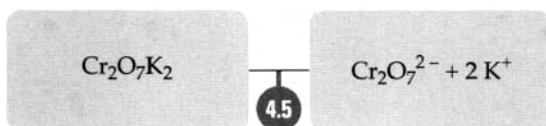
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 1,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

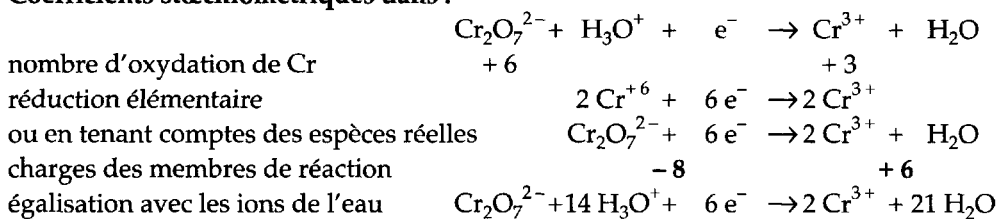
Le nombre de moles de NO_3^- et d'ions H_3O^+ dans 500 mL de solution sont respectivement $1,93 \cdot 10^{-2} \times 0,5 = 9,65 \cdot 10^{-3}$ et $4,27 \cdot 10^{-2} \times 0,5 = 21,4 \cdot 10^{-3}$ moles ; la stœchiométrie de la réaction (1 NO_3^- correspond à 4 H_3O^+) montre que les ions H_3O^+ sont en quantité insuffisante ($n_{\text{H}_3\text{O}^+}/n_{\text{NO}_3^-} = 2,21$). Ce sont eux qui limitent la réaction. Le nombre de moles de cuivre qu'un litre de cette solution est susceptible d'attaquer sera donc de $3/8 \times 4,27 \cdot 10^{-2} = 1,601 \cdot 10^{-2}$ mole (3 Cu correspondent à 8 H_3O^+). Pour 500 mL de solution, la masse de cuivre attaquée sera $1,601 \cdot 10^{-2} \times 0,5 \times 63,54 = 0,509$ g.

PROBLÈME 16

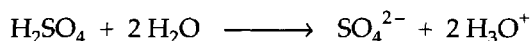
Dans un premier temps, on doit disposer de la demi-réaction de réduction du dichromate de potassium avec ses coefficients stœchiométriques corrects. Comme on est en solution, le sel est totalement dissocié (§ 4.2.2).



Coefficients stœchiométriques dans :



On constate qu'à une solution molaire de dichromate correspond une solution 14 fois molaire d'ions H_3O^+ . Donc, à une solution $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de dichromate correspond une solution $0,025 \times 14 = 0,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions H_3O^+ . L'acide sulfurique se dissocie selon (en supposant que les deux acidités soient fortes) :



La concentration minimum d'acide sulfurique dans la solution doit donc être :

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,35 / 2 = 0,175 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Préparation de la solution : elle doit être $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en dichromate
 $0,175 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide sulfurique

Posons :

$V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$ = volume à prendre de la solution-mère $0,250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en dichromate

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = volume à prendre de la solution-mère $1,250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide

$$V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 1 \times \frac{0,025}{0,250}$$

$$= 0,1 \text{ litre} = 100 \text{ mL}$$

$\xrightarrow{4.8}$

$$1 \text{ litre}$$

$$0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \times \frac{0,175}{1,250}$$

$$= 0,14 \text{ litre} = 140 \text{ mL}$$

$\xrightarrow{4.8}$

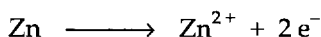
$$1 \text{ litre}$$

$$0,175 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

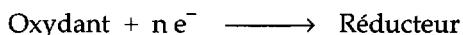
Pour préparer la solution on prend 100 mL de solution de dichromate, 140 mL de solution d'acide et on ajoute de l'eau pour arriver à 1 litre.

PROBLÈME 17

Compte tenu de la polarisation des électrodes, on peut dire que l'électrode de zinc, de polarité négative, reçoit des électrons. Il s'y produit donc une oxydation. Comme on s'aperçoit qu'au cours du temps la concentration des ions Zn^{2+} augmente. Cela veut dire que du zinc métallique se transforme en ions Zn^{2+} , d'où la demi-réaction d'oxydation :



Dans l'autre compartiment, il doit y avoir une réduction. En effet :



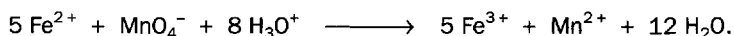
En effet, la polarisation positive de l'électrode ne peut s'expliquer que par la consommation d'électrons par la solution. Or le platine est inattaqué. La seule possibilité est la réduction des ions ferriques Fe^{3+} , puisqu'on a supposé que l'eau ne participait pas à une réaction d'oxydoréduction :



La réaction globale d'oxydoréduction dont la pile est le siège ne doit pas faire apparaître d'électrons libres lorsqu'on combine la réaction de réduction et la réaction d'oxydation. C'est :



Remarque - Cette réaction est utilisée fréquemment en chimie analytique dans ce qu'on appelle la « colonne de JONES ». On fait passer dans une burette remplie de copeaux de zinc une solution de sel de fer (supposée contenir du fer ferrique) en goutte à goutte. Le fer ferrique est réduit par le zinc en fer ferreux. Cela permet de doser le fer dans des solutions, le fer ferreux étant ensuite dosé par une solution acide de permanganate de potassium, KMnO_4 :



Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Annexe 1

LA TEMPÉRATURE ET LA CHALEUR

Température et chaleur font partie des facteurs importants de notre vie quotidienne. Savoir ce qu'elles signifient est autre chose. Pourtant quelques expériences simples peuvent aider à préciser ce que signifient ces termes et nous faire définir une grandeur moins utilisée mais d'une grande importance, la **capacité calorifique**.

1 - LA TEMPÉRATURE

Prenons deux récipients identiques dans lesquels nous plaçons **la même quantité** d'un même liquide, 100 g d'eau par exemple. Nous portons l'un des deux récipients (A) sur un réchaud et laissons l'autre (B) sur la table. Au bout d'un certain temps, nous reprenons les deux récipients A et B. Nous disons que le premier est plus chaud que le second. Si nous avons mis dans le réfrigérateur un troisième récipient (C), identique au deux premiers, rempli de la même quantité d'eau, nous disons alors que le récipient laissé sur la table est plus chaud que ce dernier.

Nos impressions nous permettent de classer ces trois récipients dans l'ordre décroissant de leur **température** :

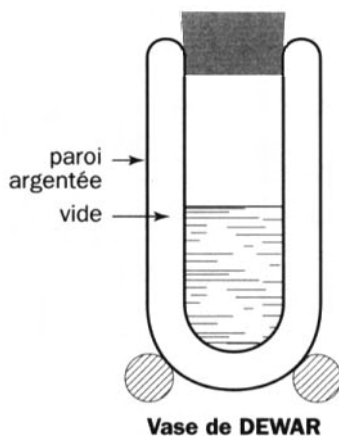
A plus chaud que B, lui-même plus chaud que C.

L'utilisation d'un **thermomètre** aurait donné le même classement mais cette fois chiffré et non plus subjectif. Par exemple :

A à 60°C, plus chaud que B à 20°C, lui-même plus chaud que C à 10°C.

2 - LA CHALEUR

Mais allons plus loin dans notre expérience. Mélangions maintenant l'eau des récipients A (100 g à 60°) et B (100 g à 10°), qui sont cette fois des récipients isolés évitant ainsi les échanges de température entre l'intérieur et l'extérieur ; nous pouvons par exemple utiliser des vases de DEWAR, éléments essentiels de nos thermos. Laissons la température se stabiliser et mesurons alors la température des 200 g de mélange : nous trouvons une température très proche de 40°C. La même opération, faite avec les



réipients B et C, aurait conduit 200 g d'eau à une température très proche de 15°C. Alors que les masses d'eau se sont ajoutées (on a 200 g de mélange), ce n'est pas le cas de la température. En effet, la température du premier mélange n'est pas de 80°C et celle du second n'est pas de 30°C.

Les températures des deux réipients ne s'ajoutent pas !

On peut aller plus loin que ces dernières opérations. Dans le cas du mélange des réipients A et B, les 100 g d'eau qui étaient en A ont vu leur température baisser de 60 à 40° alors que les 100 g d'eau du réipient B ont vu leur température augmenter de 20 à 40°. Quelque chose est passé du réipient A au réipient B, ce qui a diminué la température de A et augmenté la température de B. Ce quelque chose est la **chaleur**.

La chaleur est une forme de l'énergie, comme le travail. Lorsque nous nous frottons les mains pour nous les réchauffer, nous transformons un travail musculaire en chaleur. Les moteurs « thermiques », qu'ils soient à combustion (diesel) ou à explosion (essence), permettent à l'inverse de transformer de la chaleur en travail mécanique.

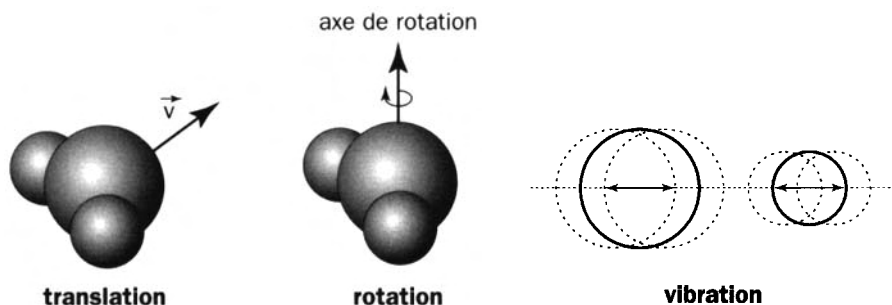
3 - NOTION DE « CAPACITÉ CALORIFIQUE »

Une nouvelle expérience peut nous aider à aller un peu plus loin dans notre compréhension du comportement de la température et de la chaleur. Dans le réipient A (à 60°) il y a 100 g d'eau. Dans le réipient B (à 20°), au lieu de l'eau, nous mettons 100 g d'éthanol (alcool éthylique) et nous mélangeons le contenu des deux réipients. La température du mélange est approximativement de 45°. Autrement dit, tandis que les 100 g d'eau ne perdent qu'environ 15°, passant de 60 à 45°, les 100 g d'éthanol ont gagné 25°, passant de 20 à 45°. La quantité de chaleur perdue par l'eau a pourtant été récupérée par les 100 g d'éthanol ; cela veut dire que cette même quantité de chaleur Q , transférée de A à B, a entraîné une modification de température plus importante des 100 g d'éthanol que des 100 g d'eau. Autrement dit, pour modifier d'un degré la température de l'éthanol, il faut moins de chaleur ($Q/25$) que pour modifier d'un degré la température de l'eau ($Q/15$). On dit que la **capacité calorifique** de l'eau est supérieure à celle de l'éthanol. Cette chaleur, rapportée à l'unité de masse d'une substance, est ce que l'on appelle « **chaleur spécifique** ».

4 - UNE APPROCHE MICROPHYSIQUE DE CES NOTIONS

Chaleur et température sont des notions qu'il est difficile d'approcher si on ne se reporte pas à l'aspect microphysique, c'est-à-dire aux molécules elles-mêmes. A une température donnée, les molécules sont animées de mouvements d'une triple nature (voir figure) :

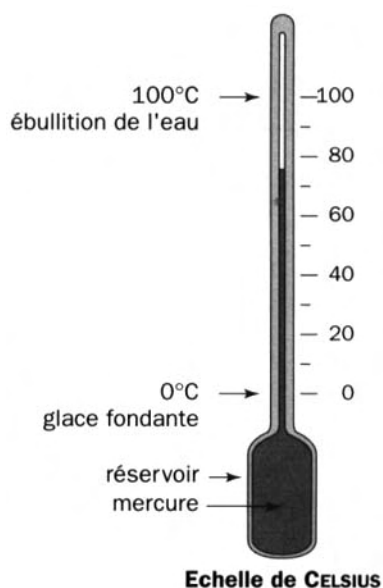
- ♦ **translation**, c'est-à-dire que l'ensemble de la molécule se déplace avec une certaine vitesse. Comme tout corps en mouvement, elle possède donc une énergie cinétique, mv^2 ,
- ♦ **rotation**, c'est-à-dire que la molécule, indépendamment de son mouvement de translation, tourne sur elle-même à la manière d'une toupie,
- ♦ **vibration**, c'est-à-dire que les atomes de la molécule, tout en conservant une position moyenne fixe et demeurant sur l'axe qui les relie à un autre atome, se déplacent en permanence de part et d'autre de cette position fixe.



La chaleur est la somme de ces formes d'énergie liées à l'agitation des molécules. La température apparaît alors comme un indicateur de cette agitation. Quand l'agitation moléculaire est nulle, on comprend que la température atteint sa limite inférieure. C'est cette température, égale à $-273,15^\circ\text{C}$ ou 0 K (kelvin), qui est l'origine des températures absolues. La capacité calorifique d'une substance traduit la plus ou moins grande quantité d'énergie dont a besoin cette espèce pour augmenter son agitation moléculaire. On a vu que pour l'eau elle est sensiblement égale au double de celle de l'éthanol.

5 - LA MESURE DES TEMPÉRATURES

On utilise des thermomètres, c'est-à-dire des dispositifs dont une propriété varie en fonction de la température du milieu dans lequel ils sont placés. Celui dont nous avons l'usage le plus familier est le thermomètre à mercure basé sur la dilatation de ce métal liquide que l'on observe dans un tube capillaire de section constante. D'autres, équipant nos voitures ou nos appareils ménagers, sont des thermocouples dont le principe est basé sur l'apparition d'une différence de potentiel au niveau de la soudure de deux fils de métaux différents.



Il est nécessaire, pour donner une valeur de la température, de définir une **échelle de température**. Celle que nous utilisons est celle de CELSIUS, notée « °C ». Le zéro est défini par le point de fusion de la glace (voir figure 1.2 du chapitre 1). Le point 100 correspond à l'ébullition de l'eau sous la pression normale de 1 atmosphère ($1,01325 \cdot 10^5$ Pa). L'échelle est divisée en 100 parties égales de 1°C). L'autre échelle utilisée est celle de KELVIN, notée « K » (voir note 2 du chapitre 1) ; c'est l'échelle thermodynamique dont l'origine est le « zéro absolu » (0 K correspondant à $-273,15^\circ\text{C}$) dont il a été question au paragraphe précédent.

6 - CONCLUSION

Trois concepts sont donc à retenir :

- ◆ la température caractérise, avec d'autres grandeurs comme le volume, la masse..., l'état d'une substance. On peut la mesurer avec des thermomètres,
- ◆ la chaleur est une forme d'énergie,
- ◆ la capacité calorifique d'une substance est une propriété qui traduit l'aptitude d'une substance à stocker de la chaleur.

Annexe 2

LES RÉACTIONS ÉQUILIBRÉES

La réaction chimique est, d'une manière générale, soumise à un **équilibre**. Cela signifie que, lorsque nous écrivons l'équation de réaction



les deux réactions



et



se produisent en même temps.

Quelques principes de base aideront à mieux comprendre ce qui se passe et à le chiffrer (voir chapitre 4, § 1.1).

- ♦ La matière se conserve : dans le cas de la réaction chimique, cela signifie que l'on a une population constante d'atomes ayant toujours la même composition globale.
- ♦ Les transformations se font toujours selon la stœchiométrie indiquée par l'équation de réaction.
- ♦ Le nombre de réactions s'effectuant par unité de temps dans un sens donné est proportionnel au nombre de molécules de réactants en présence.

1 - UN EXEMPLE DE CALCUL

QUI PEUT AIDER DANS LA COMPRÉHENSION

Un calcul traitant de l'échange de populations d'objets peut aider à mieux comprendre l'équilibre. Considérons deux compartiments renfermant, le compartiment A, 100 000 objets, le compartiment B, 300 000. Par unité de temps, par seconde par exemple, 5% des objets présents en A passent dans le compartiment B et 12% de ceux présents dans le compartiment B passent dans le compartiment A. Le nombre total d'objets reste constant, soit 400 000. On suit la variation des populations dans chacun des compartiments en fonction du temps. Si, à un instant donné « t », n_A est le nombre d'objets dans le compartiment A et n_B celui des objets présents dans le compartiment B, le bilan, une seconde après, est :

- ♦ dans le compartiment A : nombre présent à l'instant « t »
+ nombre d'objets quittant B
- nombre d'objets quittant A

$$\text{ou :} \quad N_A (\text{à } t + 1) = n_A + 0,12 n_B - 0,05 n_A \quad (4)$$

- ♦ dans le compartiment B : nombre présent à l'instant « t »
 + nombre d'objets quittant A
 - nombre d'objets quittant B

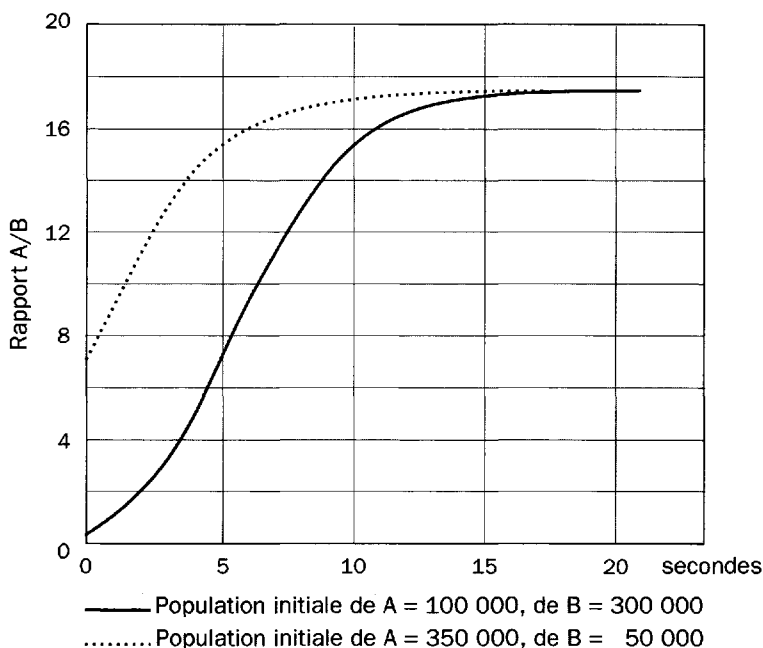
ou :
$$N_B (\text{à } t + 1) = n_B + 0,05 n_A - 0,12 n_B \quad (5)$$

Ces deux formules permettent de suivre l'évolution au cours du temps des populations dans les deux compartiments. On obtient ainsi les tableaux de la page suivante, illustrés par les graphes correspondants.

On peut faire les observations suivantes :

- 1 - dans les deux cas, on arrive à une limite,
- 2 - cette limite est la même pour deux répartitions différentes de population,
- 3 - le rapport des populations, à l'équilibre, est le même et égal à

$$N_A / N_B = (\% \text{ de B}) / (\% \text{ de A}) \quad (6)$$



Cette relation (6) peut être déterminée par le calcul. En effet, pour qu'il y ait équilibre, les vitesses de transferts doivent être les mêmes dans les deux sens (il doit passer par unité de temps autant d'objets de A vers B que d'objets de B vers A), c'est-à-dire que :

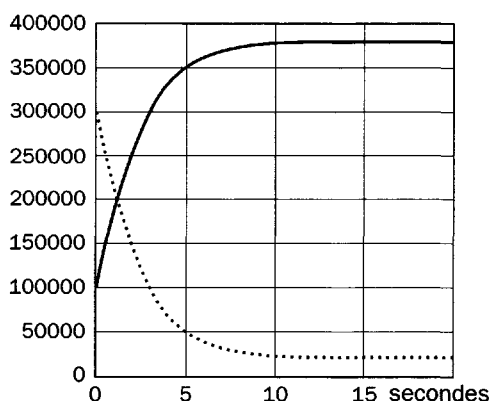
$$(\% \text{ de A}) N_A = (\% \text{ de B}) N_B \quad (7)$$

ce qui est bien l'équivalent de la relation (6).

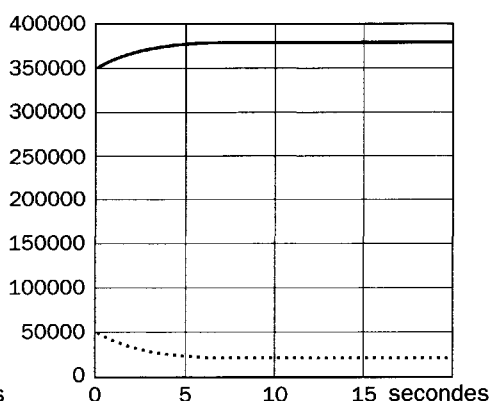
Echanges de population entre 2 compartiments avec la loi d'échange :
chaque seconde 2% de A va en B et 35% de B va en A.

La population globale est constante et égale à 400 000 objets.

	% A → B	% B → A			% A → B	% B → A	
	0,02	0,35	17,50		0,02	0,35	17,50
s	popul. de A	popul. de B	A/B	s	popul. de A	popul. de B	A/B
0	100 000	300 000	0,33	0	350 000	50 000	7,00
1	203 000	197 000	1,03	1	360 500	39 500	9,13
2	267 890	132 110	2,03	2	367 115	32 885	11,16
3	308 771	91 229	3,38	3	371 282	28 718	12,93
4	334 526	65 474	5,11	4	373 908	26 092	14,33
5	350 751	49 249	7,12	5	375 562	24 438	15,37
6	360 973	39 027	9,25	6	376 604	23 396	16,10
7	367 413	32 587	11,27	7	377 261	22 739	16,59
8	371 470	28 530	13,02	8	377 674	22 326	16,92
9	374 026	25 974	14,40	9	377 935	22 065	17,13
10	375 637	24 363	15,42	10	378 099	21 901	17,26
11	376 651	23 349	16,13	11	378 202	21 798	17,35
12	377 290	22 710	16,61	12	378 267	21 733	17,41
13	377 693	22 307	16,93	13	378 308	21 692	17,44
14	377 946	22 054	17,14	14	378 334	21 666	17,46
15	378 106	21 894	17,27	15	378 351	21 649	17,48
16	378 207	21 793	17,35	16	378 361	21 639	17,49
17	378 270	21 730	17,41	17	378 367	21 633	17,49
18	378 310	21 690	17,44	18	378 371	21 629	17,49
19	378 336	21 664	17,46	19	378 374	21 626	17,50
20	378 351	21 649	17,48	20	378 376	21 624	17,50
21	378 361	21 639	17,49	21	378 377	21 623	17,50
22	378 368	21 632	17,49	22	378 377	21 623	17,50
23	378 372	21 628	17,49	23	378 378	21 622	17,50
24	378 374	21 626	17,50	24	378 378	21 622	17,50
25	378 376	21 624	17,50	25	378 378	21 622	17,50
26	378 377	21 623	17,50	26	378 378	21 622	17,50
27	378 377	21 623	17,50	27	378 378	21 622	17,50
28	378 378	21 622	17,50	28	378 378	21 622	17,50
29	378 378	21 622	17,50	29	378 378	21 622	17,50
30	378 378	21 622	17,50	30	378 378	21 622	17,50



— Population de A

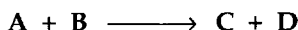


..... Population de B

2 - L'ÉQUILIBRE DE RÉACTION

Dans l'introduction de cette annexe, il a été dit que le nombre de réactions s'effectuant par unité de temps dans un sens donné est proportionnel au nombre de molécules de réactants en présence. Par ailleurs, dans l'exemple chiffré, les pourcentages étaient indiqués par unité de temps, la seconde. Il s'agit donc d'une vitesse de transfert d'un compartiment dans l'autre.

De la même manière, la réaction chimique peut être considérée comme le résultat global de deux transferts que traduisent la réaction directe (2)



et la réaction inverse (3) $C + D \longrightarrow A + B$

Chacune de ces réactions se fait avec une certaine vitesse, v_+ (pour la réaction directe) et v_- (pour la réaction inverse). Compte tenu de ce qui vient d'être dit plus haut, ces vitesses sont proportionnelles au nombre de molécules susceptibles de réagir, si bien que l'on peut écrire :

$$\text{pour la réaction directe :} \quad v_+ = k_+ \cdot A \cdot B \quad (8)$$

$$\text{pour la réaction inverse :} \quad v_- = k_- \cdot C \cdot D \quad (9)$$

v_+ et v_- sont les **vitesses de réaction**.

k_+ et k_- sont des constantes de proportionnalité qui sont l'équivalent des pourcentages de transfert dans l'exemple de calcul donné sur les transferts de population. On les appelle **constantes de vitesse**.

Il y a équilibre lorsque les deux vitesses sont égales c'est-à-dire lorsque :

$$k_+ \cdot A \cdot B = k_- \cdot C \cdot D \quad (10)$$

Il est ainsi possible de définir une constante d'équilibre :

$$K = k_+/k_- = (C \cdot D)/(A \cdot B) \quad (11)$$

3 - EXEMPLES D'ÉQUILIBRES

3.1 - L'EAU - CONCEPT D'ACTIVITÉ

On a vu au chapitre 5 que l'eau se dissocie selon l'équation de réaction :



Or, la relation donnée au chapitre 5, § 2.3.2, concernant le produit ionique de l'eau, semble ne pas respecter l'expression générale de la constante d'équilibre (11). C'est ici qu'intervient le concept d'**activité**. Lorsque nous parlons d'activité d'une personne ou d'un groupe de personnes, on ne peut se contenter d'un modèle standard dans lequel il suffirait de raisonner arithmétiquement. On doit tenir compte d'un certain nombre d'éléments dépendant à la fois de cette personne ou

de ce groupe de personnes et de leur environnement. De même, les espèces chimiques n'agissent pas uniquement par leur nombre ou leur concentration. Les chimistes ont été amenés à introduire le **concept d'activité** (notée « a ») qui tient compte en particulier des conditions dans lesquelles elles agissent. De la même façon que, si l'on voulait chiffrer l'activité d'un individu ou d'un groupe d'individus, on serait obligé de définir une valeur moyenne que l'on prendrait comme unité de référence dans des conditions déterminées d'état de cette personne ou de ce groupe, les chimistes ont choisi des **états de référence** pour lesquels l'activité est unité. C'est le cas d'un solvant pur, d'un solide pur dans un état cristallisé bien défini, d'un gaz, considéré comme parfait (voir chapitre 5, § 2.3.2) dans les conditions normales (0°C, $1,01325 \cdot 10^5$ Pa).

Dans le cas de l'eau, l'expression rigoureuse de la constante d'équilibre devrait donc être :

$$K_e = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (13)$$

Compte tenu de la quantité très faible d'ions H_3O^+ et d'ions OH^- , on peut considérer l'eau comme pure et donc son activité égale à l'unité. C'est ainsi que l'on peut écrire $K_e = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$,

très peu différent de
$$K_e = |\text{H}_3\text{O}^+| |\text{OH}^-| \quad (14)$$

3.2 - LES COUPLES ACIDE-BASE

Au paragraphe 6.2.1, on a introduit la constante d'équilibre des couples acide-base :

$$K_a = \frac{|A^-| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{HA}|} \quad (15)$$

Compte tenu de l'équation de réaction



on devrait écrire

$$K_e = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{HA}}} \quad (17)$$

Mais avec ce qui a été dit au paragraphe précédent sur l'activité (activité du solvant qui, dans le cas de solutions diluées, peut être considéré comme pur, activité des autres espèces confondues avec leurs concentrations), on retrouve bien la relation (14).

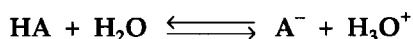
Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

Annexe 3

COUPLES ACIDE-BASE ET pH

DIAGRAMMES DE DISTRIBUTION

Au chapitre 6, § 2.1 a été introduit le concept de constante d'acidité K_a . Celle-ci, pour l'équation générale de réaction



est :

$$K_a = \frac{|\text{A}^-| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{HA}|}$$

Mise sous sa forme logarithmique, cette relation prend la forme :

$$\log_{10} K_a = \log_{10} \frac{|\text{A}^-|}{|\text{HA}|} + \log_{10} |\text{H}_3\text{O}^+|$$

ce qui peut s'écrire :

$$\log_{10} \frac{|\text{A}^-|}{|\text{HA}|} = -\log_{10} |\text{H}_3\text{O}^+| + \log_{10} K_a$$

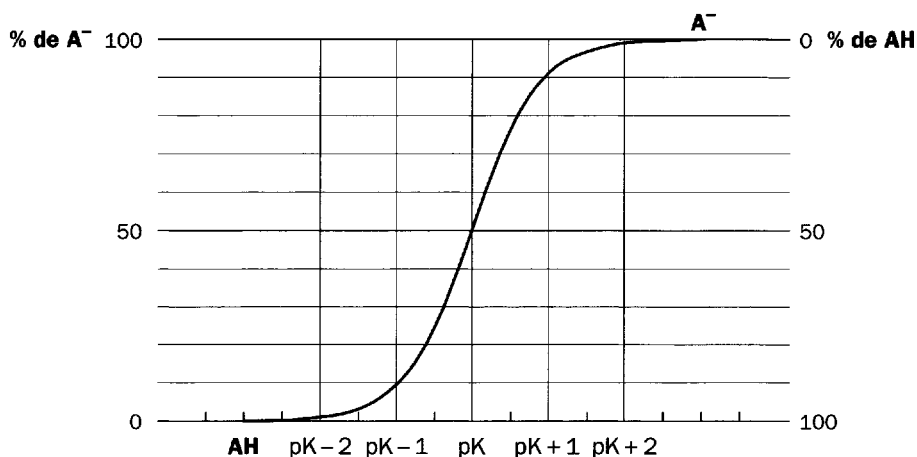
ou encore :

$$\log_{10} \frac{|\text{A}^-|}{|\text{HA}|} = \text{pH} - \text{p}K_a \quad (1)$$

Cette relation montre que le rapport $|\text{A}^-|/|\text{HA}|$ ne dépend que de la différence entre le pH et le $\text{p}K_a$. Quels que soient le couple et la valeur de son $\text{p}K_a$, la courbe représentant ce rapport en fonction du pH est la même si on l'exprime en fonction de la valeur $\text{pH} - \text{p}K_a$.

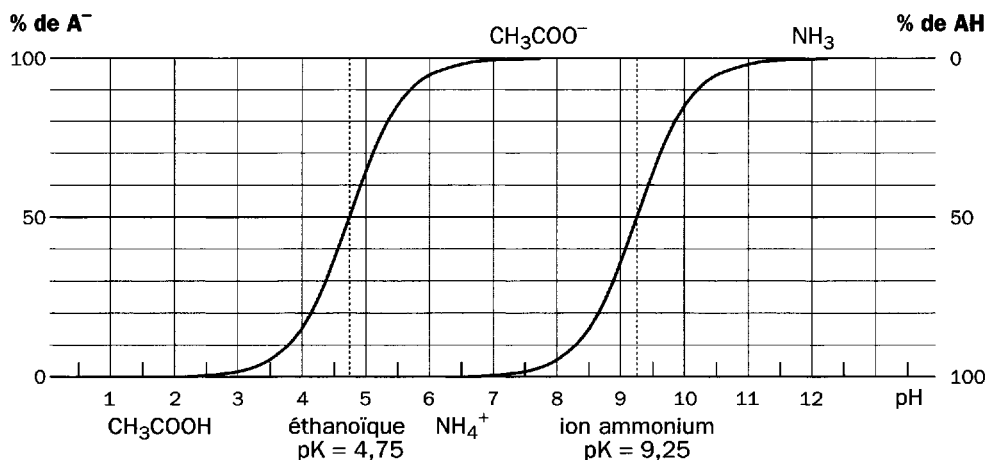
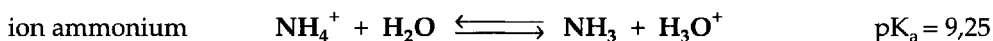
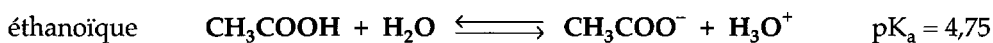
Il est pratique d'exprimer le rapport $|\text{A}^-|/|\text{HA}|$ en utilisant le pourcentage des deux espèces par rapport à la concentration globale du couple. Il est appelé alors rapport de distribution de la base et de l'acide et les valeurs des deux espèces, acide et basique, ne peuvent varier que de 0 à 100. Cette courbe-type est représentée ci-dessous.

Construire cette courbe-type est simple. D'abord, elle est centrée sur la valeur du $\text{p}K$, choisie comme origine et qui correspond à l'égalité des concentrations des deux espèces dérivées du couple. La relation (1) montre que si l'on prend la valeur du $\text{p}K_a$ comme origine ($\text{p}K_a = 0$), il suffit de porter, pour chacune des valeurs du pourcentage de $|\text{A}^-|$, la valeur de $\log_{10}(|\text{A}^-|/|\text{HA}|)$.



On peut alors positionner une telle courbe sur un diagramme identique mais couvrant la totalité de l'échelle des pH et connaître selon quels pourcentages du couple se répartissent l'acide et la base d'un même couple à un pH donné.

Un exemple intéressant que l'on peut donner est celui de l'acétate d'ammonium, CH₃CH₂OONH₄ (éthanoate d'ammonium). L'éthanoïque et l'ion ammonium (base conjuguée de l'ammoniac) se dissocient selon les équations de réaction :



Le diagramme ci-dessus montre immédiatement le comportement de l'éthanoate dans l'eau. Par exemple, si le milieu est rendu acide (en ajoutant à la solution un acide fort, chlorure d'hydrogène HCl par exemple), on constate que, dans la solution, il n'y aura que de l'éthanoïque non-dissocié et des ions ammonium dès que le pH est inférieur à 3. Au contraire, si le milieu est rendu alcalin (en ajoutant à la solution une base forte comme de la soude NaOH), à partir d'un pH supérieur

à 11 il n'y a plus, dans la solution, que de l'ammoniac et des ions éthanoate. A $\text{pH} = 7$ (neutralité), on rencontrera exclusivement des ions éthanoate et ammonium.

D'une manière générale, on peut considérer qu'à des valeurs inférieures à $\text{pK}_a - 2$ il n'existe, dans le milieu, que l'espèce acide du couple et au-dessus de $\text{pK}_a + 2$ que l'espèce basique (à moins de 1% près).

Cet exemple montre l'intérêt de tels diagrammes. Ils reposent sur des bases théoriques simples et permettent d'avoir une vision dynamique des espèces acido-basiques en solution. Ils ne dispensent pas de calculs lorsqu'on veut être précis, mais ils constituent un moyen simple de contrôle, ce qui est bien utile.

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

INDEX ANALYTIQUE

Les références sont celles des paragraphes du cours (le premier chiffre étant le numéro du chapitre), celles commençant par A renvoient aux annexes (numéro et paragraphe).

A

Accepteur	3.1.2
Acide (définition).....	6.1.1
Acide (milieu).....	5.2.3.3
Acide conjugué.....	6.1.4
Acide nitrique (propriétés).....	5.1.2.4
Acides (force).....	6.2.1
Acides (normalité).....	6.3.4
Acides forts	6.2.1
Acidité.....	6
Acidité (cause).....	6.1.2
Acidité (constante).....	6.2.1
Acido-basiques (réactions).....	6.1.2
Activité	A2.3.1
Affinité.....	3 – 3.2
Air (propriétés, composition).....	5.1.1
Alcalinité	6
Ammoniac (propriétés)	5.1.2.3
Amphotères	6.1.3 – 6.2.2
Analyse élémentaire.....	1.3
Analyse immédiate.....	1.2.2
Angles de liaisons.....	3.4.1
ARRHENIUS.....	6
Atome accepteur	3.1.2
Atome donneur.....	3.1.2
Atomes.....	2
AVOGADRO.....	3.3.4
Azote (pourcentage dans l'air).....	5.1.1.1
Azote (propriétés chimiques).....	5.1.2.2
Azote (propriétés physiques).....	5.1.2.1

B

Base (définition).....	6.1.1
Base conjuguée	6.1.4
Base forte	6.2.1

Basicité	6
Basique (milieu).....	5.2.3.3
Benzène	3.4.2
Bilan (réaction chimique).....	4.1.3
Bipyramide triangulaire	3.4.1
BOHR	2.2.1
BRØNSTED	6
Brouillards.....	1.2.2
Burette	6.3.3.1

C

Capacité calorifique	A1.3
Cases quantiques.....	2.3.1 – 3.1.2
Catalyseur (définition).....	5.1.2.2
CELSIUS.....	1.1.3 – 5.1.1
Centres répulsifs.....	3.4.1
Chaleur	A1
Chaleur latente	
de changement d'état.....	1.1.3
Chaleur spécifique	A1.3
Changements d'état.....	1.1.3
Chloroforme.....	3.4.2
Classification périodique	
des éléments.....	1.3 – 2.4
Coefficient de dilatation	1.1.1
Coefficient stœchiométrique.....	4.1.2
Combustion des hydrocarbures.....	5.1.3.2
Combustions	5.1.3.2
Combustion en masses.....	1.2.4
Composition en volumes.....	1.2.4
Concept d'activité	A2.3.1
Condensation.....	1.1.3
Conditions normales	5.1.1
Conductivité	
(ponts de conductivité).....	7.2.2

Conductivité électrique des solutions ..	4.2.2
Conservation des atomes (réaction chimique)	4.1.1
Conservation des charges (réaction chimique)	4.1.1
Conservation des masses (réaction chimique)	4.1.1
Constante d'acidité	6.2.1 – A2.3.2
Constante d'équilibre	5.2.3.1 – A2.2
Constante des gaz	5.1.1.2
Constante de vitesse	A2.2
Corps composés	1.3 – 3
Corps pur	1.2.3
Corps simples	1.3 – 3
Couche de valence	2.3 – 2.3.3
Couche de valence (représentation)	2.3.3
Couches d'électrons	2.2.1
Couches électroniques	2.2.3
Couples acide / base	6.1.4
Couples oxydant / réducteur (définition)	7.2.1
Couples oxydant / réducteur (identification)	7.4.1
Courbe de dosage	6.3.3.2
Cristallisation	1.2.5
Cristaux liquides	1.1.2
Cube	3.4.1

D

Degré d'oxydation	7.3.1
Demi-réactions d'oxydation	7.2.1
Demi-réactions de réduction	7.2.1
Dilatation	1.1.1
Dioxyde de carbone (pourcentage dans l'air)	5.1.1.1
Dissociation	4.2.2
Dissociation de l'eau	5.2.2
Dissociation de l'eau (équilibre)	5.2.3.2
Dissociation des sels	5.1.2.5
Distillation	1.2.5
Donneur	3.1.2
Dosage (coefficient de dosage)	6.3.3.1 – 6.3.3.2
Dosages acidimétriques	6.3.3.2

Dosages acidobasiques	6.3.3
Dosages en général	6.3.3.1
Dosages volumétriques	6.3.3.1
Double flèche (équilibre)	5.2.3.1
Doublets	3.4.1
Doublets d'électrons	2.3.1
Doublets liants	3.1.1
Doublets libres	3.3.3

E

Eau	4.2.2
Eau (dissociation)	5.2.2
Eau (énergie)	1.1.3
Eau (équilibre de dissociation)	5.2.3.2
Eau (ionisation)	5.2.3
Eau (polarisation de la molécule)	5.2.2
Eau (propriétés acidobasiques)	6.1.3
Eau (propriétés chimiques)	5.2.2
Eau (propriétés physiques)	5.2.1
Eau (propriétés structurales)	5.2.1
Eau naturelle	5.2
Echelle de températures	A1.5
Electrodes	7.2.2
Electrolytes	4.2.2
Electrolytes forts	6.3.2
Electron	2.1 – 2.2.1
Electron (énergie)	2.2.2
Electron (état quantique)	2.2.2
Electronégativité des éléments	2.4 – 7.3.2
Electrons de valence	3.4
Elément accepteur	3.1.2
Elément donneur	3.1.2
Eléments	1.3
Eléments naturels	1.3
Emulsions	1.2.2
Equation bilan	4.1.3
Equation de réaction	4.1
Equation de réaction (règle du jeu)	4.1.2
Equation des demi-réactions d'oxydoréduction	7.4
Equations des demi-réactions d'oxydation (équilibre)	7.4.2
Equations des demi-réactions d'oxydation (identification)	7.4.1

Equations des demi-réactions	
de réduction (équilibre)	7.4.2
Equation des demi-réactions	
de réduction (identification).....	7.4.1
Equations des réactions	
d'oxydoréduction	7.4
Equation des réactions	
d'oxydoréduction (équilibre).....	7.4.3
Equilibre	4.3.2 – A2
Equilibre (concept d').....	5.2.3.1 – A2.2
Equilibre (constante d')	5.2.3.1 – A2.2
Equilibres acidobasiques	6.2.1 – A2.3.2
Etat activé	2.3.3
Etat d'un électron	2.2.2
Etat de référence	A2.3.1
Etat de valence	2.3.3
Etat final	4.1.3
Etat fondamental	2.3.3
Etat gazeux.....	1.1.1
Etat initial	4.1.3
Etat liquide.....	1.1.1
Etat solide.....	1.1.1
Etats condensés.....	1.1.1
Etats de la matière	1.1
Etats dispersés.....	1.1.1
Etats fluides	1.1.1
Etats s, p, d, f de l'électron	2.2.3
Evaporation	1.1.3

F

Familles d'éléments.....	2.4
Figure de répulsion	3.4.1
Fin de titration.....	6.3.3.2
Flèche (double) (équilibre).....	5.2.3.1
Fonctions multiples (acides et bases)....	6.2.2
Force des acides et des bases.....	6.2.1
Forme propre.....	1.1.1
Formule brute.....	3.3.2
Formule brute (nombre d'oxydation)....	7.3.2
Formules brute (stœchiométrie)	4
Formule de LEWIS	3.1.1 – 3.3.3 – 3.4.1
Formule développée	3.3
Formule développée plane	3.3.3
Formule électronique	2.2.3

Formule quantique d'un atome.....	2.2.3
Fraction molaire	4.3.1
Fumées	1.2.2
Fusion	1.1.3

G

Gaz	1.1.1 – 4.3.1 – 4.3.2
Gaz carbonique	
(pourcentage dans l'air).....	5.1.1.1
Gaz parfait	1.1.1 – 3.3.4
Gaz parfait (concept)	5.1.1.2
Gaz rares	
(pourcentages dans l'air).....	5.1.1.1
Géométrie	3
Géométrie des molécules.....	3.4 – 3.4.1
Glace	1.1.3

H

Hétérogénéité.....	1.2.2
Homogénéité.....	1.2.2
HUND	2.3.2
Hydrocarbures (combustion).....	5.1.3.2
Hydrogène (pourcentage dans l'air) .	5.1.1.1
Hydroxydes.....	5.1.3.3
Hydroxyles (ions).....	5.2.3.3

I

Indicateurs.....	6.3.3.1
Ionisation	2.2.1 – 3.2
Ionisation de l'eau	5.2.3
Ions	2.2.1 – 3.2 – 4.2.2.
Ions (piles)	7.2.2
Ions ammonium	5.1.2.3
Ions hydronium.....	4.2.3 – 5.2.3.3
Ions indifférents	5.1.2.5
Ions spectateurs	
(équilibres acidobasiques).....	6.2.1
Isotopes	2.1

K

KELVIN	1.1.3 – 5.1.1 – 5.1.1.2
--------------	-------------------------

L

Lait (composition).....	1.2.4
-------------------------	-------

Lait (composition, traitement).....	1.2.1
LAVOISIER	5.1.1
LEWIS	3.1.1 – 3.3.3 – 3.4.1
Liaison covalente	3
Liaison covalente (définition).....	3.1
Liaison dative	3.1.2
Liaison ionique.....	3 – 3.2
Liaison ionocovalente	3.1.2
Liaisons multiples.....	3.1
Limitations des réactions	4.2.3
Liquides	1.1.1
Loi d'AVOGADRO	3.3.4
Loi des gaz parfaits	1.1.1

M

Macromolécules	3
Masse atomique	2.1
Masse molaire.....	3.3.1
Masse volumique.....	1.1.1 – 3.3.4
MENDELIEJEV.....	2.4
Mécanisme de réaction	4.1.3
Mélanges	1.2
Mélanges (caractérisation quantitative)	1.2.4
Mélanges (séparation).....	1.2.2
Mélanges (types).....	1.2.2
Mélanges gazeux	4.3.1
Mélanges hétérogènes	1.2.1 – 1.2.2
Mélanges homogènes	1.2.1 – 1.2.2
Mélanges homogènes (caractérisation)	4.3.1
Métaux	2.4 – 3.2
Méthode de répulsion des doublets.....	3.4.1
Milieu acide	5.2.3.3
Milieu basique	5.2.3.3
Milieu neutre	5.2.3.3
Modèle datif.....	3.1.2
Modèle de BRØNSTED	6.1.1
Modèle ioconovalent.....	3.1.2
Molarité	4.2.1
Mole.....	2.1 – 3.3.4
Molécule (définition).....	3
Molécule (structure).....	3.4

N

Neutralisation	6.3.1
Neutralité.....	5.2.3.3
Neutre (milieu)	5.2.3.3
Neutron.....	2.1
Nitrates.....	5.1.2.5
Niveaux d'énergie (électrons).....	2.2.2
Nombre d'AVOGADRO	3.3.1 – 3.3.4
Nombre d'oxydation (définition).....	7.3.1
Nombre d'oxydation (détermination).....	7.3.2
Nombre de masse.....	2.1
Nombres quantiques	2.2.2
Non-métaux	2.4 – 3.2
Normalité des acides et des bases.....	6.3.4
Noyau.....	2.1
Nuage électronique.....	2.1 – 2.2.1
Nucléide.....	2.1
Numéro atomique.....	2.1

O

Octaèdre.....	3.4.1
Oxydants (définition)	7.1.2
Oxydation (définition)	7.1.1
Oxydation (historique).....	7
Oxydation (nombre d'oxydation).....	7.3.1
Oxydations ménagées	5.1.3.2
Oxydes	5.1.3.2
Oxydes (propriétés).....	5.1.3.3
Oxydoréduction (réactions)	7.2.2
Oxygène (propriétés chimiques).....	5.1.3.2
Oxygène (propriétés physiques).....	5.1.3.1

P

Particules élémentaires	2.1
PAULING.....	7.3.2
Période d'éléments	2.4
pH (définition).....	5.2.3.3
Phase.....	1.2.1
Phase dispersante.....	1.2.1
Phase dispersée	1.2.1
Piles	7.2.2
pK.....	6.2.1
Point de conductivité	7.2.2

Point de fin de titration	6.3.3.2
Pont électrolytique	7.2.2
Pression partielle	4.3.1
Produit ionique de l'eau	5.2.3.2
Produits	4 – 4.1.1
Proton	2.1
Proton (acides)	6.1.1
Proton (transfert)	6.1.2
Proton solvaté	6.1.2
Pureté	1.2.3

R

Remplissage des couches	
électroniques et classification	2.4
Représentation de BOHR	2.2.1
Représentation géométrique	
des molécules	3.4.2
Représentation de l'atome	2.2.1
Règle de HUND	2.3.2
Règle de l'octet	2.3
Réactants	4 – 4.1.1
Réaction chimique	4
Réactions acido-basiques	6.1.2
Réactions d'oxydoréduction	7.2.2
Réactions d'oxydoréduction	
(traitement)	7.4
Réactions de neutralisation	6.3.1
Réactions en phase gazeuse	4.3
Réactions en solution	4.2
Réactions en solution	
(stœchiométrie)	4.2.3
Réducteurs (définition)	7.1.2
Réduction (définition)	7.1.1
Réduction (historique)	7
Répulsion des doublets	3.4

S

Sel (définition)	6.3.2
Sel (notion, nomenclature)	5.1.2.5
Solides	1.1.1

Solidification	1.1.3
Soluté	4.2.1
Solution (définition)	4.2.1
Solutions	1.2.2 – 4.2
Solutions solides	1.2.2
Solvant	4.2.1
Solvant protoné	6.1.2
Spin	2.2.2
Stœchiométrie	4 – 4.1
Stœchiométrie (coefficients)	4.1.2
Stœchiométrie (systèmes gazeux)	4.3.2
Stœchiométrie des réactions	
en solution	4.2.3
Structure des molécules	3.4
Sublimation	1.1.3
Suspension	1.2.2
Systèmes gazeux (stœchiométrie)	4.3.2

T

Température	A1
Température absolue	1.1.3 – A1.3
Températures (échelles des)	A1.5
Tétraèdre	3.4.1
Thermomètre	A1.4
Titre d'une solution	4.2.1
Transfert de protons	6.1.2
Transformation chimique	4.1.1
Triangle équilatéral	3.4.1

V

Valence (définition)	2.3.4
Vapeur	1.1.1
Verres	1.1.2
Vitesse du son	5.1.1
Vitesse de réaction	A2.2
Volume molaire	3.3.4

Z

Zéro absolu	1.1.3
Zéro CELSIUS	1.1.3

Cette page est laissée intentionnellement en blanc.

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Dans le cas d'éléments radioactifs, on a mis entre parenthèses le nombre de masse de l'isotope le plus stable.

1 H 1,008																	2 He 4,003
3 Li 6,941	4 Be 9,012											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,31											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,92	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc (98)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,91	54 Xe 131,29
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La ^I 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,85	75 Re 186,21	76 Os 190,2	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,39	82 Pb 207,2	83 Bi 208,99	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226,03	89 Ac ^{II} 227,03															

I – LANTHANIDES

58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
--------------------	--------------------	--------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

II – ACTINIDES

90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03
--------------------	--------------------	-------------------

