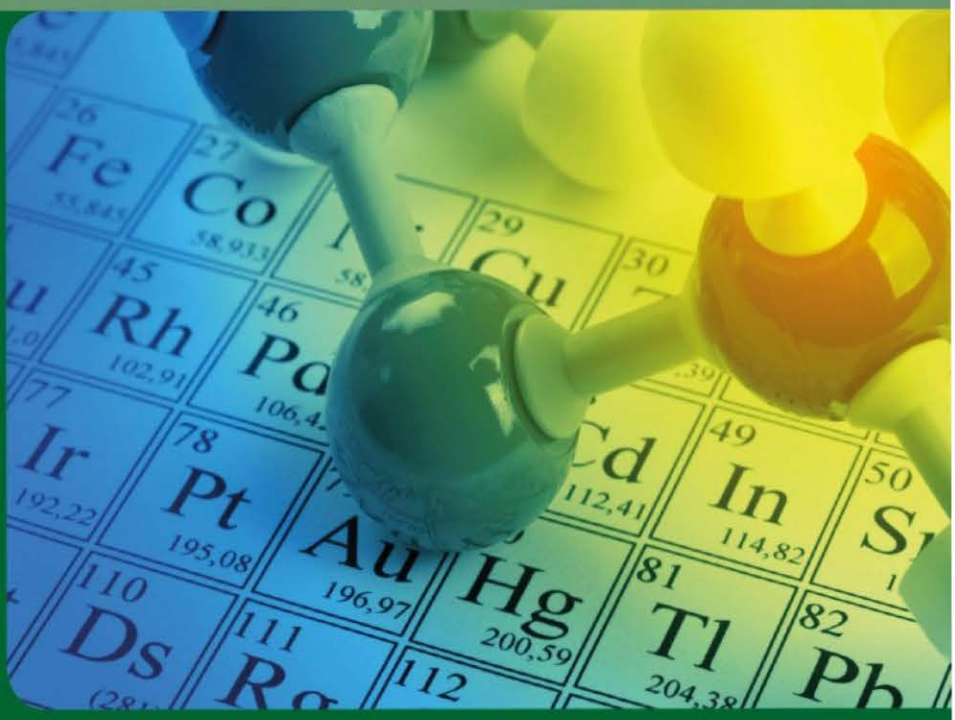
Sous la direction de Danielle Baeyens-Volant
Nathalie Warzée

CHIMIE GÉNÉRALE

EXERCICES ET MÉTHODES

Licence • PACES • CAPES



- Fiches de synthèse
- **180** QCM
- **220** Questions Vrai/Faux
- **170** Exercices d'entraînement

RESSOURCES NUMÉRIQUES

DUNOD

Tout le catalogue sur
www.dunod.com

ÉDITEUR DE SAVOIRS

Illustration de couverture

chemistry concept © Shawn Hempel – Fotolia.com

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.
Le Code de la propriété intellectuelle du 1er juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.
Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).

© Dunod, 2015
5, rue Laromiguière, 75005 Paris
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-072797-1

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Copyright © 2015 Dunod.

Table des matières

Remerciements 6

1 **Fondements et prérequis en chimie** 7
QCM ... 34
Vrai ou faux ... 45
Exercices ... 51
Schéma de synthèse : Les fondements et prérequis en chimie ... 62

2 **L'atome** 65
QCM ... 83
Vrai ou faux ... 91
Exercices ... 95
Schéma de synthèse : L'atome ... 103

3 **La molécule** 105
QCM ... 118
Vrai ou faux ... 125
Exercices ... 130
Schéma de synthèse : La molécule ... 140

4 **La géométrie moléculaire** 141
QCM ... 156
Vrai ou faux ... 164
Exercices ... 172
Schéma de synthèse : La géométrie moléculaire ... 178

5 **Les états de la matière** 179
QCM ... 203
Vrai ou faux ... 216
Exercices ... 222
Schéma de synthèse : Les états de la matière ... 236

6 **La thermodynamique** 239
QCM ... 261
Vrai ou faux ... 277
Exercices ... 282
Schéma de synthèse : La thermodynamique ... 299

7 **La cinétique chimique** 301
QCM ... 325
Vrai ou faux ... 340
Exercices ... 347
Schéma de synthèse : La cinétique chimique ... 367

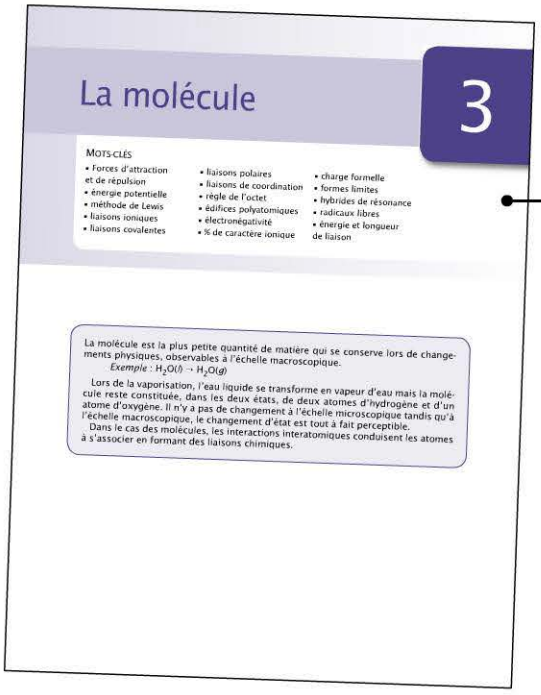
8 **Tables de constantes** 369

Bibliographie 380

Index 381

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Comment utiliser



La molécule

3

MOTS-CLÉS

- Forces d'attraction et de répulsion
- énergie potentielle
- méthode de Lewis
- liaisons ioniques
- liaisons covalentes
- liaisons polaires
- liaisons de coordination
- règle de l'octet
- édifices polyatomiques
- électronégativité
- % de caractère ionique
- charge formelle
- formes limites
- hybrides de résonance
- radicaux libres
- énergie et longueur de liaison

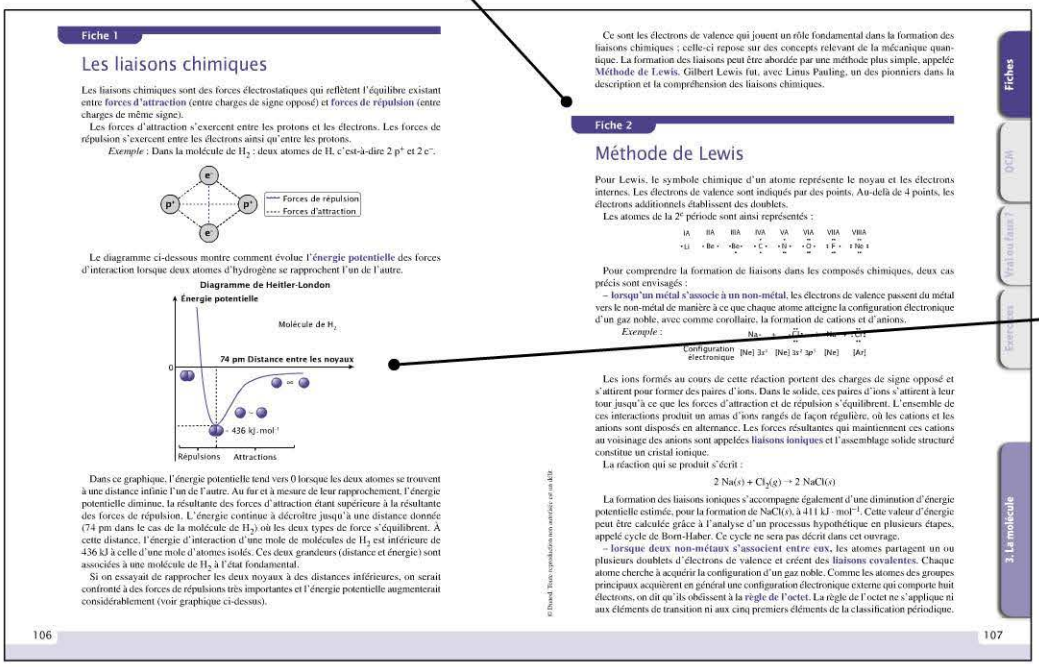
La molécule est la plus petite quantité de matière qui se conserve lors de changements physiques, observables à l'échelle macroscopique.
Exemple : $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

Lors de la vaporisation, l'eau liquide se transforme en vapeur d'eau mais la molécule reste constituée, dans les deux états, de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Il n'y a pas de changement à l'échelle microscopique tandis qu'à l'échelle macroscopique, le changement d'état est tout à fait perceptible.
Dans le cas des molécules, les interactions interatomiques conduisent les atomes à s'associer en formant des liaisons chimiques.

7 chapitres
et leurs mots-clés

Retrouvez sur dunod.com des compléments d'information signalés dans l'ouvrage par (WWW). @

Des rappels de cours sous forme de fiches



Fiche 1

Les liaisons chimiques

Les liaisons chimiques sont des forces électrostatiques qui reflètent l'équilibre existant entre **forces d'attraction** (entre charges de signe opposé) et **forces de répulsion** (entre charges de même signe).

Les forces d'attraction s'exercent entre les protons et les électrons. Les forces de répulsion s'exercent entre les électrons ainsi qu'entre les protons.

Exemple : Dans la molécule de H_2 : deux atomes de H, c'est-à-dire 2 p^+ et 2 e^-.

Forces de répulsion
Forces d'attraction

Le diagramme ci-dessous montre comment évolue l'**énergie potentielle** des forces d'interaction lorsque deux atomes d'hydrogène se rapprochent l'un de l'autre.

Diagramme de Heitler-London

Énergie potentielle
Molécule de H_2
74 pm Distance entre les noyaux
0
- 436 kJ·mol⁻¹
Répulsions
Attractions

Dans ce graphique, l'énergie potentielle tend vers 0 lorsque les deux atomes se trouvent à une distance infinie l'un de l'autre. Au fur et à mesure de leur rapprochement, l'énergie potentielle diminue, la résultante des forces d'attraction étant supérieure à la résultante des forces de répulsion. L'énergie continue à décroître jusqu'à une distance donnée (74 pm dans le cas de la molécule de H_2) où les deux types de force s'équilibrent. À cette distance, l'énergie d'interaction d'une mole de molécules de H_2 est inférieure de 436 kJ à celle d'une mole d'atomes isolés. Ces deux grandeurs (distance et énergie) sont associées à une molécule de H_2 à l'état fondamental.

Si on essayait de rapprocher les deux noyaux à des distances inférieures, on serait confronté à des forces de répulsions très importantes et l'énergie potentielle augmenterait considérablement (voir graphique ci-dessus).

106

Ce sont les électrons de valence qui jouent un rôle fondamental dans la formation des liaisons chimiques ; celle-ci repose sur des concepts relevant de la mécanique quantique. La formation des liaisons peut être abordée par une méthode plus simple, appelée **Méthode de Lewis**. Gilbert Lewis fut, avec Linus Pauling, un des pionniers dans la description et la compréhension des liaisons chimiques.

Fiche 2

Méthode de Lewis

Pour Lewis, le symbole chimique d'un atome représente le noyau et les électrons internes. Les électrons de valence sont indiqués par des points. Au-delà de 4 points, les électrons additionnels établissent des doublets.

Les atomes de la 2e période sont ainsi représentés :

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne

Pour comprendre la formation de liaisons dans les composés chimiques, deux cas précis sont envisagés :

– **lorsqu'un métal s'associe à un non-métal**, les électrons de valence passent du métal vers le non-métal de manière à ce que chaque atome atteigne la configuration électronique d'un gaz noble, avec comme corollaire, la formation de cations et d'anions.

Exemple :

	$Na^\bullet$	+	$:\ddot{C}l:$	→	Na^+	+	$[:\ddot{C}l:]^-$
Configuration électronique	[Ne] $3s^1$		[Ne] $3s^2\ 3p^5$		[Ne]		[Ar]

Les ions formés au cours de cette réaction portent des charges de signe opposé et s'attirent pour former des paires d'ions. Dans le solide, ces paires d'ions s'attirent à leur tour jusqu'à ce que les forces d'attraction et de répulsion s'équilibrent. L'ensemble de ces interactions produit un amas d'ions rangés de façon régulière, où les cations et les anions sont disposés en alternance. Les forces résultantes qui maintiennent ces cations au voisinage des anions sont appelées **liaisons ioniques** et l'assemblage solide structuré constitue un cristal ionique.

La réaction qui se produit s'écrit :

$$2\ Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ NaCl(s)$$

La formation des liaisons ioniques s'accompagne également d'une diminution d'énergie potentielle estimée, pour la formation de NaCl(s), à 411 kJ · mol^{-1}. Cette valeur d'énergie peut être calculée grâce à l'analyse d'un processus hypothétique en plusieurs étapes, appelé cycle de Born-Haber. Ce cycle ne sera pas décrit dans cet ouvrage.

– **lorsque deux non-métaux s'associent entre eux**, les atomes partagent un ou plusieurs doublets d'électrons de valence et créent des **liaisons covalentes**. Chaque atome cherche à acquérir la configuration d'un gaz noble. Comme les atomes des groupes principaux acquièrent en général une configuration électronique externe qui comporte huit électrons, on dit qu'ils obéissent à la **règle de l'octet**. La règle de l'octet ne s'applique ni aux éléments de transition ni aux cinq premiers éléments de la classification périodique.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Fiches
QCM
Vrai ou faux ?
Exercices
3. La molécule

107

De nombreux schémas

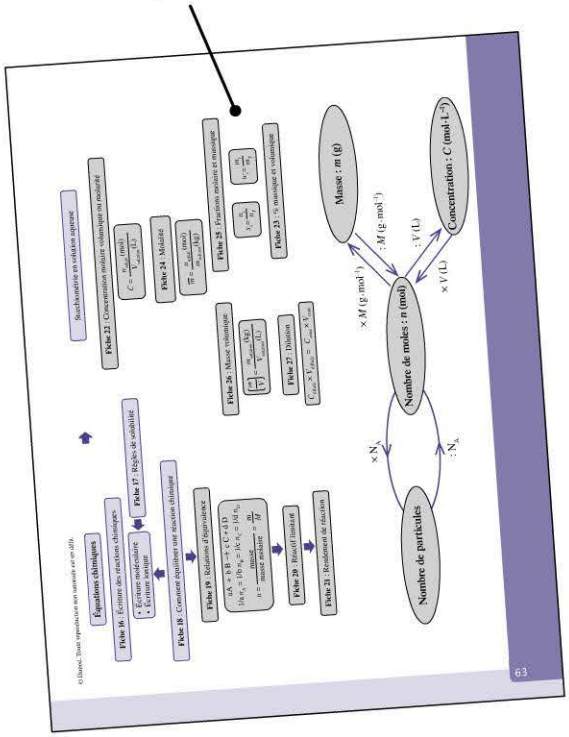
Copyright © 2015 Dunod.

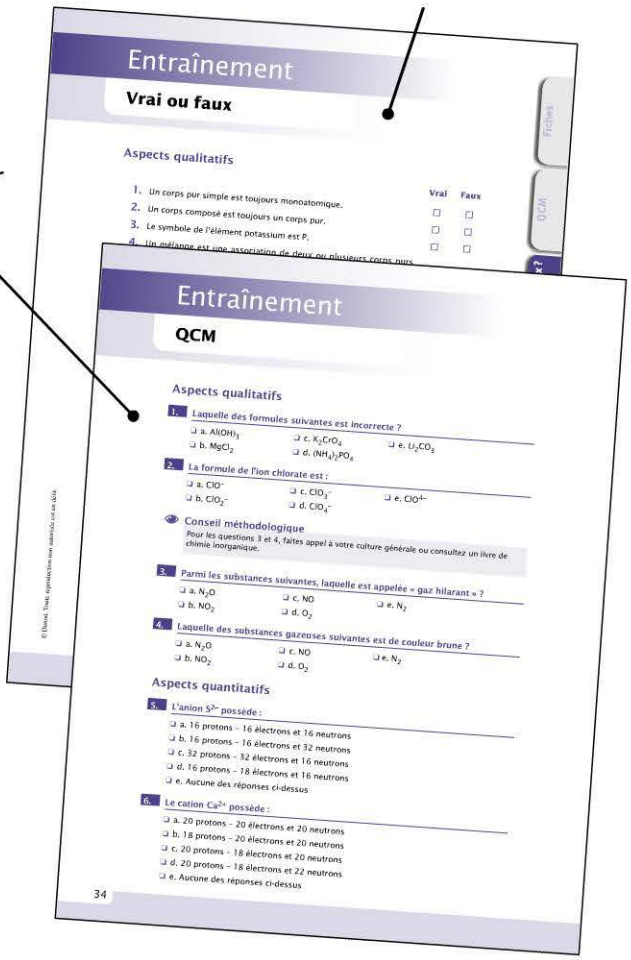
cet ouvrage ?

Des questions Vrai/Faux

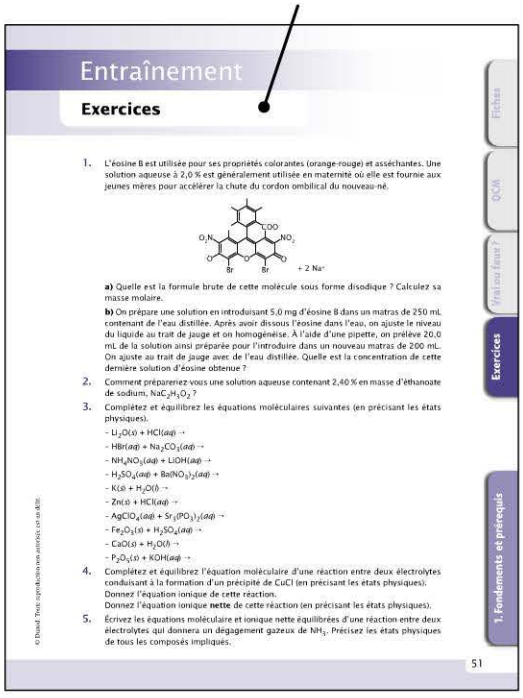
Des schémas de synthèse
en fin de chapitre

Des QCM
pour s'auto-évaluer

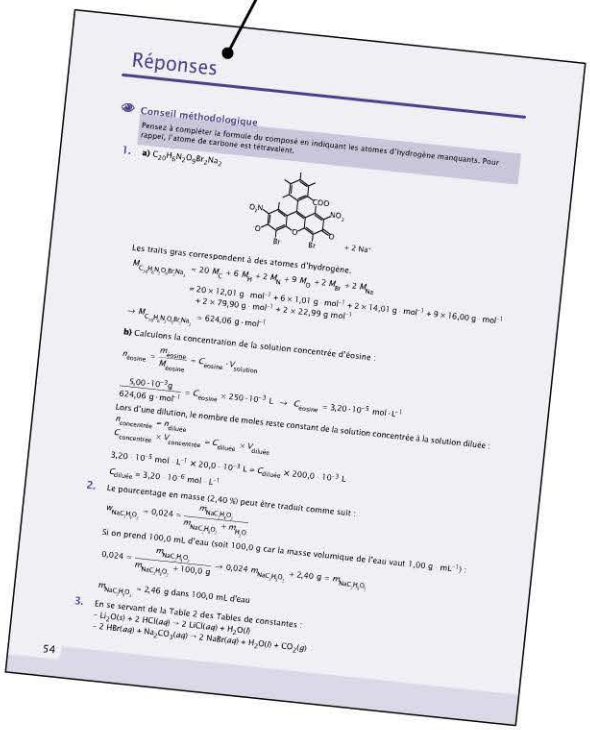




Des exercices pour s'entraîner



Toutes les réponses commentées
avec des conseils méthodologiques



Copyright © 2015 Dunod.

Remerciements

Une des ambitions de notre approche pédagogique est de proposer une méthode d'apprentissage de la chimie plus simple que celle qui est enseignée traditionnellement, tout en étant aussi complète que possible. Ce parti pris de la simplicité nous a conduits à limiter le contenu de nos fiches aux **seules bases nécessaires pour notre propos**.

Nous tenons à remercier tous nos collègues enseignants et collaborateurs et plus particulièrement ceux qui ont relu d'un œil critique et constructif certains chapitres de cet ouvrage :

Monsieur Pascal Laurent : Université Libre de Bruxelles, Belgique
Madame Pauline Slosse : Université Libre de Bruxelles, Belgique
Madame Nicole Jadot : Université Libre de Bruxelles, Belgique
Monsieur Johan Wouters : Université de Namur (UNamur), Belgique
Monsieur Philippe Snauwaert : Université de Namur (UNamur), Belgique
Madame Naouël Mostefai : Haute École Francisco Ferrer, Belgique
Madame Michèle Devleeschauwer : Athénée Royal d'Auderghem, Belgique
Madame Christiane De Nayer, professeur retraité : Athénée Robert Catteau, Belgique
Monsieur Baghdad Ouddane : Université de Lille, France
Monsieur Jean-Charles Mougenel : École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, France

Copyright © 2015 Dunod.

Fondements et prérequis en chimie

1

MOTS-CLÉS

- Atome
- molécule
- ion
- élément chimique
- mélange
- oxyde
- hydroxyde
- acide
- base
- formule moléculaire
- sels minéraux
- nombre atomique
- masse atomique
- isotope
- masse molaire
- tableau périodique
- nomenclature
- électrolytes
- fonctions organiques
- stœchiométrie
- équivalence
- réactif limitant
- masse volumique
- rendement
- dilution
- fractions massique et molaire

En chimie, la théorie et les applications sont entrelacées à la manière des fibres d'une étoffe. Il n'est donc pas possible, ni même souhaitable, de dissocier les deux. Les concepts théoriques seront donc toujours émaillés d'exemples et d'applications concrètes.

La chimie est la science qui étudie la composition, la structure et les propriétés de la matière, ainsi que les transformations que celle-ci peut subir. Elle est au cœur de la compréhension de très nombreux aspects de la nature et de la vie.

La chimie a un langage qui lui est propre :
– les éléments sont les lettres de l'alphabet ;
– les composés sont les mots ;
– les réactions chimiques sont les phrases de ce langage*.

Copyright © 2015 Dunod.

* *Chimie générale 2e édition*, Hill J.W. et al., Éditions du Renouveau Pédagogique Inc. (ERPI), 2008.

Fiche 1

Définitions de base

La matière

La **matière** est tout ce qui compose un corps ou un objet ayant une réalité physique. Elle est composée d'entités microscopiques appelées **atomes** et **molécules**, les molécules étant des édifices formés d'au moins deux atomes. C'est l'assemblage de ces atomes et molécules qui définit la nature d'un échantillon de matière. L'air, l'eau, le sable, le bois et les organismes vivants sont des exemples de matière.

La **composition** d'un échantillon de matière désigne le type d'atomes en présence et les proportions relatives de ces atomes.

> *Exemple* : La molécule d'eau, H_2O, est constituée d'hydrogène et d'oxygène : **composition qualitative**.
>
> La molécule d'eau comporte un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène : **composition quantitative**.

La matière est caractérisée par des propriétés physiques et chimiques. La chaleur et la lumière sont, quant à elles, des formes, non pas de matière, mais d'énergie.

Propriétés physiques

Une **propriété physique** est une caractéristique que présente un échantillon de matière en l'absence de tout changement de sa composition. Une transformation physique modifie la matière à l'échelle **macroscopique** (c'est-à-dire à l'œil nu).

> *Exemple* : Du gaz propane, mis sous pression à l'état liquide dans un réservoir, se vaporise lorsqu'on ouvre la valve du réservoir.

Propriétés chimiques

Une **propriété chimique** est une caractéristique que présente un échantillon de matière et qui a pour conséquence une modification de sa composition moléculaire suite à une réorganisation des atomes.

Un changement chimique, aussi appelé **réaction chimique,** opère à l'échelle **microscopique** mais les effets résultants sont souvent observables à l'échelle macroscopique.

> *Exemple* : Le propane gazeux qui se mélange à l'air, brûle si on craque une allumette et se transforme en dioxyde de carbone et en eau.

La matière existe sous forme de **corps purs** et de **mélanges**. Les corps purs existent sous forme de corps simples ou de corps composés.

Fiche 2

Les corps simples et composés

Les corps simples

Un **corps simple** est une substance qu'on ne peut séparer en substances plus élémentaires au moyen de réactions chimiques. Le corps simple est composé d'un seul type d'atomes.

Copyright © 2015 Dunod.

Il existe, à l'heure actuelle, 118 éléments homologués (2010), classés dans un tableau, appelé tableau périodique ou tableau de Mendeleïev. Ce tableau est divisé en lignes, appelées **périodes**, et en colonnes, appelées **familles**.

Il y a 18 colonnes : les deux premières regroupent les alcalins (Ia) et les alcalino-terreux (IIa), de 3 à 12 se placent les métaux de transition. On trouve ensuite les terreux (IIIa), les carbonides (IVa), les azotides (Va), les sulfurides (VIa), les halogènes (VIIa) et les gaz nobles (VIIIa).

Les 118 éléments sont représentés par un symbole en une ou deux lettres tirées le plus souvent du nom de l'élément. La première lettre est majuscule et la deuxième est minuscule (WWW).

Exemples : Co représente l'élément cobalt (veillez à ne pas confondre avec CO qui est un corps composé appelé monoxyde de carbone).
Fe représente l'élément fer (WWW).

Les corps composés

Un **corps composé** est une substance formée de deux atomes ou plus, de nature différente. Les atomes différents sont combinés dans des proportions fixes.

Un corps composé est représenté par une combinaison de symboles chimiques qui constitue une formule chimique.

Exemple : NaCl combine un atome de sodium (Na) et un atome de chlore (Cl).

Fiche 3

Les mélanges

Un **mélange** est une association de deux ou plusieurs corps simples ou composés, qui n'interagissent pas chimiquement entre eux.

Un mélange, dont la composition et les propriétés sont identiques en tout point, est dit **homogène**. Si, dans un mélange liquide, un des composants du mélange est minoritaire par rapport à l'autre, le mélange est appelé **solution**. Le composant minoritaire (< 10 %) est appelé **soluté** et le composant majoritaire, **solvant**.

Exemple : En présence de 50 % de NaCl (sel de cuisine) et de 50 % d'eau, on considère qu'il s'agit d'un mélange de sel et d'eau.
En présence de 5 % de NaCl et de 95 % d'eau, comme le mélange est limpide, on considère qu'il s'agit d'une solution aqueuse de sel.

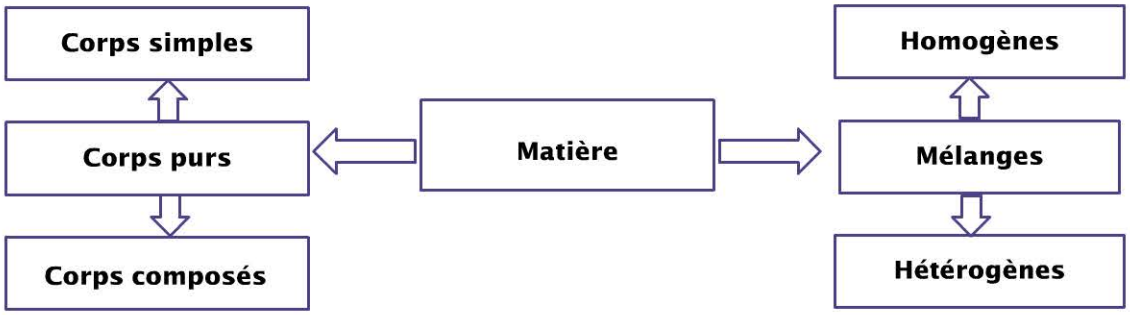
Les composants d'un mélange homogène peuvent être séparés par des processus chimiques : la distillation, l'extraction, la chromatographie…

Un mélange **hétérogène** est un mélange dont les propriétés ne sont pas identiques en tout point au sein de celui-ci.

Exemple : Un mélange de sable et d'eau est hétérogène. Le sang est aussi un mélange hétérogène.

Les composants d'un mélange hétérogène peuvent être séparés par des processus physiques : la décantation, la filtration, la centrifugation…

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



Fiche 4

Les lois de la chimie

La loi de conservation de la masse

La **loi de conservation de la masse**, a été énoncée par Antoine Lavoisier : « *La masse totale de substance demeure constante durant une réaction chimique* ».

Exemple : $CH_4(g)$ + $2\ O_2(g)$ → $CO_2(g)$ + $2\ H_2O(l)$

16,05 g 64,00 g 44,01 g 36,04 g

Au cours d'une réaction chimique, aucun atome ne se « crée », ni ne se détruit de sorte que la masse totale ne change pas.

La loi des proportions définies

La **loi des proportions définies** (Joseph Proust) : « Tous les échantillons d'un composé donné ont la même composition », ou encore « Les proportions des éléments en présence sont identiques quelle que soit la taille de l'échantillon ».

Exemple : Dans la nature, on trouve du carbonate de cuivre(II) sous différents aspects :

– un minéral appelé communément malachite – $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ (dans ce cas, le carbonate de cuivre est hydraté) ;

– un dépôt verdâtre ($CuCO_3$) appelé « vert de gris » (couleur de la statue de la Liberté à New York) ;

– un solide vert synthétisé au laboratoire.

Néanmoins, quelle que soit sa provenance, la composition est toujours la même : $CuCO_3$ est composé d'un atome de cuivre, d'un atome de carbone et de trois atomes d'oxygène.

La loi des proportions multiples

La **loi des proportions multiples** (John Dalton) : « Dans un composé, les nombres relatifs de divers types d'atomes d'éléments différents forment un rapport simple : un atome de A pour un atome de B soit AB, deux atomes de A pour un atome de B soit A_2B, etc. »

Exemple : Dans le dioxyde de carbone, CO_2, le rapport entre les masses d'oxygène et de carbone est le double du rapport qui existe entre ces mêmes éléments dans le monoxyde de carbone CO.

Copyright © 2015 Dunod.

La masse (m) est une grandeur positive intrinsèque au composé. Son unité est le kilogramme (symbole international : kg). Elle est souvent confondue, à tort, avec le poids dont la valeur dépend de l'accélération de la pesanteur et dont l'unité est le Newton (symbole : N).

La **masse** (masse inertielle) d'un corps est la grandeur physique utilisée pour calculer la force nécessaire pour qu'un corps acquière une accélération donnée.

Fiche 5

La composition de l'atome

La masse d'un atome résulte de la contribution de particules subatomiques : le proton, le neutron et l'électron.

– Le **proton** a une masse relative égale à 1 et porte une charge positive : $\mathbf{p^+}$.

– Le **neutron** a une masse relative comparable à celle du proton (1) mais ne porte pas de charge : **n**.

– L'**électron** a une masse plus petite qui correspond à environ 1/1 836 de la masse du proton et porte une charge négative : $\mathbf{e^-}$.

Les protons et les neutrons sont situés dans la partie centrale de l'atome, appelée **noyau** et chargée positivement. Les transformations qui touchent le nombre de protons et de neutrons sont des transformations nucléaires, qui confèrent à l'atome des propriétés radioactives, qui peuvent toucher à l'intégrité (à la nature) de l'atome.

Lorsqu'un élément est radioactif, l'atome se transforme au cours d'une réaction nucléaire.

Exemple : Ra → Rn + rayonnement α

Les électrons sont dispersés dans la partie externe de l'atome, appelée **nuage**, chargée négativement et responsable des propriétés chimiques de l'atome.

L'atome est électriquement neutre.

Fiche 6

La classification des éléments

La version moderne de la classification des éléments est présentée sous forme d'un tableau, appelé tableau périodique ou tableau de Mendeleïev.

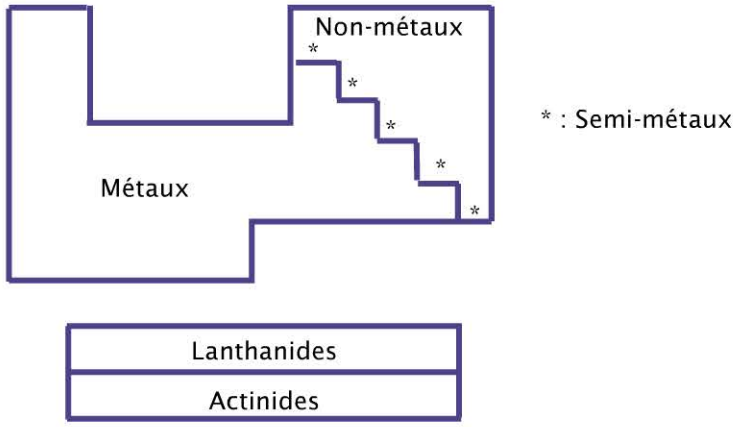
Chaque case contient le symbole chimique d'un élément. Chacun est affecté de son numéro atomique (Z) et de sa masse atomique (A), exprimée en unité de masse atomique (u) lorsqu'il s'agit d'un atome, ou en gramme (g) si on considère une mole d'atomes. Les éléments sont disposés dans l'ordre croissant de leur numéro atomique (Z). Ces grandeurs (Z, masse atomique, u et mole) seront définies ultérieurement (voir fiche 13).

Le tableau périodique fait apparaître des lignes, appelées **périodes**, et des colonnes, appelées **familles**. Ces dernières rassemblent des éléments dont les propriétés chimiques sont similaires. Pour des raisons de commodité graphique, on limite le tableau à

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

18 familles, isolant ainsi 14 éléments de la 6e période (appelés lanthanides) et 14 éléments de la 7e période (appelés actinides).

Les éléments sont séparés en deux groupes délimités par une diagonale. Les éléments situés à gauche de la diagonale sont des **métaux** (dans les métaux, on distingue les métaux alcalins, alcalino-terreux et les métaux de transition), ceux situés à droite sont des **non-métaux**. Certains éléments adjacents à la diagonale présentent des propriétés à la fois de métaux et de non-métaux. Ce sont des **semi-métaux**.



La classification des composés chimiques est basée sur la distinction entre les composés minéraux (ou inorganiques) et les composés organiques.

Fiche 7

La nomenclature des composés inorganiques

La classification des composés inorganiques distingue les composés moléculaires et les composés ioniques.

Les **composés moléculaires** sont des molécules dont les atomes sont des non-métaux liés entre eux par des liaisons appelées covalentes (voir chapitre 3). Ils sont représentés par :

– une formule moléculaire qui indique la nature des éléments constitutifs ;

– des nombres entiers indiquant la proportion relative de chacun d'eux. (*Exemple* : la molécule N_2O_3 contient deux atomes d'azote et trois atomes d'oxygène).

Certains corps simples non-métalliques existent à l'état naturel sous forme de composés moléculaires :

– diatomiques : H_2, O_2, N_2 et les halogènes (F_2, Cl_2, Br_2, I_2) ;

– polyatomiques : O_3, P_4 et S_8.

Les formules chimiques des composés covalents binaires

Pour établir la formule d'un composé dont les deux éléments appartiennent à la **même période**, on commence par le symbole de l'élément situé le plus à gauche dans la période (*Exemples* : NF_3, NO_2, CO_2. *Exception* : Cl_2O).

Copyright © 2015 Dunod.

Pour établir la formule d'un composé dont les deux éléments appartiennent à la **même famille**, on commence par le symbole de l'élément situé le plus bas dans la famille (*Exemples* : SO_2, PoO_2).

Dans le nom, le premier terme est formé du radical du nom de l'élément de droite, suivi de la terminaison « ure » :

– Chlore → chlorure
– Brome → bromure
– Soufre → sulfure
– Azote → azoture
– Phosphore → phosphure
– *Exception* : Oxygène → oxyde.

Le deuxième terme du nom indique l'élément de gauche. Les deux éléments sont reliés par la préposition « de ».

On utilise les préfixes multiplicateurs pour indiquer le nombre d'atomes impliqués : 1 : mono ; 2 : di ; 3 : tri ; 4 : tétra…

Exemples : NCl_3 : trichlorure d'azote, CO_2 : dioxyde de carbone, Cl_2O : monoxyde de dichlore, NO : monoxyde d'azote (WWW), NO_2 : dioxyde d'azote, N_2O_3 : trioxyde de diazote, N_2O_4 : tétroxyde de diazote (et non tétraoxyde de diazote), N_2O_5 : pentoxyde de diazote.

Les **composés ioniques** sont des composés comportant un métal et un non-métal, associés sous forme d'ions positifs et négatifs.

Les formules chimiques des composés ioniques binaires

Pour établir la formule d'un composé ionique, on place d'abord le métal et ensuite le non-métal. (*Exemples* : NaCl, MgS, Na_2O, SrO…)

Dans le nom, le premier terme est formé du radical du nom du non-métal, suivi de la terminaison « ure » ou « oxyde ».

Le deuxième terme indique le métal concerné. Les deux éléments sont reliés par la préposition « de » (*Exemples* : NaCl : chlorure de sodium, MgS : sulfure de magnésium, Na_2O : oxyde de sodium, SrO : oxyde de strontium). Dans les composés ioniques, on n'utilise pas de préfixe, ni pour le métal, ni pour le non-métal.

Les composés ioniques binaires sont formés d'ions portant des charges opposées qui s'associent sous l'action d'attractions électrostatiques, appelées forces de Coulomb.

On obtient un ion lorsqu'un atome neutre :

– perd un ou plusieurs électrons et se charge positivement. Il porte le nom de **cation** ;
– acquiert un ou plusieurs électrons supplémentaires et se charge négativement. Il porte le nom d'**anion**.

Exemples :

Na^+ : ion ou cation sodium : 11 protons – 10 électrons.
Ca^{2+} : ion ou cation calcium : 20 protons – 18 électrons.
Cl^- : ion ou anion chlorure : 17 protons – 18 électrons.
S^{2-} : ion ou anion sulfure : 16 protons – 18 électrons.

Lorsqu'un atome peut former deux cations différents, on distingue ces deux ions en indiquant leurs charges au moyen de chiffres romains mis entre parenthèses.

Exemples :

Fe^{2+} : ion ou cation fer(II) ou parfois cation ferreux (nomenclature ancienne).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Fe^{3+} : ion ou cation fer(III), anciennement nommé cation ferrique.
Cu^{+} : ion ou cation cuivre(I) ou cation cuivreux (nomenclature ancienne).
Cu^{2+} : ion ou cation cuivre(II) ou cation cuivrique (nomenclature ancienne).

À noter que, dans la vie courante, la nomenclature ancienne est toujours d'actualité (WWW).

Dans tous les cas, la charge portée par le composé ionique est nulle car **l'édifice est électriquement neutre**. Les électrons perdus par l'atome métallique sont entièrement récupérés par un ou plusieurs atomes du non-métal.

Exemples :
NaCl : composé de Na^{+} et de Cl^{-} : chlorure de sodium.
$FeCl_3$: composé de Fe^{3+} et de 3 Cl^{-} : chlorure de fer(III).
CuI_2 : composé de Cu^{2+} et de 2 I^{-} : iodure de cuivre(II).

Le premier terme du nom porte le nom de l'élément associé à l'anion dont on a remplacé la terminaison par « ure » ou « oxyde ». Le second terme est le nom du cation.

Exemples :
LiF : composé de Li^{+} et de F^{-} : fluorure de lithium.
K_2O : composé de 2 K^{+} et de O^{2-} : oxyde de potassium.
Na_3N : composé de 3 Na^{+} et de N^{3-} : azoture de sodium.

On n'utilise pas de préfixe pour le métal.

Le nombre d'électrons capables d'être cédés ou reçus par un atome dépend de sa position dans le tableau périodique qui, elle, est corrélée à sa configuration électronique (voir chapitre 2, fiches 11 et 12).

Les formules chimiques des composés ioniques polyatomiques

Comme l'électroneutralité d'un édifice doit être respectée, les électrons perdus par un atome doivent être intégralement récupérés par un ou plusieurs atomes de nature différente, associés sous le nom de **« radical »**. Les radicaux les plus courants sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	Nom du radical		Nom du radical
OH^-	Ion hydroxyde	HPO_4^{2-}	Ion hydrogénophosphate
NO_2^-	Ion nitrite	$H_2PO_4^-$	Ion dihydrogénophosphate
NO_3^-	Ion nitrate	CO_3^{2-}	Ion carbonate
SO_3^{2-}	Ion sulfite	HCO_3^-	Ion hydrogénocarbonate
HSO_3^-	Ion hydrogénosulfite	CN^-	Ion cyanure
SO_4^{2-}	Ion sulfate	SCN^-	Ion thiocyanate
HSO_4^-	Ion hydrogénosulfate	$C_2O_4^{2-}$	Ion oxalate
PO_3^{3-}	Ion phosphite	MnO_4^-	Ion permanganate
HPO_3^{2-}	Ion hydrogénophosphite	CrO_4^{2-}	Ion chromate
$H_2PO_3^-$	Ion dihydrogénophosphite	$Cr_2O_7^{2-}$	Ion dichromate
PO_4^{3-}	Ion phosphate	$S_2O_3^{2-}$	Ion thiosulfate

Les radicaux polyatomiques sont généralement des anions, à l'exception de H_3O^+ (cation hydronium) et NH_4^+ (cation ammonium).

Copyright © 2015 Dunod.

On utilise fréquemment des suffixes pour nommer les radicaux.

– Si un élément peut former, avec l'oxygène, deux anions polyatomiques différents, les suffixes « ite » et « ate » (ancienne nomenclature) sont parfois utilisés : « ite » pour celui qui contient le moins d'oxygène, « ate » pour celui qui en contient le plus.

Exemples : NO_2^- : ion nitrite ; NO_3^- : ion nitrate ; SO_3^{2-} : ion sulfite ; SO_4^{2-} : ion sulfate.

– Si l'élément peut former avec l'oxygène plus de deux anions polyatomiques, les suffixes « ite » et « ate » de même que les préfixes « hypo » et « hyper » sont utilisés.

Exemples : ClO^- : ion hypochlorite, ClO_2^- : ion chlorite, ClO_3^- : ion chlorate, ClO_4^- : ion perchlorate.

– Si l'hydrogène est le troisième élément d'un anion polyatomique, le nom de l'anion mentionne sa présence.

Exemples : HSO_4^- : ion hydrogénosulfate, $H_2PO_4^-$: ion dihydrogénophosphate.

Dans tous les composés, la somme des charges positives et des charges négatives doit être égale afin d'assurer l'électroneutralité du composé. C'est la raison pour laquelle, dans certains composés, on est amené à utiliser des parenthèses.

Exemples :

$Ca(NO_2)_2$: $Ca^{2+} + 2\ NO_2^-$: nitrite de calcium

$Al_2(SO_4)_3$: $2\ Al^{3+} + 3\ SO_4^{2-}$: sulfate d'aluminium

$Fe_3(PO_4)_2$: $3\ Fe^{2+} + 2\ PO_4^{3-}$: phosphate de fer(II)

Fiche 8

La classification des composés inorganiques

La plupart des composés inorganiques appartiennent à des catégories fondées sur la distinction entre oxydes de non-métaux, oxydes de métaux, acides et bases.

Les oxydes de non-métaux

Les oxydes de non-métaux sont obtenus par combinaison du dioxygène avec un non-métal moins électronégatif.

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

Exemples : SO_2 : dioxyde de soufre ; N_2O_3 : trioxyde de diazote ; P_2O_5 : pentoxyde de diphosphore.

Ces composés sont acides car, introduits dans l'eau, ils forment des **oxoacides** (ou **oxacides**) qui libèrent des protons H^+.

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l)$$

Exemples : $SO_3 \rightarrow H_2SO_4$: sulfate d'hydrogène (anciennement acide sulfurique)

$N_2O_5 \rightarrow HNO_3$: nitrate d'hydrogène (anciennement acide nitrique)

$P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4$: phosphate d'hydrogène (anciennement acide phosphorique)

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Les oxydes de métaux

Les oxydes de métaux sont obtenus par combinaison du dioxygène avec un métal qui, s'il appartient aux deux premières familles du tableau périodique, confère à l'oxyde un caractère basique.

$$4\ K(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ K_2O(s)$$

Exemples : K_2O : oxyde de potassium ; MgO : oxyde de magnésium.

Ces composés sont basiques car, en milieu aqueux, ils forment des **bases** qui libèrent des anions OH^-.

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(aq)$$

Exemples : $Na_2O \rightarrow NaOH$: hydroxyde de sodium ; $MgO \rightarrow Mg(OH)_2$: hydroxyde de magnésium.

Entre ces deux extrêmes du tableau périodique, les éléments forment également des oxydes mais ceux-ci possèdent souvent un caractère amphotère. Un ampholyte est un composé qui, mis en solution dans l'eau, peut se comporter comme une base ou comme un acide, selon les circonstances. Les solutions correspondantes sont dites « amphotères ». Dans certains tableaux périodiques, les éléments basiques sont représentés en bleu, les éléments acides en rouge et les éléments amphotères par les deux couleurs simultanément.

Les acides

Les acides sont des composés qui, en solution aqueuse, libèrent des cations H^+ ou protons. Ces derniers sont toujours associés à une molécule d'eau et forment des cations hydronium H_3O^+.

Il existe deux types d'acides : les **oxacides** qui contiennent de l'oxygène et les **hydracides** qui n'en contiennent pas.

Exemples : H_2SO_4 est un oxacide ; HCl est un hydracide.

Les hydracides sont obtenus par réaction du dihydrogène avec certains non-métaux (F_2, Cl_2, Br_2, I_2 et S_2) :

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ HCl(g)$$

Les bases

Les bases sont des composés qui, en solution aqueuse, libèrent des ions OH^- ou captent des protons H^+. Il peut s'agir d'hydroxydes (composés ioniques) mais aussi de composés moléculaires comme l'ammoniac (NH_3) et les amines ($R\text{-}NH_2$). Les amines sont des composés organiques constitués d'azote (voir chapitre 1, fiche 10).

Exemples : Pour les bases NaOH et NH_3 :

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$
$$NH_3(aq) + H^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq)$$

Les sels

Les sels sont des composés ioniques qui résultent, la plupart du temps, de la réaction entre un acide et une base.

Copyright © 2015 Dunod.

$$Ca(OH)_2(s) + 2\ HNO_3(aq) \rightarrow Ca(NO_3)_2(aq) + 2\ H_2O(l)$$
Base Acide Sel

Exemples : $MgCl_2$ est le sel obtenu par la réaction entre HCl et $Mg(OH)_2$. KBr est le sel obtenu par la réaction entre HBr et KOH. $NaNO_3$ est le sel obtenu par la réaction entre HNO_3 et NaOH. $Fe_2(SO_4)_3$ est le sel obtenu par la réaction entre H_2SO_4 et $Fe(OH)_3$.

En solution aqueuse, la plupart des sels n'existent pas sous forme moléculaire mais sont dissociés en ions :

$$Ca(NO_3)_2(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq)$$

Les sels hydratés

Les sels hydratés sont des composés ioniques, dont la formule moléculaire contient un nombre fixe de molécules d'eau.

Exemples : $BaCl_2 \cdot 2H_2O$: chlorure de baryum dihydraté ; $MgCO_3 \cdot 5H_2O$: carbonate de magnésium pentahydraté.

Fiche 9

La nomenclature des composés organiques

Les composés organiques contiennent tous du carbone. Ils présentent une diversité étonnante. Les atomes de carbone ont, en effet, tendance à se combiner entre eux de façon quasi illimitée. Ils se combinent également à d'autres éléments (H, O, N, S).

Les composés organiques les plus simples sont ceux qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène et sont appelés **hydrocarbures**.

Les alcanes

On appelle **alcanes**, les hydrocarbures saturés qui contiennent un maximum d'atomes d'hydrogène par rapport aux atomes de carbone (tétravalents). Ces derniers sont liés entre eux par des liaisons simples.

Les composés appartenant à la famille des alcanes sont désignés par un nom dont la **terminaison** est « ane ». Ils se distinguent les uns des autres par une racine qui indique le nombre d'atomes de carbone.

Exemples :

CH_4	1C : méth → méthane
CH_3-CH_3	2C : éth → éthane
CH_3-CH_2-CH_3	3C : prop → propane
CH_3-CH_2-CH_2-CH_3	4C : but → butane

Les alcanes forment des **chaînes hydrocarbonées** ou **alkyles**, qui peuvent être linéaires, cycliques ou ramifiées.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Les alcènes

On nomme **alcènes**, les chaînes hydrocarbonées qui comportent au moins une double liaison entre deux atomes de carbone. Ils sont désignés par la **terminaison « ène ».**

Exemples :

$CH_2=CH_2$	2C : éth → éthène
$CH_2=CH-CH_3$	3C : prop → prop-1-ène (Comme il n'y a pas d'ambiguïté possible, le chiffre 1 n'est généralement pas indiqué)
$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	4C : but → but-1-ène
$CH_3-CH=CH-CH_3$	4C : but → but-2-ène

La position de la double liaison est indiquée à l'aide d'un chiffre placé entre la racine et le suffixe « ène ». Le chiffre est celui du premier carbone impliqué dans la double liaison. Ce chiffre doit être le plus petit possible.

Les alcynes

On nomme **alcynes**, les chaînes hydrocarbonées qui comportent au moins une liaison triple. Ils sont désignés par la **terminaison « yne ».**

Exemples :

$CH\equiv CH$	2C : éth → éthyne
$CH_3-C\equiv CH$	3C : prop → prop-1-yne
$CH\equiv C-CH_2-CH_3$	4C : but → but-1-yne
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	4C : but → but-2-yne

La position de la triple liaison doit être indiquée à l'aide d'un chiffre placé entre la racine et le suffixe « yne ». Le chiffre est celui du premier carbone impliqué dans la triple liaison et doit être le plus petit possible. On numérote la chaîne à partir d'une extrémité de telle façon que l'indice du carbone porteur de la ramification soit minimal.

Lors de la numérotation du composé, on peut indifféremment numéroter de gauche à droite ou de droite à gauche, mais il faut veiller à ce que les chiffres attribués aux insaturations (liaisons double ou triple) soient les plus petits possibles.

Fiche 10

Les fonctions organiques

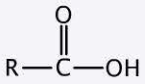
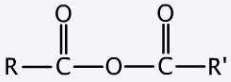
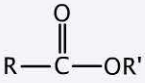
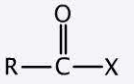
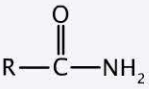
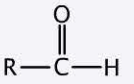
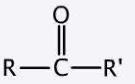
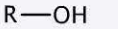
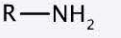
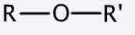
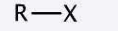
De nombreux composés organiques contiennent un ou plusieurs **hétéroatomes** (atomes de nature autre que le carbone et l'hydrogène). Le groupe contenant le ou les hétéroatome(s) est appelé groupe fonctionnel ou **fonction**. Le groupe fonctionnel est fixé ou inséré dans un hydrocarbure ; il confère à la molécule des propriétés spécifiques et est responsable de la réactivité de la molécule. La chaîne hydrocarbonée étant généralement inerte, elle est représentée dans la molécule par la lettre R–. Le trait indique que la chaîne hydrocarbonée a perdu un atome d'hydrogène de manière à pouvoir fixer la fonction. Cette chaîne est appelée **radical alkyle**.

Copyright © 2015 Dunod.

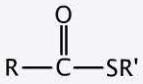
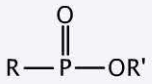
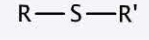
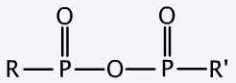
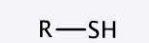
Exemples :

CH_3–	1C → radical méthyle
CH_3-CH_2–	2C → radical éthyle
CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2–	5C → radical pentyle

Les principales fonctions organiques sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Fonction chimique	Formule	Suffixe	Préfixe
Acide carboxylique		Acide ...ique ou oïque	carboxy
Anhydride		Anhydride ...oïque	-
Ester		oate de ...yle	Alkyloxy ou carbonyl
Halogénure d'acide		Halogénure de	Halogéno
Amide		amide	-
Nitrile		nitrile	cyano
Aldéhyde		al	formyl
Cétone		one	oxo
Alcool		ol	hydroxy
Amine		amine	amino
Ether-oxyde		alkyloxy ou Oxa	-
Composés halogénés		-	halogéno

Lorsque les composés comportent du soufre au lieu d'oxygène ou du phosphore au lieu de carbone, on obtient :

	Thioester		Ester phosphorique
	Thioéther		Anhydride phosphorique
	Thiol ou mercaptan		

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Le but de l'utilisation de préfixes et de suffixes est d'établir un langage commun à l'ensemble de la communauté scientifique mondiale.

Les règles de nomenclature ont été fixées pour la chimie organique en 1965 par l'**IUPAC** : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée. C'est également l'IUPAC qui a établi les règles de nomenclature des composés inorganiques. Certaines de ces règles ont été modifiées en 1988.

La nomenclature systématique en chimie organique permet de dénommer tous les composés, quelle que soit leur complexité. Cependant, pour diverses raisons, beaucoup de composés organiques importants gardent des noms courants qui ne donnent aucune indication précise quant à leur structure.

Fiche 11

Les aspects quantitatifs

Chaque atome comporte le même nombre de protons et d'électrons : l'atome est électriquement neutre.

C'est le nombre de protons du noyau qui détermine la nature d'un atome et, par conséquent, la nature de l'élément.

Le nombre de protons est représenté par le **numéro atomique *Z***.

Exemples : Un atome de C possède 6 protons ; le nombre atomique de l'élément C est $Z = 6$. Un atome de Ni possède 28 protons ; le nombre atomique de l'élément Ni est $Z = 28$.

Il peut arriver que des atomes de même nombre atomique Z n'aient cependant pas la même masse. La différence de masse est due au nombre de neutrons contenus dans le noyau de l'atome, qui peut être différent.

Exemple : Il existe des atomes de carbone $Z = 6$ qui possèdent 6 neutrons, 7 neutrons, 8 neutrons. Ces trois formes de carbone portent le nom d'**isotopes**.

Fiche 12

Les isotopes

La somme des nombres de protons et de neutrons d'un noyau détermine le **nombre de masse *A***.

Exemple : Pour le carbone :
– 6 protons + 6 neutrons : nombre de masse $A = 12$
– 6 protons + 7 neutrons : nombre de masse $A = 13$
– 6 protons + 8 neutrons : nombre de masse $A = 14$

Le nombre de neutrons est donné par la soustraction de Z à A $(A - Z)$.

Pour différencier deux isotopes :
– le nombre Z est placé en indice à gauche du symbole de l'élément,
– le nombre A est placé en exposant à gauche du symbole de l'élément.

Copyright © 2015 Dunod.

Exemple : $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{56}_{26}Fe$

Les trois isotopes de l'atome carbone sont le $^{12}_{6}C$ (appelé carbone–12), le $^{13}_{6}C$ (carbone–13) et le $^{14}_{6}C$ (carbone–14). La forme de carbone qu'on trouve dans la nature est la forme stable et prépondérante, il s'agit du carbone $^{12}_{6}C$. Le carbone $^{14}_{6}C$ présente des propriétés radioactives, associées à des modifications qui transforment le noyau de l'atome.

Fiche 13

L'unité de masse atomique

Comme l'atome est extrêmement petit (noyau ~ $1 \cdot 10^{-10}$ m et nuage ~ $1 \cdot 10^{-15}$ m) et n'est pas visible à l'œil nu, il est très difficile d'en mesurer la masse.

Pour simplifier la tâche, on va choisir une référence. Dans le système international (S.I.) (WWW), la référence est l'isotope de carbone–12 pur, auquel on assigne exactement une masse de 12 unités (12 u).

Une **unité u** correspond à un douzième de la masse réelle d'un atome de carbone–12, masse estimée par mesure spectroscopique et équivalente à $1{,}660 \cdot 10^{-27}$ kg (= 1 u).

La masse de chaque atome est toujours rapportée à cette unité de masse atomique u.

Exemples :
^{1}H : 1,000 × u soit $1{,}660 \cdot 10^{-27}$ kg
^{12}C : 12,000 × u soit $19{,}92 \cdot 10^{-27}$ kg
^{16}O : 16,000 × u soit $26{,}56 \cdot 10^{-27}$ kg

Bien que la masse d'un atome de carbone–12 soit exactement de 12,00 u, pour obtenir la masse d'un échantillon de carbone naturel, il faut évidemment tenir compte de la proportion massique de chacun des isotopes.

Les proportions isotopiques sont généralement exprimées en pourcentages massiques. Les pourcentages isotopiques peuvent légèrement varier d'un livre à l'autre en fonction des techniques de détermination utilisées. Le choix de l'échantillon peut également introduire des différences.

La composition isotopique de O dans $H_2O(l)$ peut être légèrement différente de sa composition isotopique dans le $CaCO_3(s)$.

On trouve dans la nature :
– 98,892 % d'atomes de carbone–12,
– 1,108 % d'atomes de carbone–13,
– une très petite proportion de carbone–14.

La **masse atomique (*M*)** du carbone est donc la moyenne pondérée des masses atomiques de chacun des isotopes.

Exemples : Contribution du ^{12}C : 0,98892 × 12,000 u = 11,87 u. Contribution du ^{13}C : 0,01108 × 13,000 u = 0,1440 u. On néglige la contribution du carbone–14.

La masse atomique moyenne d'un atome de carbone : M = 11,87 u + 0,1440 u = 12,01 u (WWW).

Ceci explique pourquoi les masses atomiques ne sont pas des nombres entiers.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Fiche 14

La masse molaire

Les quantités extrêmement petites ne peuvent être manipulées. Cependant, si on convertit les unités u en grammes, on constate que les masses de 1,01 g d'H, de 12,01 g de C et de 16,00 g d'O contiennent toutes un même nombre d'atomes identiques. Ce nombre est le **nombre d'Avogadro** dont la valeur est de $6{,}022 \cdot 10^{23}$.

C'est le nombre d'Avogadro qui est choisi, dans le système S.I., comme unité de matière en chimie (symbole N_A – unité mol^{-1}).

Exemples : 12,01 g de carbone représentent 1 mole d'atomes de C et contiennent $6{,}022 \cdot 10^{23}$ atomes de C.

63,55 g de cuivre représentent 1 mole d'atomes de Cu et contiennent $6{,}022 \cdot 10^{23}$ atomes de Cu.

La masse d'une mole d'atomes d'un élément est appelée **masse molaire (*M*)**. Elle s'exprime en $g \cdot mol^{-1}$.

Exemple : La masse atomique du sodium vaut 22,99 u et sa masse molaire vaut 22,99 $g \cdot mol^{-1}$.

De façon analogue, on associe à chaque molécule une **masse moléculaire**. Celle-ci est obtenue en sommant les masses atomiques des éléments dont elle est constituée.

Exemples : La molécule d'O_2 a une masse moléculaire égale à deux fois la masse atomique de O soit $2 \times 16{,}00$ u.

La molécule de CO_2 a une masse moléculaire égale à la somme de la masse atomique de C et de deux fois la masse atomique de O, soit $12{,}01 \text{ u} + 2 \times 16{,}00 \text{ u} = 44{,}01$ u.

Les masses molaires de O_2 et de CO_2 sont exprimées, elles aussi, en $g \cdot mol^{-1}$ et elles correspondent à la masse d'une mole de molécules, soit à la masse de $6{,}022 \cdot 10^{23}$ molécules.

Exemples : Masse molaire de O_2 : $M = 32{,}00$ $g \cdot mol^{-1}$.

Masse molaire du CO_2 : $M = 44{,}01$ $g \cdot mol^{-1}$.

La notion de masse molaire nous sera indispensable dans la partie réservée à la stœchiométrie des réactions chimiques.

Fiche 15

Les formules empiriques et moléculaires

La masse molaire d'un composé peut être déterminée à l'aide de sa formule chimique. En se basant sur la proportion de chaque élément présent dans le composé, on peut établir pour chacun d'eux, le rapport entre sa masse et la masse totale du composé.

On obtient de cette façon la composition de celui-ci qui, si elle est ramenée à 100,00 g de composé, définit la composition en **pourcentages massiques**, encore appelée **composition centésimale**.

Copyright © 2015 Dunod.

Exemple

Dans une mole de CO_2, soit 44,01 g, on trouve :

$$\%\text{ de C} = \frac{\text{Masse de carbone}}{\text{Masse de } CO_2} = \frac{12{,}01\text{ g}}{44{,}01\text{ g}} = 0{,}2729 = 0{,}2729 \times 100 = 27{,}29\ \%$$

$$\%\text{ de O} = \frac{\text{Masse d'oxygène}}{\text{Masse de } CO_2} = \frac{32{,}00\text{ g}}{44{,}01\text{ g}} = 0{,}7271 = 0{,}7271 \times 100 = 72{,}71\ \%$$

Le composé CO_2 est donc constitué de 27,29 % de carbone et de 72,71 % d'oxygène.

Il est recommandé d'utiliser, dans les calculs impliquant des masses molaires, un nombre à deux décimales.

Il est relativement facile de déterminer expérimentalement la composition centésimale d'un composé inconnu. Cette détermination permet ensuite de trouver la formule empirique du composé.

La **formule empirique** (ou **brute**) d'un composé est formée par la juxtaposition des symboles atomiques avec les indices appropriés (entiers) qui permettent l'écriture la plus simple de la formule donnant la composition chimique. L'ordre d'apparition des symboles est l'ordre alphabétique, sauf pour les composés contenant du carbone et de l'hydrogène pour lesquels C et H sont nommés en premier et dans cet ordre.

Cette information est souvent capitale pour un chimiste confronté, lors d'une synthèse, à l'apparition d'un produit nouveau.

Exemple

Lors d'une synthèse, un chimiste obtient un composé dont la composition centésimale, obtenue de façon expérimentale, est la suivante : 76,57 % de carbone, 6,43 % d'hydrogène et 17,00 % d'oxygène. Quelle est la formule empirique de ce composé ?
Ce problème concret se résout en trois étapes.

1. On convertit les pourcentages en masses.

100,00 g de composé inconnu contiennent 76,57 g de C, 6,43 g de H et 17,00 g de O.

2. On transforme les masses respectives de C, H et O (*m*) en quantités de matière *n*, de la façon suivante :

$$n = \frac{\text{Masse de l'élément}}{\text{Masse atomique de l'élément}}$$

$$n\text{C} = \frac{76{,}57\text{ g}}{12{,}01\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6{,}376\text{ mol de C}$$

$$n\text{H} = \frac{6{,}43\text{ g}}{1{,}01\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6{,}366\text{ mol de H}$$

$$n\text{O} = \frac{17{,}00\text{ g}}{16{,}00\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}063\text{ mol de O}$$

On obtient la formule suivante : $C_{6,376}\,H_{6,366}\,O_{1,063}$

3. On transforme tous les indices en nombres entiers en divisant chaque indice par le plus petit d'entre eux (1,063 dans cet exemple).

$C_{6,376/1,063}\,H_{6,366/1,063}\,O_{1,063/1,063}$

→ $C_{5,998}\,H_{5,989}\,O_{1,000}$

→ **Formule empirique** : $(C_6H_6O)_n$: nombre d'atomes relatifs

n est un facteur entier.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La formule moléculaire, par opposition à la formule empirique, donne le nombre exact d'atomes qui composent une molécule.

Les indices de la **formule moléculaire** sont soit identiques aux indices de la formule empirique, soit égaux à des multiples de ces derniers.

Pour établir la formule moléculaire d'un composé, il faut comparer la masse molaire déduite de la formule empirique à la masse molaire du composé qui aura été déterminée indépendamment, de manière expérimentale. Le rapport entre ces deux grandeurs définit le facteur multiplicateur entier (n) qui permet de calculer les indices de la formule moléculaire à partir de ceux de la formule empirique.

Exemple : Si la masse molaire expérimentale du composé inconnu vaut 188,32 g et que la masse de la formule empirique de C_6H_6O est égale à 94,12 g :

$$\text{n = Facteur entier} = \frac{\text{Masse molaire expérimentale}}{\text{Masse molaire empirique}} = \frac{188{,}32\ \text{g}}{94{,}12\ \text{g}} = 2{,}00$$

La formule moléculaire du composé est : $(C_6H_6O_1)_2$, soit $C_{12}H_{12}O_2$.

Fiche 16

Écriture des réactions chimiques

Une réaction chimique se traduit par une équation chimique, aussi appelée équation stœchiométrique, composée de formules de corps simples ou de corps composés qui représentent les espèces mises en présence dans un milieu réactionnel.

Exemple : $CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$ est la traduction de : « lorsqu'on fait réagir une mole de méthane avec deux moles de dioxygène, on obtient une mole de dioxyde de carbone et deux moles d'eau ».

Attention : dans les réactions nucléaires, on ne considère pas des moles mais bien des atomes. La réaction « Ra → Rn + rayonnement α » se traduit : « un atome de radium se transforme en un atome de Rn et émet une particule α ».

Les substances du membre de gauche de l'équation, représentées par leur formule, sont appelées **réactifs**, celles de droite sont les **produits**.

Il est souvent nécessaire de préciser les états physiques des composés mis en présence ; ceux-ci sont indiqués entre parenthèses. (g) = gaz ; (l) = liquide ; (s) = solide ; (aq) = en solution aqueuse.

Exemple : $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$

L'écriture ionique et moléculaire

Une **équation chimique** qui modélise la transformation de molécules et d'atomes lors de la réaction peut se représenter de deux façons différentes :

– sous forme moléculaire,

– sous forme ionique.

L'écriture moléculaire permet, dans un laboratoire, de choisir exactement les substances qu'on souhaite mettre en présence.

Exemple : $HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$

Copyright © 2015 Dunod.

L'écriture ionique utilisée lors de la dissociation des composés ioniques ou de l'ionisation de certains composés covalents, a pour avantage d'indiquer les entités réellement responsables de la réaction.

Exemple : $H^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$

Dans ce cas, l'équation chimique se simplifie comme une équation mathématique :

$$H^+(aq) + \cancel{Cl^-(aq)} + \cancel{Na^+(aq)} + OH^-(aq) \rightarrow \cancel{Na^+(aq)} + \cancel{Cl^-(aq)} + H_2O(l)$$

Les ions qui se simplifient sont appelés « **ions spectateurs** » : ils n'interviennent pas dans le déroulement de la réaction. Leur présence est néanmoins indispensable pour assurer l'électroneutralité de la solution.

L'écriture ionique montre en fait que la réaction entre HCl(*aq*) et NaOH(*aq*) est une réaction acide-base qui combine un proton et un ion hydroxyde pour former une molécule d'eau :

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$$

En pratique, tous les composés ioniques ne s'écrivent pas nécessairement sous forme ionisée. Il est donc utile de disposer d'une Table qui reprend les composés susceptibles, en milieu aqueux, de s'écrire sous forme ionisée plutôt que sous forme moléculaire.

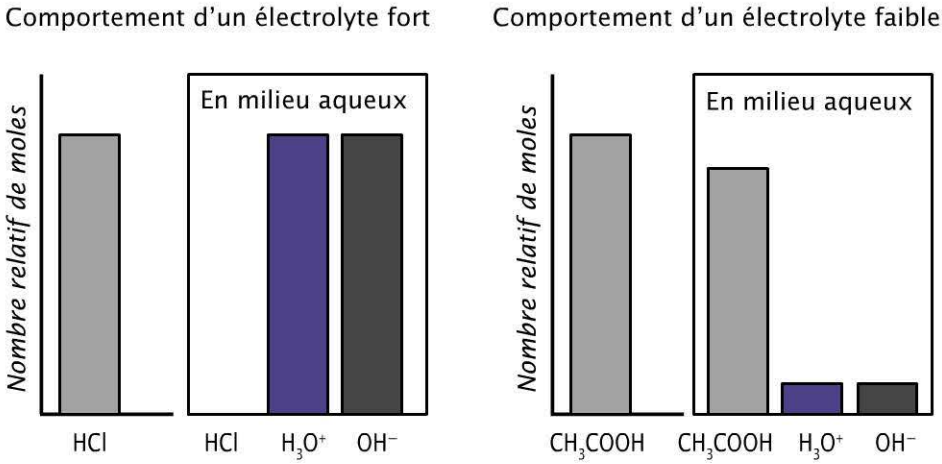
S'écrivent sous forme ionique ou moléculaire en solution aqueuse :

Sous forme ionique	Sous forme moléculaire
	H_2O et CO_2
Tous les acides forts	Tous les acides faibles
Toutes les bases fortes	Toutes les bases faibles
Tous les sels solubles	Tous les sels insolubles
	Tous les oxydes
	Tous les composés organiques solubles

Les acides forts, bases fortes et sels solubles sont des composés qui se dissocient totalement en milieu aqueux ; on dit que ce sont des **électrolytes** forts. Les électrolytes faibles ne se dissocient que partiellement, un équilibre s'établit entre les ions et les molécules.

Exemples : $HCl(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$: **électrolyte fort**

$CH_3COOH(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$: **électrolyte faible**



Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Les solutions qui sont constituées essentiellement d'ions sont conductrices d'électricité.

Attention, les sels insolubles peuvent être des électrolytes forts.

Exemple : $BaCO_3(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

En phase aqueuse, on trouve **UNIQUEMENT** des ions Ba^{2+} et CO_3^{2-} ; le $BaCO_3$ est lui, en phase solide. Le pourcentage d'ions produits est cependant très petit et la solution est dans ce cas dans l'incapacité de conduire le courant électrique.

Pour savoir si un sel est soluble ou non, on se réfère aux règles de solubilité qui sont consignées dans la Table 2 des Tables de constantes (WWW). En règle générale, tous les composés qui contiennent soit un métal alcalin, soit le cation ammonium sont solubles. Ainsi, Na_2CO_3, K_2S, Na_3PO_4 et LiOH sont solubles. Les métaux alcalins et le cation ammonium sont prioritaires sur l'anion auquel ils sont associés.

Fiche 17

Comment équilibrer une réaction chimique

Revenons à l'équation : $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$

Sous cette forme, l'équation est dite équilibrée ou encore pondérée. Le nombre d'atomes de chaque espèce se conserve : « *Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme* » (Antoine Lavoisier). La masse des réactifs engagés au cours de la réaction est égale à la masse des produits obtenus.

Pour équilibrer correctement une équation chimique, on fait précéder les formules de coefficients entiers ou fractionnaires. Ces coefficients désignent les rapports dans lesquels les réactifs réagissent entre eux et forment les produits (un peu comme pour une recette de cuisine).

Partons de l'équation non équilibrée : $CH_4(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$

Elle s'équilibre par simple comparaison des deux membres :

1. Il y a un atome de C à gauche et un atome de C à droite : le compte est bon.

2. Comme il y a quatre atomes de H à gauche, on doit trouver quatre atomes de H à droite. Or, il n'y en a que deux dans la formule de l'eau ; la molécule est affectée d'un coefficient 2.

3. On trouve deux atomes d'O à gauche et quatre atomes d'O à droite. Le symbole de la molécule de O_2 doit être multiplié par 2.

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

En suivant cette approche, la réaction est facilement et correctement équilibrée. Les facteurs 2 placés devant O_2 et H_2O sont appelés **coefficients stœchiométriques**.

– À l'échelle microscopique (ou moléculaire), ces coefficients signifient qu'une molécule de CH_4 réagit avec deux molécules de O_2 pour former une molécule de CO_2 et deux molécules de H_2O.

– À l'échelle macroscopique, ces coefficients indiquent qu'une mole de CH_4 réagit avec deux moles de O_2 pour former une mole de CO_2 et deux moles d'H_2O.

Copyright © 2015 Dunod.

La notion d'équivalence

C'est bien sûr l'aspect macroscopique que le chimiste privilégie dans tous les aspects quantitatifs. Aussi, pour pouvoir être comparées dans l'équation :

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

les quantités de CH_4, de O_2, de CO_2 et de H_2O sont rapportées à une même quantité de matière, soit une mole, de manière à pouvoir établir une équivalence entre elles :

On écrira $n\mathrm{CH}_4 = \dfrac{n\mathrm{O}_2}{2} = n\mathrm{CO}_2 = \dfrac{n\mathrm{H}_2\mathrm{O}}{2}$

Plus généralement, pour une équation de la forme :

$$\mathrm{a\ A} + \mathrm{b\ B} \rightarrow \mathrm{c\ C} + \mathrm{d\ D}$$

On écrira : $\dfrac{n_\mathrm{A}}{\mathrm{a}} = \dfrac{n_\mathrm{B}}{\mathrm{b}} = \dfrac{n_\mathrm{C}}{\mathrm{c}} = \dfrac{n_\mathrm{D}}{\mathrm{d}}$

Cette équation permet d'établir toutes les égalités nécessaires à la comparaison entre réactifs et produits :

$$n_\mathrm{A} = \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{b}} \cdot n_\mathrm{B} = \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{d}} \cdot n_\mathrm{D}$$

$$n_\mathrm{C} = \frac{\mathrm{c}}{\mathrm{b}} \cdot n_\mathrm{B} = \ldots$$

Rappelons que l'unité principale en chimie est la **mole** mais qu'il est impossible de mesurer directement des quantités en moles. On ne peut travailler qu'en unités de masse, c'est-à-dire en kilogrammes ou en grammes.

La conversion en moles (n) à partir des masses mesurées (m) se fait par l'intermédiaire de la masse molaire (M) de la substance considérée selon la relation :

$$n = \frac{\text{Masse (en g)}}{\text{Masse molaire (en g} \cdot \text{mol}^{-1})} = \frac{m}{M}$$

Le réactif limitant

Lorsqu'on fait réagir les réactifs en utilisant des quantités qui respectent le rapport des coefficients stœchiométriques, on travaille dans des conditions dites stœchiométriques. Cette approche n'est cependant pas la plus courante. Le plus souvent, un des réactifs est présent en quantité limitée et on le fait réagir avec un autre réactif mis volontairement en excès.

Si le réactif en quantité limitée est entièrement consommé au cours de la réaction, on dit qu'il est **limitant**. C'est lui qui détermine la quantité de produit(s) susceptible(s) d'être formé(s).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Ce raisonnement est très simple à comprendre, il suffit de le transposer en un exemple de la vie courante.

Exemple : Imaginez que vous soyez amené à préparer une pizza qui, selon la recette de votre livre de cuisine, nécessite l'utilisation des ingrédients suivants :
– 1 rouleau de pâte à pizza,
– 3 tomates,
– 10 olives noires,
– 2 feuilles de basilic,
– 1 boule de Mozzarella.
Dans votre réfrigérateur, vous disposez de 3 rouleaux de pâte, de 4 tomates, de 22 olives noires, de 5 feuilles de basilic et de 2 boules de Mozzarella.
Combien de pizza(s) pourrez-vous préparer si vous suivez scrupuleusement la recette proposée ?

Dans cet exemple, il est évident que le nombre de tomates est l'ingrédient limitant. Dix des 22 olives serviront à préparer une pizza, les 12 olives restantes ne suffiront pas pour en préparer une deuxième (idem pour la pâte, la Mozzarella et le basilic). À l'exception des tomates, tous les ingrédients sont, quant à eux, en suffisance ou **en excès**.

Remarque : Le réactif limitant n'est pas nécessairement le constituant affecté du plus petit coefficient stœchiométrique.

En chimie, dans les calculs stœchiométriques, pour trouver le réactif limitant, il ne faut **JAMAIS** raisonner en comparant des masses de réactifs mais bien **TOUJOURS** en comparant des quantités de matière (moles).

Fiche 20

Le rendement de réaction

Lors de la synthèse de composés minéraux ou organiques, il est souvent utile d'estimer le rendement de la réaction. En effet, la stœchiométrie de la réaction indique la masse exacte de produits à recueillir pour autant que la réaction se déroule de façon optimale et qu'on puisse récupérer 100 % des produits formés. Dans la pratique, les choses se passent souvent différemment pour de multiples raisons.

Exemple : On peut en manipulant :
– n'avoir pas exactement pesé les quantités de réactifs de départ,
– n'avoir pas scrupuleusement respecté les conditions de température ou de pression requises,
– avoir fait preuve de maladresse au moment de recueillir les produits et en avoir ainsi perdu une certaine quantité.

Dans ce cas, si on veut connaître le **rendement réel** (ou **expérimental**) de la réaction, il faut comparer la masse recueillie au cours de l'expérience à celle qu'on est supposé obtenir théoriquement. Ce rapport, multiplié par 100, exprime le pourcentage de rendement.

$$\text{Pourcentage (\%) de rendement} = \frac{\text{Rendement réel (g ou mol)}}{\text{Rendement théorique (g ou mol)}} \times 100$$

Copyright © 2015 Dunod.

La stœchiométrie en solution

Dans une réaction chimique, il est important que le contact entre les réactifs puisse avoir lieu correctement. On sait en effet qu'au moment de la réaction, une molécule ou un atome de réactif A doit posséder une énergie suffisante pour pouvoir efficacement entrer en collision avec une molécule ou un atome de réactif B. Auquel cas, les nuages atomiques s'interpénètrent et un échange d'électrons peut avoir lieu. Aussi, meilleur est le contact, plus la réaction a de chances de se produire de façon optimale. Ces concepts cinétiques seront développés plus loin (voir chapitre 7).

Exemple : Deux blocs de réactifs métalliques solides et mis au contact l'un de l'autre seront moins enclins à réagir entre eux que si ces deux mêmes solides sont mis en présence sous forme de fines poudres offrant une surface de contact beaucoup plus grande.

C'est une des raisons pour lesquelles le chimiste privilégie les réactions en solutions (aqueuses ou dans d'autres solvants). En effet, dans ces conditions, les molécules de réactif A sont dans une situation de dispersion maximale, elles ont tout le loisir de se déplacer pour entrer efficacement en collision avec les molécules de l'autre réactif B, elles aussi parfaitement dispersées.

La concentration molaire volumique

Pour rappel, une **solution** est un mélange liquide homogène dans lequel on trouve un ou plusieurs constituant(s) minoritaire(s), appelé(s) **soluté(s)**. Le composant majoritaire du mélange est appelé **solvant**. L'eau et l'hexane sont les solvants les plus communs : le premier dissout de nombreuses substances polaires ou ioniques (l'eau est considérée comme un solvant universel : la plupart des composés y sont solubles mais à des degrés divers), l'autre dissout la plupart des composés organiques non polaires. Dans les organismes vivants, toutes les réactions chimiques ont lieu en solution aqueuse.

Quantitativement, une solution est caractérisée par sa **concentration**. Celle-ci s'exprime, à une température donnée, par la quantité de matière de soluté contenue dans un volume de solution, très souvent 1 litre.

$$C_{\text{soluté}} = \frac{n_{\text{soluté}}\,(\text{mol})}{\text{Volume de solution (L)}}$$

Si plusieurs solutés sont présents dans la solution, la concentration s'exprime séparément pour chacun d'eux.

La concentration est aussi appelée **concentration molaire volumique**.

Si la quantité de matière de soluté est faible, la solution est dite **diluée** ; dans le cas contraire, la solution est **concentrée** (WWW).

Pour préparer une solution aqueuse, on pèse habituellement une quantité précise d'un soluté donné qu'on introduit dans une fiole jaugée (ou matras) de volume connu (1 L par

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

exemple) contenant déjà une certaine quantité d'eau qui permet de dissoudre le soluté. Une fois celui-ci dissous, on rajoute avec précaution la quantité d'eau nécessaire pour atteindre le trait de jauge indiquant le volume final de solution. On peut bien sûr utiliser des contenants de capacités différentes : 100 mL, 250 mL, 2 L… La concentration de la solution ainsi préparée s'exprime en mol · L^{-1} (WWW).

Fiche 23

Les pourcentages massique et volumique

On peut aussi exprimer la concentration d'une solution en pourcentage. Dans ce cas, on exprime la quantité de soluté par rapport à une masse ou à un volume de solution. Dans un problème stœchiométrique, lorsque le pourcentage est exprimé sans aucune précision, il s'agit toujours d'un pourcentage en masse.

Exemples : Une solution aqueuse de H_2SO_4 à 35,7 % signifie que, dans 100,0 g de solution, on trouve 35,7 g d'acide (H_2SO_4) et 64,3 g de solvant (H_2O).

Une solution aqueuse d'éthanol (C_2H_5OH) à 95,0 % en volume signifie que 100,0 mL de solution contiennent 95,0 mL d'éthanol et 5,0 mL d'eau.

Fiche 24

La molalité

La molalité ($\bar{m}$) est une façon d'exprimer la concentration d'une solution qui a l'avantage d'être indépendante de la température. Il suffit pour cela d'exprimer la quantité de soluté, non plus par rapport à un volume de solution, mais par rapport à la masse de solvant. Une concentration molaire (aussi appelée molarité) dépend du volume de solution, qui est sensible à la température. Une molalité dépend de la masse de solvant qui, elle, est insensible à la température.

$$\bar{m} = \frac{\text{Quantité de soluté (mol)}}{\text{Masse de solvant (kg)}}$$

Exemple : La molalité d'une solution formée par le mélange de 0,30 mol de méthanol (CH_3OH) dans 600,0 g d'eau vaut :

$$\bar{m} = \frac{0{,}30 \text{ mol}}{0{,}600 \text{ kg}} = 0{,}50 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d'eau, ou 0,50 molal}$$

Fiche 25

Les fractions molaire et massique

La fraction molaire (x) est une grandeur qu'on utilise généralement lorsqu'on travaille avec des mélanges de composés (gazeux ou autres).

Copyright © 2015 Dunod.

Elle exprime le rapport entre la quantité de matière de soluté d'une espèce (n_i) et la somme des quantités de matières de toutes les espèces présentes en solution (n_T).

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

C'est une grandeur sans dimension qui n'a donc pas d'unité et la somme des fractions molaires de tous les composants du mélange est égale à 1.

Exemple

On introduit 0,3000 mol de méthanol et 0,5000 mol d'éthanol dans 600,0 mL d'eau. Que valent les fractions molaires du méthanol, de l'éthanol et de l'eau dans la solution ? Tous les composants doivent être exprimés en moles.

600,0 mL d'eau = 600,0 g d'eau

$$n_{eau} = \frac{600,0 \text{ g}}{18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 33,30 \text{ mol} \qquad x_{méthanol} = \frac{0,3000}{0,3000 + 0,5000 + 33,30} = 0,009$$

$$x_{eau} = \frac{33,30}{0,3000 + 0,5000 + 33,30} = 0,976 \qquad x_{éthanol} = \frac{0,5000}{0,3000 + 0,5000 + 33,30} = 0,015$$

La somme des fractions molaires (0,009 + 0,015 + 0,976) vaut 1.

On peut aussi décider d'utiliser plutôt que les nombres de moles, les masses de chacune des espèces chimiques constitutives, m_1, m_2 ... m_i.

La fraction massique (w) du constituant 1 est définie par :

$$w_1 = \frac{m_1}{\sum_i m_i} \times 100$$

La fraction massique du constituant 2 par :

$$w_2 = \frac{m_2}{\sum_i m_i} \times 100$$

La somme des fractions massiques ($w_1 + w_2 + \ldots + w_i$) vaut 100 %.

Fiche 26

La masse volumique

Très souvent, les informations figurant sur les flacons de solutions aqueuses commerciales sont exprimées non pas en concentration molaire, mais en pourcentage massique.

Exemple : Une solution aqueuse de HCl à 37,0 %.

Pour pouvoir convertir cette information en concentration molaire, il faut connaître la masse exacte d'un volume précis de solution, c'est-à-dire la **masse volumique** $\left(\frac{m}{V}\right)$.

$$\left(\frac{m}{V}\right) = \frac{\text{Masse de solution (g)}}{\text{Volume de solution (L)}}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La masse volumique d'une solution s'exprime habituellement en $g \cdot mL^{-1}$ ou en $kg \cdot L^{-1}$. Dans certains manuels de chimie, on parle de **densité** plutôt que de masse volumique.

Exemple : Une solution de masse volumique 0,898 $g \cdot mL^{-1}$ a une densité de 0,898.

La densité est définie comme un rapport de masses volumiques. Dans le cas de liquides et de solides, il s'agit du rapport entre la masse volumique de l'échantillon et la masse volumique de l'eau à 4 °C, qui vaut exactement 1,000 $g \cdot mL^{-1}$ (WWW). La valeur numérique est donc la même, mais la densité est un nombre sans unités. Ainsi, la densité de l'eau vaut 1,00.

Dans le cas des gaz, la masse volumique du gaz est rapportée à la masse d'1 L d'air à la température de 0 °C et sous une pression de 1 atm.

$$d_{gaz} = \frac{\left(\frac{m}{V}\right)_{gaz}}{\left(\frac{m}{V}\right)_{air}} = \frac{M_{gaz}}{M_{air}} = \frac{M_{gaz}\,(g \cdot mol^{-1})}{29\ g \cdot mol^{-1}}$$

Avec M : masse molaire.

Pour relier la densité d'un gaz à sa masse molaire, on pose :

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot P}$$

$$\text{ou } M = \frac{m \cdot R \cdot T}{V \cdot P} = \left(\frac{m}{V}\right) \times \frac{R \cdot T}{P}$$

En tenant compte de la composition de l'air (78 % de N_2, 21 % de O_2 et 1 % d'Ar) et des masses molaires respectives : $M_{air} = 29\ g \cdot mol^{-1}$.

Les autres constituants de l'air sont considérés comme minoritaires (voir chapitre 5, fiche 11).

Fiche 27

La dilution

On peut, dans certaines situations, être amené à devoir préparer une solution diluée à partir d'une autre solution plus concentrée, appelée solution « mère », contenant le même soluté.

La technique consiste à prélever un certain volume de solution de concentration connue et à ajouter du solvant jusqu'à atteindre un volume plus grand déterminé par le contenant. Cette opération porte le nom de **dilution**.

La dilution repose sur un principe essentiel : « *L'addition de solvant à une solution ne modifie pas la (les) quantité(s) de matière de soluté(s) que contenait la solution au départ* ».

Comme la quantité de soluté ne change pas, lorsqu'on dilue une solution, on peut poser l'équation simple suivante :

$$C_{conc} \times V_{conc} = \text{quantité de matière de soluté} = C_{diluée} \times V_{diluée}$$

Pour effectuer correctement une dilution, on prélève généralement, à l'aide d'une pipette de volume précis (par exemple 20,0 mL), un volume de solution concentrée qu'on

Copyright © 2015 Dunod.

transfère dans une fiole jaugée de capacité précise (par exemple 100,0 mL). Après ajout d'une certaine quantité de solvant, on agite le mélange de manière à homogénéiser la solution. Ensuite, on complète avec le solvant jusqu'au trait de jauge et on homogénéise à nouveau la solution en ayant pris soin de boucher la fiole de façon appropriée.

Le **facteur de dilution** (*FD*) est défini simplement :

$$FD = \frac{\text{Volume final de solution diluée (L)}}{\text{Volume de solution concentrée prélevé (L)}}$$

Exemple : Dans la situation ci-dessus :

$$FD = \frac{\text{100,0 mL de solution diluée}}{\text{20,0 mL de solution concentrée}} = 5$$

Le rapport entre 100 et 20 est de 5. On dit que la solution a été diluée d'un facteur 5.

Une solution de concentration 0,250 mol · L^{-1}, qu'on dilue d'un facteur 5 en respectant les étapes ci-dessus, mène à une solution de concentration 0,050 mol · L^{-1}.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Entraînement

QCM

Aspects qualitatifs

1. **Laquelle des formules suivantes est incorrecte ?**

- ❑ a. $Al(OH)_3$
- ❑ b. $MgCl_2$
- ❑ c. K_2CrO_4
- ❑ d. $(NH_4)_2PO_4$
- ❑ e. Li_2CO_3

2. **La formule de l'ion chlorate est :**

- ❑ a. ClO^-
- ❑ b. ClO_2^-
- ❑ c. ClO_3^-
- ❑ d. ClO_4^-
- ❑ e. ClO^{4-}

Conseil méthodologique

Pour les questions 3 et 4, faites appel à votre culture générale ou consultez un livre de chimie inorganique.

3. **Parmi les substances suivantes, laquelle est appelée « gaz hilarant » ?**

- ❑ a. N_2O
- ❑ b. NO_2
- ❑ c. NO
- ❑ d. O_2
- ❑ e. N_2

4. **Laquelle des substances gazeuses suivantes est de couleur brune ?**

- ❑ a. N_2O
- ❑ b. NO_2
- ❑ c. NO
- ❑ d. O_2
- ❑ e. N_2

Aspects quantitatifs

5. **L'anion S^{2-} possède :**

- ❑ a. 16 protons – 16 électrons et 16 neutrons
- ❑ b. 16 protons – 16 électrons et 32 neutrons
- ❑ c. 32 protons – 32 électrons et 16 neutrons
- ❑ d. 16 protons – 18 électrons et 16 neutrons
- ❑ e. Aucune des réponses ci-dessus

6. **Le cation Ca^{2+} possède :**

- ❑ a. 20 protons – 20 électrons et 20 neutrons
- ❑ b. 18 protons – 20 électrons et 20 neutrons
- ❑ c. 20 protons – 18 électrons et 20 neutrons
- ❑ d. 20 protons – 18 électrons et 22 neutrons
- ❑ e. Aucune des réponses ci-dessus

Copyright © 2015 Dunod.

7. **Parmi les représentations suivantes, quelles sont celles qui caractérisent des isotopes ? Les noyaux atomiques contenant respectivement :**

1) 20 protons et 20 neutrons
2) 21 protons et 19 neutrons
3) 18 protons et 22 neutrons
4) 20 protons et 22 neutrons
5) 21 protons et 20 neutrons

❑ a. 1, 2,3 ❑ c. 1,5 ❑ e. Il n'y a pas d'isotopes représentés
❑ b. 3,4 ❑ d. 1, 4 et 2, 5

8. **Le rapport du nombre d'atomes d'oxygène au nombre d'atomes d'hydrogène, dans la molécule de $(NH_4)_2SO_4$ est :**

❑ a. 1 : 1 ❑ c. 2 : 1 ❑ e. 4 : 1
❑ b. 1 : 4 ❑ d. 1 : 2

9. **Parmi les échantillons suivants, lequel contient $2{,}0 \cdot 10^{23}$ atomes ?**

❑ a. 8,0 g de O_2 ❑ c. 8,0 g de C ❑ e. 19,0 g de F_2
❑ b. 3,0 g de Be ❑ d. 12,0 g de He

10. **Un composé de formule empirique $(C_3H_4O)_n$ a une masse molaire de (170 ± 5) g $\cdot$ mol^{-1}. La formule moléculaire du composé est :**

❑ a. C_3H_4O ❑ c. $C_6H_{12}O_3$ ❑ e. $C_9H_{16}O_3$
❑ b. $C_6H_8O_2$ ❑ d. $C_9H_{12}O_3$

11. **L'acide 1,6-hexanedioïque (ou acide adipique) contient 49,32 % de C, 6,84 % d'H et 43,84 % d'O en masse. Quelle est sa formule brute ?**

❑ a. $C_3H_5O_2$ ❑ c. C_2HO_3 ❑ e. C_3HO_3
❑ b. $C_3H_3O_4$ ❑ d. $C_2H_5O_4$

12. **Quel est le pourcentage massique en brome dans le perbromate d'ammonium ?**

❑ a. 39,5 % ❑ c. 44,4 % ❑ e. Aucune des réponses
❑ b. 49,3 % ❑ d. 24,8 %

13. **La cortisone est une substance contenant 21 atomes de carbone par molécule. Le pourcentage en masse de carbone dans la cortisone est de 69,98 %. Quelle est la masse molaire de la cortisone ?**

❑ a. 176,5 g $\cdot$ mol^{-1} ❑ c. 360,4 g $\cdot$ mol^{-1} ❑ e. 583,0 g $\cdot$ mol^{-1}
❑ b. 252,2 g $\cdot$ mol^{-1} ❑ d. 365,5 g $\cdot$ mol^{-1}

Réactions chimiques et solubilité

14. **Parmi les propositions suivantes, laquelle correspond à un processus chimique ?**

❑ a. La fonte de la glace
❑ b. La condensation de l'eau
❑ c. La filtration d'une solution de carbonate de baryum

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

❑ d. La pulvérisation d'une aspirine

❑ e. La combustion du méthane

15. **Lorsque le pentane est brûlé en présence d'un excès d'oxygène, du dioxyde de carbone et de l'eau sont produits selon l'équation :**
$C_5H_{12}(l) + \ldots O_2(g) \rightarrow 5\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$
Le coefficient stœchiométrique du dioxygène sera :

❑ a. 16 ❑ c. 11 ❑ e. 6

❑ b. 12 ❑ d. 8

16. **La combustion complète de l'éthène répond à l'équation suivante :**
$C_2H_4(g) + \ldots O_2(g) \rightarrow \ldots CO_2(g) + \ldots H_2O(l)$
Dans cette équation, les coefficients stœchiométriques d'O_2 et d'H_2O sont respectivement :

❑ a. 1 et 1 ❑ c. 3 et 2 ❑ e. 3 et 1

❑ b. 2 et 3 ❑ d. 1 et 3

17. **Parmi les composés suivants, lequel est insoluble en milieu aqueux à 25 °C ?**

❑ a. Le carbonate de sodium

❑ b. Le nitrate de magnésium

❑ c. Le chlorure d'argent

❑ d. Le sulfure d'ammonium

❑ e. L'hydroxyde de potassium

18. **Parmi les composés suivants, lequel est soluble en milieu aqueux à 25 °C ?**

❑ a. Le sulfate de plomb(II)

❑ b. L'iodure de plomb(II)

❑ c. Le sulfure d'argent

❑ d. L'iodure de potassium

❑ e. Le carbonate de magnésium

19. **Parmi les solutions suivantes, laquelle est conductrice de courant ?**

❑ a. Une solution aqueuse d'acide éthanoïque (ou acétique)

❑ b. Une solution aqueuse d'éthanol

❑ c. Une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène

❑ d. Une solution aqueuse de bromure d'argent

❑ e. Une solution aqueuse d'éthylène glycol

20. **Parmi les solutions aqueuses des composés suivants, laquelle contient un électrolyte fort ?**

❑ a. L'acide éthanoïque

❑ b. L'ammoniac

❑ c. Le chlorure de calcium

❑ d. Le méthanol

❑ e. L'acide butanoïque

Copyright © 2015 Dunod.

21. **Parmi les solutions aqueuses des composés suivants, laquelle contient un non-électrolyte ?**

- ❑ a. L'hydroxyde de magnésium
- ❑ b. Le chlorure de calcium
- ❑ c. Le bromure d'ammonium
- ❑ d. L'éthane-1,2-diol
- ❑ e. L'acide propanoïque

Stœchiométrie

22. **À 850 °C, les réactions de Claus représentées ci-dessous sont utilisées pour produire du soufre élémentaire à partir de sulfure d'hydrogène gazeux :**
$2\ H_2S + 3\ O_2 \rightarrow 2\ SO_2 + 2\ H_2O$
$SO_2 + 2\ H_2S \rightarrow 3\ S + 2\ H_2O$
Quelle masse de soufre est produite à partir de 48,00 g d'O_2, sachant que H_2S n'est pas le réactif limitant dans la première réaction ?

- ❑ a. 16,0 g
- ❑ b. 32,1 g
- ❑ c. 48,1 g
- ❑ d. 96,2 g
- ❑ e. 42,6 g

23. **À 1 400 °C, on suppose que 45,0 g de Si réagissent avec un excès de N_2 et donnent 0,534 mol de Si_3N_4 selon la réaction totale : $3\ Si + 2\ N_2 \rightarrow Si_3N_4$**
Quelle(s) information(s) parmi celles proposées peut-on tirer des données ci-dessus (sans se servir d'une Table de constantes) ?

(1) le nombre de moles de Si réagissant
(2) le nombre de moles de N_2 réagissant
(3) la masse atomique de N
(4) la masse atomique de Si
(5) la masse de Si_3N_4 produite

- ❑ a. (1) et (2)
- ❑ b. (1) et (4)
- ❑ c. (1), (2) et (4)
- ❑ d. (1), (2), (4) et (5)
- ❑ e. (1), (2), (3), (4) et (5)

24. **On désire préparer, à 25 °C, une solution contenant 10,0 % en masse de Na_2CO_3. On dispose à cet effet d'un flacon du sel hydraté $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$. Quelle masse de sel hydraté est nécessaire pour préparer 50,0 g de solution aqueuse à 10,0 % ?**

- ❑ a. 28,62 g
- ❑ b. 14,31 g
- ❑ c. 13,50 g
- ❑ d. 10,00 g
- ❑ e. 5,00 g

25. **Le benzoate de méthyle ($C_6H_5COOCH_3$) est préparé par réaction entre l'acide benzoïque (ou acide benzènecarboxylique) (C_6H_5COOH) et le méthanol (CH_3OH) (en présence de sulfate d'hydrogène) selon l'équation :**
$C_6H_5COOH(l) + CH_3OH(l) \rightleftharpoons C_6H_5COOCH_3(l) + H_2O(l)$

Au cours d'une expérience, 24,4 g d'acide benzoïque réagissent avec 70,0 mL de méthanol. La densité du méthanol est de 0,791. La masse de benzoate de méthyle produit vaut 21,6 g. Quel est le rendement massique (en %) de produit formé ?

- ❑ a. 71,4 %
- ❑ b. 79,4 %
- ❑ c. 86,7 %
- ❑ d. 89,4 %
- ❑ e. 89,6 %

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

26. **La masse volumique d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (30,0 % en masse) vaut 1,110 g · cm^{-3} à 25 °C. Quelle est la concentration molaire de la solution ?**

❑ a. 7,94 mol · L^{-1} ❑ c. 9,79 mol · L^{-1} ❑ e. Il n'y a pas de réponse correcte

❑ b. 8,82 mol · L^{-1} ❑ d. 0,980 mol · L^{-1}

27. **Une solution aqueuse concentrée de nitrate d'hydrogène (HNO_3) contient 69,0 % en masse de HNO_3. La masse volumique de cette solution concentrée est de 1,410 g · mL^{-1}, à 20 °C. Vous souhaitez préparer exactement 250,0 mL d'une solution diluée de concentration 2,0 mol · L^{-1} de cet acide. Quel volume de la solution concentrée devrez-vous prélever pour la préparer ?**

❑ a. 16,2 mL ❑ c. 32,5 mL ❑ e. 129,6 mL

❑ b. 22,3 mL ❑ d. 45,7 mL

28. **L'éthanoate de calcium se forme selon la réaction :**

$Ca(OH)_2(s) + 2\ CH_3COOH(aq) \rightarrow Ca(CH_3COO)_2(aq) + 2\ H_2O(l)$

Quelle masse d'hydroxyde de calcium serait nécessaire pour réagir avec 25,0 mL d'une solution aqueuse d'éthanoate d'hydrogène de masse volumique égale à 1,065 g · mL^{-1} à 25 °C et contenant 58,0 % en masse d'acide ?

❑ a. 8,41 g ❑ c. 16,45 g ❑ e. 38,15 g

❑ b. 9,53 g ❑ d. 19,08 g

29. **Considérons la fermentation du glucose ($C_6H_{12}O_6$) :**

$$C_6H_{12}O_6(s) \xrightarrow{\text{levure}} 2C_2H_5OH(l) + 2\ CO_2(g)$$

Si on place, à température ambiante, 1,00 mole de glucose dans un récipient en présence de 100,00 g de levure, on obtient après réaction, 46,00 g d'éthanol (C_2H_5OH). Quel est le rendement massique de cette réaction (en %) ?

❑ a. 50 % ❑ c. 100 % ❑ e. 46 %

❑ b. 56 % ❑ d. 23 %

30. **L'éthoxyéthane (ou éther diéthylique) utilisé comme anesthésique est préparé à partir d'éthanol et de sulfate d'hydrogène selon la réaction :**

$$2\ C_2H_5OH(l) \xrightarrow{H_2SO_4} (C_2H_5)_2\ O(l) + H_2\ O(l)$$

Quelle est la masse d'éther diéthylique $(C_2H_5)_2O$ obtenue si on traite, par un excès d'acide, 1,20 kg d'éthanol et que le rendement massique de la réaction est de 95,2 % ?

❑ a. 919 g ❑ c. 1 838 g ❑ e. 2 028 g

❑ b. 965 g ❑ d. 1 931 g

Copyright © 2015 Dunod.

Réponses

Aspects qualitatifs

1. **d.** L'ion ammonium (NH_4^+) et l'ion phosphate (PO_4^{3-}) forment du $(NH_4)_3PO_4$.

2. **c.** La formule de l'ion chlorate est ClO_3^-.

3. **a.** N_2O est appelé monoxyde de diazote, ou protoxyde d'azote, ou « gaz hilarant ».

4. **b.** NO_2, le dioxyde d'azote, est un gaz brun-orangé toxique, suffoquant, à l'odeur âcre et piquante caractéristique.

Aspects quantitatifs

5. **d.** Pour le soufre : $Z = 16$ et $A = 32$. L'ion sulfure possède donc 16 protons et (32 – 16 =) 16 neutrons. Il possède 2 électrons de plus que l'atome de soufre, soit (16 + 2 =) 18 électrons.

6. **c.** Pour le calcium : $Z = 20$ et $A = 40$. L'ion calcium possède donc 20 protons et (40 – 20 =) 20 neutrons. Il possède 2 électrons de moins que l'atome de calcium, soit (20 – 2 =) 18 électrons.

7. **d.** Deux isotopes ont le même nombre de protons et d'électrons (puisqu'ils sont électriquement neutres) mais se différencient par le nombre de neutrons. Les noyaux atomiques 1 et 4 sont donc isotopes, ainsi que 2 et 5.

8. **d.** La molécule de $(NH_4)_2SO_4$ compte 4 atomes d'oxygène pour 8 atomes d'hydrogène. Le rapport entre le nombre d'atomes d'oxygène et le nombre d'atomes d'hydrogène est donc de 1 pour 2.

9. **b.** $n_{Be} = \dfrac{m_{Be}}{M_{Be}} = \dfrac{3{,}0\ \text{g}}{9{,}01\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0{,}333\ \text{mol}$

$$\text{nombre d'atomes} = n \cdot N_A = 0{,}333\ \text{mol} \times 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1} = 2{,}0 \cdot 10^{23}\ \text{atomes}$$

10. **d.**

$$M_{\text{composé}} = n \cdot M_{\text{formule emprique}} = n \cdot M_{C_3H_4O} = 170\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$170\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = n \times (3\ M_C + 4\ M_H + 1\ M_O)$$

$$170\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = n \times (3 \times 12{,}01\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} + 4 \times 1{,}01\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} + 1 \times 16{,}00\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$170\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = n \times 56{,}07\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \rightarrow n = 3 \rightarrow (C_3H_4O)_3 = C_9H_{12}O_3$$

11. **a.** Dans 100,0 g d'acide adipique, la quantité de chaque atome peut être calculée :

$$n_C = \frac{m_C}{M_C} = \frac{49{,}32\ \text{g}}{12{,}01\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 4{,}107\ \text{mol}$$

$$n_H = \frac{m_H}{M_H} = \frac{6{,}84\ \text{g}}{1{,}01\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 6{,}772\ \text{mol}$$

$$n_O = \frac{m_O}{M_O} = \frac{43{,}84\ \text{g}}{16{,}00\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 2{,}740\ \text{mol}$$

Chaque quantité est divisée par la plus petite d'entre elles (dans ce cas, 2,740) :

$$n_C = \frac{4{,}107}{2{,}740} = 1{,}499 \text{ arrondi à } 1{,}5$$

$$n_H = \frac{6{,}772}{2{,}740} = 2{,}472 \text{ arrondi à } 2{,}5$$

$$n_O = \frac{2{,}740}{2{,}740} = 1{,}0$$

Afin que les nombres qui serviront d'indices dans la formule soient entiers, chaque nombre est multiplié par 2 : $n_C = 3$; $n_H = 5$; $n_O = 2$. La formule brute de l'acide adipique est donc $(C_3H_5O_2)_n$.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

12. **b.** NH_4BrO_4

$$\%\,Br = \frac{M_{Br}}{M_{NH_4BrO_4}} \cdot 100 = \frac{79{,}90\ g \cdot mol^{-1}}{161{,}95\ g \cdot mol^{-1}} \times 100 = 49{,}3\,\%$$

13. **c.** Chaque fraction massique (w) correspond au rapport :

$$w = \frac{\text{masse de l'élément contenu dans la molécule}}{\text{masse de la molécule}}$$

$$w = \frac{\text{nombre d'atomes de l'élément dans la molécule} \times \text{masse atomique}}{\text{masse moléculaire}}$$

Dans la cortisone, $w_C = 0{,}6998$.

$$\rightarrow \%\,C = 69{,}98\,\% = \frac{21\,M_C}{M_{cortisone}} \times 100 \rightarrow 0{,}6998 = \frac{21 \times 12{,}01\ g \cdot mol^{-1}}{M_{cortisone}} \rightarrow M_{cortisone} = 360{,}4\ g \cdot mol^{-1}$$

Réactions chimiques et solubilité

14. **e.** La combustion du méthane est un processus chimique :

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l) + CO_2(g)$$

Conseil méthodologique

Attention, toute réaction chimique doit toujours, préalablement, être équilibrée.

Les autres processus sont des processus physiques, puisque l'agencement des atomes n'est pas altéré.

15. **d.** L'équation de combustion du pentane est équilibrée comme suit :

$$C_5H_{12}(l) + 8\ O_2(g) \rightarrow 5\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

16. **c.** L'équation équilibrée de la combustion complète de l'éthène est la suivante :

$$C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

17. **c.** Tous les composés comprenant Na^+ (alcalin) ou NH_4^+ et tous les nitrates sont solubles en milieu aqueux. Par contre, le chlorure d'argent est insoluble (voir Table 2 des Tables de constantes, WWW).

18. **d.** Tous les composés comprenant K^+ (alcalin) sont solubles en milieu aqueux. Les carbonates et les sulfures sont généralement insolubles. Les sulfates et les halogénures sont généralement solubles, à l'exception du sulfate de plomb(II) et de l'iodure de plomb(II) (voir Table 2 des Tables de constantes).

19. **c.** Le chlorure d'hydrogène s'ionise complètement dans l'eau et forme des ions :

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Les ions présents dans la solution conduisent le courant électrique. Les solutions d'acide acétique (CH_3COOH), d'éthanol (CH_3CH_2OH) et d'éthylène glycol ($OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$) ne s'ionisent que très peu dans l'eau (< 1 %). Le bromure d'argent est, quant à lui, insoluble dans l'eau. La faible quantité d'ions présents en solution ne permet pas à celle-ci de conduire le courant.

20. **c.** Le chlorure de calcium ($CaCl_2$) est un électrolyte fort. En effet, il est soluble dans l'eau (voir Table 2 des Tables de constantes, WWW) et, mis en solution aqueuse, il se dissocie entièrement en ions :

$$CaCl_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

L'acide acétique (CH_3COOH), l'ammoniac (NH_3), le méthanol (CH_3OH) et l'acide propanoïque (CH_3CH_2COOH) sont des électrolytes faibles. En effet, ils ne s'ionisent que faiblement dans l'eau. *Exemple pour l'ammoniac* : $NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

21. **d.** L'éthane-1,2-diol ne se dissocie pas dans l'eau. Il est donc non-électrolyte. Les autres composés proposés dans l'énoncé se dissocient dans l'eau (« → » complètement ou « ⇌ » partiellement) :

Copyright © 2015 Dunod.

- Chlorure de calcium :

$$CaCl_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

- Bromure d'ammonium :

$$NH_4Br(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + Br^-(aq)$$

- Hydroxyde de magnésium : $Mg(OH)_2(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$

- Acide propanoïque : $CH_3CH_2COOH(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3CH_2COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

Stœchiométrie

22. **d.**

Conseil méthodologique

Lorsque plusieurs équations sont impliquées, multipliez les coefficients stœchiométriques de l'une ou des deux équations pour avoir le même coefficient devant des substances identiques.

Afin de pouvoir comparer les quantités de réactifs et de produits, la deuxième équation est multipliée par 2 (même quantité de SO_2) :

$2\ H_2S + 3\ O_2 \rightarrow 2\ SO_2 + 2\ H_2O$ $\qquad$ $2\ SO_2 + 4\ H_2S \rightarrow 6\ S + 4\ H_2O$

$\frac{1}{3} n_{O_2} = \frac{1}{6} n_S \rightarrow \frac{1}{3} \cdot \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{1}{6} \cdot \frac{m_S}{M_S}$

$$\frac{1}{3} \times \frac{48{,}00\ g}{32{,}00\ g \cdot mol^{-1}} = \frac{1}{6} \times \frac{m_S}{32{,}07\ g \cdot mol^{-1}} \rightarrow m_S = 96{,}21\ g$$

23. **c.** La quantité de matière de Si_3N_4 $\left(n_{Si_3N_4}\right)$ permet de calculer la quantité de matière de Si (n_{Si}, Info 1) et de N_2 (n_{N_2}, Info 2) qui réagissent :

$$\frac{1}{3} \cdot n_{Si} = \frac{1}{2} n_{N_2} = n_{Si_3N_4} = 0{,}534\ mol \rightarrow n_{Si} = 3 \times 0{,}534\ mol = 1{,}602\ mol$$

$$n_{N_2} = 2 \times 0{,}534\ mol = 1{,}068\ mol$$

La masse atomique de Si (M_{Si}) (Info 4) peut être déterminée grâce à la masse de Si donnée dans l'énoncé et la quantité de matière calculée juste avant $\left(n_{Si_3N_4}\right)$: $\frac{1}{3} n_{Si} = n_{Si_3N_4}$

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{m_{Si}}{M_{Si}} = 0{,}534\ mol \rightarrow \frac{1}{3} \times \frac{45{,}0\ g}{M_{Si}} = 0{,}534\ mol \rightarrow M_{Si} = 28{,}09\ g \cdot mol^{-1}$$

24. **c.** Dans 100,0 g de solution, il y a 10,0 g de Na_2CO_3. Donc, il y a 5,0 g de Na_2CO_3 dans 50,0 g de solution.

Conseil méthodologique

En chimie, la grandeur commune à tous les états physiques est la mole. Par conséquent, avant toute résolution d'un problème stœchiométrique, il est conseillé de convertir les masses et les volumes des substances en quantités de matière (mol).

$$n_{Na_2CO_3} = n_{Na_2CO_3 \cdot 10H_2O} \rightarrow \frac{m_{Na_2CO_3}}{M_{Na_2CO_3}} = \frac{m_{Na_2CO_3 \cdot 10H_2O}}{M_{Na_2CO_3 \cdot 10H_2O}}$$

$$\frac{5{,}0\ g}{105{,}99\ g \cdot mol^{-1}} = \frac{m_{Na_2CO_3 \cdot 10H_2O}}{286{,}19\ g \cdot mol^{-1}} \rightarrow m_{Na_2CO_3 \cdot 10H_2O} = 13{,}5\ g$$

25. **b.** La densité du méthanol permet de calculer la masse qui pourrait réagir. En effet, la densité d'un liquide est le rapport de sa masse volumique avec la masse volumique de l'eau à 4 °C (soit $1{,}00\ g \cdot mL^{-1}$).
Si 1,0 mL de méthanol a une masse de 0,791 g, 70,0 mL ont une masse de 55,4 g (= 70 × 0,791).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Conseil méthodologique

Lorsque les données de l'énoncé donnent la possibilité de calculer la quantité de matière d'au moins deux des réactifs, il faut TOUJOURS vérifier si l'un des deux réactifs n'est pas en excès.

Regardons ensuite si l'un des deux réactifs n'est pas en excès.

$C_6H_5COOH(s) + CH_3OH(l) \rightarrow C_6H_5COOCH_3(l) + H_2O(l)$

Recherche du réactif limitant (en tenant compte des coefficients stœchiométriques) :

$$n_{acide} = \frac{m_{acide}}{M_{acide}} = \frac{24{,}4\ g}{122{,}13\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}200\ mol$$

$$n_{méthanol} = \frac{m_{méthanol}}{M_{méthanol}} = \frac{55{,}4\ g}{32{,}05\ g \cdot mol^{-1}} = 1{,}728\ mol$$

L'acide benzoïque est le réactif limitant. La quantité de benzoate de méthyle formé dépend donc de la quantité de ce réactif limitant. Afin de calculer le rendement, trouvons d'abord la masse théorique de benzoate de méthyle que 0,200 mol d'acide benzoïque pourrait former :

$$n_{acide} = n_{benzoate} = \frac{m_{benzoate}}{M_{benzoate}} \quad \rightarrow \quad 0{,}200\ mol = \frac{m_{benzoate}}{136{,}16\ g \cdot mol^{-1}} \rightarrow m_{benzoate}^{théorique} = 27{,}2\ g$$

Le rendement peut ensuite être calculé en faisant le rapport entre la masse obtenue expérimentalement et la masse théorique calculée :

$$\text{rendement} = \frac{m^{expérimentale}}{m^{théorique}} \times 100 = \frac{21{,}6\ g}{27{,}2\ g} \times 100 = 79{,}4\ \%$$

26. c. Première méthode

La masse volumique peut être traduite comme suit :
la masse de 1,0 mL de solution vaut 1,110 g, donc la masse de 1 L de solution vaut 1 110 g.
Le pourcentage en masse peut être traduit comme suit :
100,0 g de solution contiennent 30,0 g de H_2O_2. 1110 g (soit 1 L) de solution contiennent 333,0 g de H_2O_2.
Il y a donc 333,0 g de H_2O_2 dans 1 L de solution (= concentration massique de la solution).
Pour trouver la concentration molaire en H_2O_2, il faut convertir cette masse en quantité de matière :

$$C_{H_2O_2} = \frac{\text{Concentration massique}}{M_{H_2O_2}} = \frac{333{,}0\ g \cdot L^{-1}}{34{,}02\ g \cdot mol^{-1}} = 9{,}788\ mol \cdot L^{-1}$$

Deuxième méthode

Pour résoudre ce problème, on peut établir une relation entre la grandeur demandée et les grandeurs données en tirant parti de leurs définitions.

$$C_{H_2O_2} = \frac{n_{H_2O_2}}{V_{solution}} = \frac{\dfrac{m_{H_2O_2}}{M_{H_2O_2}}}{V_{solution}}$$

Cette équation peut être réécrite de la manière suivante :

$$C_{H_2O_2} = \frac{\dfrac{m_{H_2O_2}}{M_{H_2O_2}}}{V_{solution}} = \frac{m_{H_2O_2} \cdot m_{solution}}{m_{solution}} \cdot \frac{1}{V_{solution}} \cdot \frac{1}{M_{H_2O_2}}$$

Copyright © 2015 Dunod.

La définition de la fraction massique (w) et celle de la masse volumique permettent d'écrire :

$$C_{H_2O_2} = \frac{m_{H_2O_2} \cdot m_{solution}}{m_{solution}} \cdot \frac{1}{V_{solution}} \cdot \frac{1}{M_{H_2O_2}} = w_{H_2O_2} \cdot \frac{m_{solution}}{V_{solution}} \cdot \frac{1}{M_{H_2O_2}}$$

$$C_{H_2O_2} = w_{H_2O_2} \cdot \left(\frac{m}{V}\right)_{solution} \cdot \frac{1}{M_{H_2O_2}} \rightarrow C_{H_2O_2} = 0{,}300 \times \frac{1{,}110\ g \cdot mL^{-1}}{34{,}02\ g \cdot mol^{-1}} \times 1000\ mL \cdot L^{-1} = 9{,}79\ mol \cdot L^{-1}$$

27. **c.** Pour la solution concentrée, la masse volumique et le pourcentage en masse permettront de calculer la concentration molaire de cette solution.
La masse volumique peut être traduite comme suit : la masse de 1,0 mL de solution vaut 1,410 g. Donc, la masse de 1 L de solution vaut 1410 g.
Le pourcentage en masse peut être traduit comme suit : 100,0 g de solution contiennent 69,0 g de HNO_3. 1410 g (soit 1 L) de solution contiennent 972,9 g de HNO_3.
Il y a donc 972,9 g de HNO_3 dans 1 L de solution (= concentration massique de la solution).

Pour trouver la concentration molaire en HNO_3, il faut convertir cette masse en quantité de matière :

$$C_{HNO_3} = \frac{\text{Concentration massique}}{M_{HNO_3}} = \frac{972{,}9\ g \cdot L^{-1}}{63{,}02\ g \cdot mol^{-1}} = 15{,}4\ mol \cdot L^{-1}$$

Lors d'une dilution, la quantité de matière reste constante de la solution concentrée à la solution diluée :

$n_{concentrée} = n_{diluée}$

$C_{concentrée} \times V_{concentrée} = C_{diluée} \times V_{diluée} \rightarrow 15{,}4\ mol \cdot L^{-1} \times V_{concentrée} = 2{,}0\ mol \cdot L^{-1} \times 250{,}0 \cdot 10^{-3}\ L$

$\rightarrow V_{concentrée} = 0{,}0325\ L = 32{,}5\ mL$

28. **b.** La masse de la solution peut être calculée grâce à sa masse volumique et à son volume :

$$m_{solution} = 1{,}065\ g \cdot mL^{-1} \times 25{,}0\ mL = 26{,}62\ g$$

La masse de l'éthanoate d'hydrogène (CH_3COOH) réagissant est calculée à partir de son pourcentage en masse dans la solution :

$m_{CH_3COOH} = 26{,}62\ g \times \frac{58}{100} = 15{,}44$ g. La quantité de matière de $Ca(OH)_2$ peut être comparée à la quantité de matière de CH_3COOH :

$Ca(OH)_2(s) + 2\ CH_3COOH(aq) \rightarrow Ca(CH_3COO)_2(aq) + 2\ H_2O(l)$

$$n_{Ca(OH)_2} = \frac{1}{2} n_{CH_3COOH} \rightarrow \frac{m_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_{CH_3COOH}}{M_{CH_3COOH}}$$

$$\frac{m_{Ca(OH)_2}}{74{,}10\ g \cdot mol^{-1}} = \frac{1}{2} \times \frac{15{,}44\ g}{60{,}06\ g \cdot mol^{-1}} \rightarrow m_{Ca(OH)_2} = 9{,}53\ g$$

29. **a.** Trouvons d'abord la masse théorique d'éthanol qu'une mole de glucose produirait :

$$C_6H_{12}O_6(s) \xrightarrow{\text{levure}} 2\ C_2H_5OH(l) + 2\ CO_2(g) \qquad n_{glucose} = \frac{1}{2} n_{éthanol} = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_{éthanol}}{M_{éthanol}}$$

$$1\ mol = \frac{1}{2} \times \frac{m^{théorique}_{éthanol}}{46{,}08\ g \cdot mol^{-1}} \rightarrow m^{théorique}_{éthanol} = 92{,}16\ g$$

Le rendement peut ensuite être calculé en faisant le rapport entre la masse obtenue expérimentalement et la masse théorique :

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$\text{rendement} = \frac{m^{\text{expérimentale}}}{m^{\text{théorique}}} \times 100 = \frac{46{,}00\ \text{g}}{92{,}16\ \text{g}} \times 100 = 49{,}91\,\% \sim 50\,\%$$

30. **a.** Trouvons d'abord la masse théorique d'éther diéthylique (éthanoate d'éthyle) que 1,20 kg d'éthanol pourraient former :

$$2\ C_2H_5OH(l) \xrightarrow{H_2SO_4} (C_2H_5)_2O(l) + H_2O(l)$$

$$\frac{1}{2} n_{\text{éthanol}} = n_{\text{éther}} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{2} \cdot \frac{m_{\text{éthanol}}}{M_{\text{éthanol}}} = \frac{m_{\text{éther}}}{M_{\text{éther}}}$$

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1200\ \text{g}}{46{,}08\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{m_{\text{éther}}}{74{,}14\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \rightarrow m_{\text{éther}}^{\text{théorique}} = 965{,}36\ \text{g}$$

En utilisant le rendement, nous pouvons calculer la masse expérimentale :

$$\text{rendement} = \frac{m^{\text{expérimentale}}}{m^{\text{théorique}}} \times 100 = \frac{m^{\text{expérimentale}}}{965{,}36\ \text{g}} \times 100 = 95{,}2\,\% \rightarrow m_{\text{éther diéthylique}}^{\text{expériementale}} = 919{,}0\ \text{g}$$

Copyright © 2015 Dunod.

Vrai ou faux

Aspects qualitatifs

		Vrai	Faux
1.	Un corps pur simple est toujours monoatomique.	☐	☐
2.	Un corps composé est toujours un corps pur.	☐	☐
3.	Le symbole de l'élément potassium est P.	☐	☐
4.	Un mélange est une association de deux ou plusieurs corps purs simples ou composés, qui peuvent interagir chimiquement entre eux.	☐	☐
5.	La radioactivité d'un atome provient de modifications subies au sein de son noyau.	☐	☐
6.	Les non-métaux se situent dans la partie gauche du tableau périodique.	☐	☐
7.	Le fluor et le phosphore sont des corps purs simples polyatomiques.	☐	☐
8.	N_2O_4 est appelé oxyde de diazote.	☐	☐
9.	Na_2O est appelé oxyde de disodium.	☐	☐
10.	Mg^{2+} est un cation qui contient 12 protons et 12 électrons.	☐	☐
11.	HPO_4^{2-} est appelé ion dihydrogénophosphate.	☐	☐
12.	L'ion $S_2O_3^{2-}$ est appelé anion thiosulfate.	☐	☐
13.	L'ion carbonate est monovalent.	☐	☐
14.	L'anion phosphate est trivalent.	☐	☐
15.	Les oxacides sont obtenus par action de l'eau sur n'importe quel oxyde.	☐	☐
16.	H_2SO_4 est un hydracide, appelé sulfate d'hydrogène.	☐	☐
17.	Les bases sont des composés qui, mis en solution aqueuse, captent des cations H^+.	☐	☐
18.	Les alcanes et les alcènes sont différents : les premiers sont saturés, les autres sont insaturés.	☐	☐
19.	Lors de la numérotation des atomes de carbone d'un composé organique, on peut indifféremment numéroter de gauche à droite ou de droite à gauche.	☐	☐
20.	Une fonction organique contient toujours nécessairement un hétéroatome.	☐	☐
21.	Un radical alkyle est un hydrocarbure qui a perdu deux atomes d'hydrogène.	☐	☐

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

22. La position d'une triple liaison doit être indiquée à l'aide d'un chiffre arabe placé entre le nom du radical et le suffixe « yne ». ☐ ☐

23. R—COOR comporte une fonction éther-oxyde. ☐ ☐

24. La fonction R—COH est plus oxydée que la fonction R—CH_2OH. ☐ ☐

25. La fonction amide s'écrit : —$CONH_2$. ☐ ☐

Aspects quantitatifs

1. Le nombre atomique *A* représente le nombre d'électrons d'un atome. ☐ ☐

2. « *Z* – *A* » représente le nombre de neutrons d'un atome. ☐ ☐

3. Le carbone-13 est un isotope de l'atome de carbone. ☐ ☐

4. Une unité u correspond à un douzième de la masse réelle d'un atome de carbone-12 et est équivalente à $1{,}660 \cdot 10^{-24}$ g ou $1{,}660 \cdot 10^{-27}$ kg. ☐ ☐

5. Une mole de O_2 contient $2 \times 6{,}022 \cdot 10^{23}$ atomes d'O. ☐ ☐

6. Un atome d'azote peut représenter 14,00 u. ☐ ☐

7. Une mole de l'élément fluor pèse 19,00 g. ☐ ☐

8. La composition centésimale d'un composé représente sa composition massique et est exprimée en %. ☐ ☐

9. La composition centésimale d'un composé inconnu est toujours déterminée expérimentalement. ☐ ☐

10. Il y a une différence entre formule moléculaire et formule empirique. ☐ ☐

11. Dans une formule moléculaire, les indices peuvent être fractionnaires. ☐ ☐

12. Une substance chimique peut être soit un réactif, soit un produit. ☐ ☐

13. Dans une équation chimique, les coefficients stœchiométriques doivent toujours être des nombres entiers. ☐ ☐

14. Dans une réaction chimique, les formules chimiques peuvent représenter des quantités équivalentes à des moles. Ce n'est cependant pas le cas pour des réactions nucléaires. ☐ ☐

15. Pour calculer la quantité de matière d'un composé, on doit toujours connaître la masse molaire du composé. ☐ ☐

16. Dans une réaction chimique complète, le réactif en quantité limitée est entièrement consommé au cours de la réaction. On dit qu'il est limitant. ☐ ☐

17. Un réactif limitant peut aussi être appelé réactif par défaut. ☐ ☐

18. Les calculs stœchiométriques ne peuvent JAMAIS se faire en comparant des masses de réactifs. ☐ ☐

19. Le rendement expérimental est toujours plus grand que le rendement théorique. ☐ ☐

20. Le composant majoritaire d'un mélange est appelé solvant et le composé minoritaire soluté. ☐ ☐

Copyright © 2015 Dunod.

21. La concentration molaire d'une solution s'exprime en mole de soluté par litre de solvant. ☐ ☐

22. L'unité mol · L^{-1}, utilisée pour exprimer la concentration d'une solution, n'est pas une unité S.I. ☐ ☐

23. Il n'y a pas de différence entre masse volumique et densité. ☐ ☐

24. Lors d'une dilution, l'addition de solvant à une solution ne modifie pas la quantité de matière de(s) soluté(s) que contenait la solution de départ. ☐ ☐

25. Lors d'une dilution, la relation $C_{conc} \times V_{conc} = C_{diluée} \times V_{diluée}$ est correcte. ☐ ☐

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

Aspects qualitatifs

1. **Faux.** Il existe dans la nature, des corps purs simples polyatomiques. Exemples : N_2, Cl_2, O_2, O_3, P_4, S_8...

2. **Vrai.** Un corps composé est toujours pur. Un corps pur est un corps ne comportant qu'une seule espèce chimique (à la différence d'un mélange qui en comporte plusieurs). Un corps pur composé est un corps qui comporte des atomes de nature différente. *Exemple* : H_2O.

3. **Faux.** Le symbole du potassium est K (Kalium en allemand).

4. **Faux.** Les constituants d'un mélange ne réagissent pas chimiquement entre eux.

5. **Vrai.** Des particules α et β peuvent être éjectées lors de la réorganisation du noyau d'un atome. Un rayonnement γ peut également être émis.

6. **Faux.** Les non-métaux occupent la partie droite du tableau périodique. Les métaux se trouvent dans la partie gauche. Les éléments à la frontière entre les métaux et les non-métaux sont appelés semi-métaux.

7. **Vrai.** Le fluor est diatomique et le phosphore est tétra-atomique.

8. **Faux.** Le nom exact est tétroxyde de diazote.

9. **Faux.** On ne met pas de préfixe avec les oxydes métalliques. Il s'agit de l'oxyde de sodium.

10. **Faux.** Le nombre *Z* du magnésium est 12, mais ce nombre concerne un atome neutre. Ici, il s'agit d'un cation chargé deux fois positivement : il contient donc deux électrons en moins.

11. **Faux.** Comme il n'y a qu'un seul atome d'hydrogène, il s'agit de l'anion hydrogénophosphate. Le dihydrogénophosphate est l'anion $H_2PO_4^-$.

12. **Vrai.** Le préfixe « thio » indique qu'un atome d'oxygène de SO_4^{2-} (ion sulfate) a été remplacé par un atome de soufre. L'anion thiosulfate a pour formule : $S_2O_3^{2-}$.

13. **Faux.** L'anion carbonate est bivalent : CO_3^{2-}.

14. **Vrai.** L'anion phosphate a pour formule : PO_4^{3-}

15. **Faux.** Les oxacides sont obtenus en additionnant de l'eau sur des oxydes non-métalliques.

16. **Faux.** H_2SO_4 est un oxacide puisqu'il contient de l'oxygène. Un hydracide n'en contient pas (HCl).

17. **Vrai.** Cette définition de la base est celle donnée par Brönsted.

18. **Vrai.** Les alcanes sont des composés ne présentant que des liaisons simples. Les alcènes possèdent une ou plusieurs doubles liaisons.

19. **Vrai.** La numérotation se fait indifféremment de droite à gauche ou de gauche à droite de manière à respecter certaines règles : les atomes de carbone de la chaîne principale liés aux substituants doivent porter les plus petits numéros possibles. Il en est de même pour les insaturations (doubles ou triples liaisons).

20. **Vrai.** Il peut s'agir d'un atome d'O, de N ou de S. Dans une molécule organique, un atome d'halogène porte le nom de substituant.

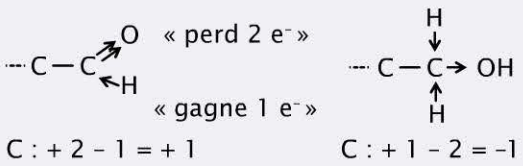
21. **Faux.** Un radical alkyle est un hydrocarbure qui a perdu un atome d'hydrogène.
Exemple : $-CH_3$ est un radical méthyle. L'atome d'hydrogène manquant est remplacé par une barre de liaison.

22. **Vrai.** Le composé $CH_3-CH_2-C \equiv C-CH_3$ est le pent-2-yne. On numérote de droite à gauche de manière à ce que le chiffre soit le plus petit possible. En partant de droite, la triple liaison commence avec l'atome de carbone 2.

23. **Faux.** En développant la formule, on voit qu'il s'agit d'une fonction ester. La fonction éther-oxyde aurait pour formule : R—O—R' et R peut être égal à R'(voir fiche 10).

24. **Vrai.** Si on prend les états d'oxydation des différents atomes dans les deux composés, on trouve :

Copyright © 2015 Dunod.



Le composé le plus oxydé est celui qui a le nombre d'oxydation le plus élevé. (WWW)

En développant les deux fonctions, on voit que dans —COH, le carbone porte un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène doublement lié ; ce qui équivaut à deux atomes d'oxygène simplement liés. Dans la fonction $—CH_2OH$, le carbone est simplement lié à un atome d'oxygène et à deux atomes d'hydrogène.

25. **Vrai.** La fonction amide porte un groupement carbonyle et une fonction amine solidaires c'est-à-dire fixées sur le même atome de carbone.

Aspects quantitatifs

1. **Faux.** Le nombre d'électrons d'un atome est représenté par le nombre atomique *Z*. Ce nombre indique également le nombre de protons puisque l'atome doit être électriquement neutre. *A* est le nombre de masse. Il correspond au nombre de nucléons, c'est-à-dire à la somme du nombre de protons ET du nombre de neutrons.

2. **Faux.** C'est l'inverse, « $A - Z$ » indique le nombre de neutrons.

3. **Vrai.** Le carbone possède trois isotopes : ^{12}C, ^{13}C et ^{14}C. Le plus abondant est le ^{12}C. Il y a un neutron supplémentaire dans le ^{13}C et deux dans le ^{14}C par rapport au ^{12}C.

4. **Vrai.** Cette unité porte le nom d'unité de masse atomique.

5. **Vrai.** Une mole est un ensemble contenant un nombre d'entités égal au nombre d'Avogadro ($6{,}022 \cdot 10^{23}$). Une mole de O_2 contient $6{,}022 \cdot 10^{23}$ molécules qui chacune sont formées de deux atomes d'O.

6. **Vrai.** Le nombre de masse (*A*) de l'isotope prépondérant de l'azote est 14.

7. **Vrai.** Cette grandeur figure dans le tableau périodique et elle correspond à la masse atomique moyenne d'un atome de fluor exprimée en $g \cdot mol^{-1}$. À 0 °C sous la pression atmosphérique, le corps simple correspondant au fluor est la molécule F_2 à l'état gazeux. La forme la plus courante dans la nature est la forme ionique (ions fluorure).

8. **Vrai.** Si on dit qu'un composé contient 30,0 % de C, 50,0 % de H et 20,0 % de O, cela signifie que, dans 100,0 g de composé, on trouve 30,0 g de C, 50,0 g de H et 20,0 g de O.

9. **Vrai.** On peut par exemple réaliser une réaction de combustion et piéger l'eau, le CO_2 et d'autres gaz (N_2, NO_2, SO_2… selon les hétéroatomes présents dans le composé).

10. **Vrai.** La formule empirique est une formule brute, qui indique le nombre relatif d'atomes de chaque élément. La formule moléculaire précise le nombre exact d'atomes de chaque espèce impliquée.

11. **Faux.** Les indices doivent être des nombres entiers puisqu'ils représentent le nombre exact d'atomes de chaque espèce.

12. **Vrai.** Une substance est un réactif si elle est indiquée dans le membre de gauche de l'équation chimique. Si c'est un produit, on la trouve dans le membre de droite de l'équation.

13. **Faux.** Dans une équation chimique, les coefficients stœchiométriques peuvent être entiers ou fractionnaires puisqu'ils concernent des quantités de matière relatives exprimées en nombre de moles qui chacune représentent un ensemble de $6{,}022 \cdot 10^{23}$ particules, atomes ou molécules.

14. **Vrai.** Dans une réaction nucléaire, c'est le noyau de l'atome qui subit des transformations, on travaille donc avec des atomes et pas des moles.

15. **Faux.** Si la substance est solide ou gazeuse, $n = m/M$, mais ce n'est pas l'unique façon. Si la substance est gazeuse, on peut aussi utiliser la relation des gaz parfaits ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$). En solution aqueuse, on peut se servir de la relation : $n = C \times V$ avec *C*, la concentration de la solution (en $mol \cdot L^{-1}$) et *V*, le volume de solution (en L).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

16. **Vrai.** Le réactif limitant régit le cours de la réaction et permet de prévoir la quantité de produits formés.

17. **Vrai.** Les deux termes sont effectivement utilisés.

18. **Vrai.** Pour résoudre correctement un problème stœchiométrique, on doit toujours transformer les masses de réactifs en moles, en utilisant la masse molaire. On compare des moles entre elles, non des masses !

19. **Faux.** Le rendement expérimental est toujours plus petit. En effet, les conditions de réalisation d'une manipulation ne sont jamais parfaites : il faut toujours tenir compte de maladresses expérimentales et du non-respect scrupuleux de certains paramètres (*P* et *T*, par exemple) ou encore de réactions chimiques concurrentielles. Le rendement réel est donc toujours inférieur à 100 %.

20. **Faux.** Le terme solvant est réservé aux solutions. Dans une solution, un des constituants appelé solvant est en grand excès par rapport à l'autre ($>$ ~ 90 %). Le constituant minoritaire est appelé soluté ($<$ ~ 10 %). Dans un mélange, les constituants ont des proportions similaires (exemple : 40 % de A et 60 % de B). On parle de composants dans un mélange.

21. **Faux.** La concentration molaire d'une solution s'exprime en mole de soluté par litre de solution.

22. **Vrai.** L'unité S.I. de quantité de matière est effectivement la mole mais l'unité de volume est le m^3 et non le litre.

23. **Faux.** La masse volumique est une grandeur qui possède des unités (exemple : $g \cdot mL^{-1}$). La densité est un rapport de masses volumiques. Elle est obtenue en divisant la masse volumique du composé ou du mélange par la masse volumique d'une substance ou d'un mélange de référence. Dans le cas des liquides et des solides, la référence est l'eau à 4 °C. Comme la valeur de cette dernière grandeur est 1,00 $g \cdot mL^{-1}$, le chiffre obtenu dans ces conditions est le même mais, dans ce cas, sans unités.

24. **Vrai.** La quantité de soluté reste la même lorsqu'on ajoute une certaine quantité de solvant à une solution. Par contre, la concentration change : elle diminue.

25. **Vrai.** La quantité de matière de soluté reste la même lors d'une dilution et, en solution, elle est définie par la relation : $n = C \times V$ (concentration × volume).

Copyright © 2015 Dunod.

Exercices

1. L'éosine B est utilisée pour ses propriétés colorantes (orange-rouge) et asséchantes. Une solution aqueuse à 2,0 % est généralement utilisée en maternité où elle est fournie aux jeunes mères pour accélérer la chute du cordon ombilical du nouveau-né.

a) Quelle est la formule brute de cette molécule sous forme disodique ? Calculez sa masse molaire.

b) On prépare une solution en introduisant 5,0 mg d'éosine B dans un matras de 250 mL contenant de l'eau distillée. Après avoir dissous l'éosine dans l'eau, on ajuste le niveau du liquide au trait de jauge et on homogénéise. À l'aide d'une pipette, on prélève 20,0 mL de la solution ainsi préparée pour l'introduire dans un nouveau matras de 200 mL. On ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée. Quelle est la concentration de cette dernière solution d'éosine obtenue ?

2. Comment prépareriez-vous une solution aqueuse contenant 2,40 % en masse d'éthanoate de sodium, $NaC_2H_3O_2$?

3. Complétez et équilibrez les équations moléculaires suivantes (en précisant les états physiques).

- $Li_2O(s) + HCl(aq) \rightarrow$
- $HBr(aq) + Na_2CO_3(aq) \rightarrow$
- $NH_4NO_3(aq) + LiOH(aq) \rightarrow$
- $H_2SO_4(aq) + Ba(NO_3)_2(aq) \rightarrow$
- $K(s) + H_2O(l) \rightarrow$
- $Zn(s) + HCl(aq) \rightarrow$
- $AgClO_4(aq) + Sr_3(PO_3)_2(aq) \rightarrow$
- $Fe_2O_3(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow$
- $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow$
- $P_2O_5(s) + KOH(aq) \rightarrow$

4. Complétez et équilibrez l'équation moléculaire d'une réaction entre deux électrolytes conduisant à la formation d'un précipité de CuCl (en précisant les états physiques).
Donnez l'équation ionique de cette réaction.
Donnez l'équation ionique **nette** de cette réaction (en précisant les états physiques).

5. Écrivez les équations moléculaire et ionique nette équilibrées d'une réaction entre deux électrolytes qui donnera un dégagement gazeux de NH_3. Précisez les états physiques de tous les composés impliqués.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

6. On fait réagir une solution aqueuse de sulfate de sodium avec une solution aqueuse de chlorate de baryum.

a) Donnez les équations moléculaire et ionique nette de cette réaction en précisant les états physiques de tous les composés impliqués.

b) Calculez la composition centésimale du sel soluble obtenu.

c) Calculez le nombre d'atomes de baryum contenus dans 5,00 g de sulfate de baryum.

7. Les implants dentaires sont souvent recouverts de phosphate de calcium pour permettre aux os de mieux se lier à la surface de l'implant.

a) Si, par un processus électrochimique de déposition, on dépose 0,0115 mol de phosphate de calcium sur des implants, à quelle masse correspond ce dépôt ?

b) Combien d'atomes de calcium contient-il ?

c) Quelle masse de phosphore trouve-t-on dans ce dépôt ?

d) Quel volume d'une solution aqueuse de HCl 0,15 mol · L^{-1} devrait-on faire réagir pour transformer l'entièreté des anions phosphate en anions dihydrogénophosphate ?

8. Le fer, sous la forme d'ions Fe^{2+}, est un nutriment essentiel pour l'organisme humain. De nombreuses femmes prennent, durant leur grossesse, des comprimés de sulfate ferreux ($FeSO_4$) de 325 mg comme supplément alimentaire. Toutefois, l'ingestion accidentelle de comprimés de fer est la principale cause d'intoxication chez les jeunes enfants. Une dose de 550 mg de Fe^{2+} peut en effet entraîner le décès d'un enfant de 10,0 kg.

a) Combien de comprimés de sulfate ferreux de 325 mg suffiraient à constituer une dose potentiellement létale pour un enfant de ce poids ?

b) Quel est le nom IUPAC du sulfate ferreux ?

c) Combien d'atomes d'oxygène trouve-t-on dans un comprimé de sulfate ferreux ?

9. Calculez les quantités suivantes :

a) la masse de 5,76 · 10^{-3} mol de CdS(*s*) et donnez le nom du composé.

b) la masse de 7,70 · 10^{20} molécules de caféine ($C_8H_{10}N_4O_2$).

c) le nombre de moles d'ions chlorure dans 0,2550 g de $AlCl_3$ et donnez le nom du composé.

d) le nombre de moles d'ion ammonium dans 8,776 g de carbonate d'ammonium et donnez la formule IUPAC du composé.

e) la masse molaire du cholestérol si 0,00105 mol a une masse de 0,406 g.

f) le nombre d'atomes d'oxygène dans 4,88 · 10^{-3} moles de nitrate d'aluminium.

10. La masse volumique d'une solution aqueuse d'acétone, CH_3COCH_3, qui contient 10,0 % en masse de soluté, vaut 0,9867 g · mL^{-1} à 20 °C. Quelle est la concentration molaire de l'acétone dans cette solution à cette température ?

11. Une plaque de fer, d'une aire de 5,25 cm^2, est recouverte (sur une seule face) d'une couche de rouille d'une épaisseur moyenne de 0,21 cm. Pour nettoyer la plaque, on fait réagir la rouille avec une solution aqueuse de HCl ayant une masse volumique de 1,070 g · mL^{-1} et un pourcentage massique de 14,0 % en acide. De quel volume minimal de cette solution a-t-on besoin pour effectuer cette réaction ? On suppose que la rouille est du $Fe_2O_3(s)$, dont la masse volumique est de 5,20 g · cm^{-3}, et que la réaction produit du chlorure de fer(III) et de l'eau.

12. On traite 5,00 g d'aluminium solide par 100,0 mL d'une solution aqueuse de sulfate d'hydrogène à 32,0 % en masse et de densité égale à 1,23. Quelle est la masse des produits obtenus ?

Copyright © 2015 Dunod.

13. **a)** Déterminez l'agent limitant lorsqu'on fait réagir 15,0 g d'aluminium solide avec 0,533 mol de dihydrogène gazeux selon la réaction : $2\ Al(s) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ AlH_3(s)$

b) Quelle masse d'AlH_3 récupère-t-on si le rendement de la réaction est de 96,0 % ?

14. Un échantillon de 15,00 g de lithium réagit avec 15,00 g de difluor pour former du fluorure de lithium, selon la réaction : $2\ Li(s) + F_2(g) \rightarrow 2\ LiF(s)$

Si la réaction est complète, calculez la quantité de matière (en mol) qu'on trouvera dans le milieu après réaction.

15. Quelle est la fraction molaire du glucose et de l'eau dans une solution qui contient 5,67 g de glucose ($C_6H_{12}O_6$) dissous dans 25,2 g d'eau ?

16. Dans une solution composée de méthanol (CH_3OH) 0,120 molal et d'éthanol (C_2H_5OH), calculez les fractions molaires du méthanol et de l'éthanol dans la solution.

17. Dans une solution aqueuse de fructose ($C_6H_{12}O_6$) dont la fraction molaire en fructose est de 0,150, quelle est la molalité du fructose dans la solution ? (WWW)

18. Complétez le tableau suivant :

Composé	Masse de composé	Masse d'eau	Fraction molaire	% en masse
Sel de table	52,0 g	175,0 g		
Glucose ($C_6H_{12}O_6$)	15,0 g		0,0250	
Méthane (CH_4)		100,0 g		0,0025

19. L'étiquette apposée sur une bouteille d'une solution aqueuse d'ammoniac commercial indique que celle-ci possède un pourcentage massique de 27,0 % en NH_3 et que sa densité est de 0,866.

a) Calculez la concentration molaire et la molalité de NH_3 dans la solution à 25 °C.

b) À 25 °C, quel volume de cette solution sera nécessaire pour préparer 300,0 mL d'une solution aqueuse de NH_3 0,400 mol · L^{-1} ?

20. Le toluène ($C_6H_5CH_3$) est un liquide analogue au benzène (C_6H_6) très souvent utilisé en synthèse organique. Que vaut la molalité du toluène dans une solution qui contient 35,6 g de toluène et 125,0 g de benzène ?

21. On dispose d'une solution aqueuse de $Pb(NO_3)_2$ 0,907 mol · L^{-1}. La masse volumique de la solution est de 1252 g · L^{-1}. Quelle est la molalité du nitrate de plomb(II) dans cette solution ?

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

Conseil méthodologique

Pensez à compléter la formule du composé en indiquant les atomes d'hydrogène manquants. Pour rappel, l'atome de carbone est tétravalent.

1. **a)** $C_{20}H_6N_2O_9Br_2Na_2$

Les traits gras correspondent à des atomes d'hydrogène.

$$M_{C_{20}H_6N_2O_9Br_2Na_2} = 20\ M_C + 6\ M_H + 2\ M_N + 9\ M_O + 2\ M_{Br} + 2\ M_{Na}$$

$$= 20 \times 12{,}01\ g \cdot mol^{-1} + 6 \times 1{,}01\ g \cdot mol^{-1} + 2 \times 14{,}01\ g \cdot mol^{-1} + 9 \times 16{,}00\ g \cdot mol^{-1} + 2 \times 79{,}90\ g \cdot mol^{-1} + 2 \times 22{,}99\ g\ mol^{-1}$$

$$\rightarrow M_{C_{20}H_6N_2O_9Br_2Na_2} = 624{,}06\ g \cdot mol^{-1}$$

b) Calculons la concentration de la solution concentrée d'éosine :

$$n_{éosine} = \frac{m_{éosine}}{M_{éosine}} = C_{éosine} \cdot V_{solution}$$

$$\frac{5{,}00 \cdot 10^{-3} g}{624{,}06\ g \cdot mol^{-1}} = C_{éosine} \times 250 \cdot 10^{-3}\ L \rightarrow C_{éosine} = 3{,}20 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$

Lors d'une dilution, le nombre de moles reste constant de la solution concentrée à la solution diluée :

$n_{concentrée} = n_{diluée}$

$C_{concentrée} \times V_{concentrée} = C_{diluée} \times V_{diluée}$

$3{,}20 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1} \times 20{,}0 \cdot 10^{-3}\ L = C_{diluée} \times 200{,}0 \cdot 10^{-3}\ L$

$C_{diluée} = 3{,}20 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}$

2. Le pourcentage en masse (2,40 %) peut être traduit comme suit :

$$w_{NaC_2H_3O_2} = 0{,}024 = \frac{m_{NaC_2H_3O_2}}{m_{NaC_2H_3O_2} + m_{H_2O}}$$

Si on prend 100,0 mL d'eau (soit 100,0 g car la masse volumique de l'eau vaut 1,00 $g \cdot mL^{-1}$) :

$$0{,}024 = \frac{m_{NaC_2H_3O_2}}{m_{NaC_2H_3O_2} + 100{,}0\ g} \rightarrow 0{,}024\ m_{NaC_2H_3O_2} + 2{,}40\ g = m_{NaC_2H_3O_2}$$

$m_{NaC_2H_3O_2} = 2{,}46$ g dans 100,0 mL d'eau

3. En se servant de la Table 2 des Tables de constantes :

- $Li_2O(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow 2\ LiCl(aq) + H_2O(l)$
- $2\ HBr(aq) + Na_2CO_3(aq) \rightarrow 2\ NaBr(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$

Copyright © 2015 Dunod.

- $NH_4NO_3(aq) + LiOH(aq) \rightarrow LiNO_3(aq) + H_2O(l) + NH_3(g)$
- $H_2SO_4(aq) + Ba(NO_3)_2(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2\ HNO_3(aq)$
- $2\ K(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\ KOH(aq) + H_2(g)$
- $Zn(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$
- $6\ AgClO_4(aq) + Sr_3(PO_3)_2(aq) \rightarrow 2\ Ag_3PO_3(s) + 3\ Sr(ClO_4)_2(aq)$
- $Fe_2O_3(s) + 3\ H_2SO_4(aq) \rightarrow Fe_2(SO_4)_3(aq) + 3\ H_2O(l)$
- $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\ Ca(OH)_2(aq)$
- $P_2O_5(s) + 6\ KOH(aq) \rightarrow 2\ K_3PO_4(aq) + 3\ H_2O(l)$

4. Il faut faire réagir deux sels solubles de manière à obtenir du chlorure de cuivre(I). Par exemple :
- équation moléculaire : $CuNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow CuCl(s) + NaNO_3(aq)$
- équation ionique : $Cu^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow CuCl(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$
- équation ionique nette : $Cu^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow CuCl(s)$ (on simplifie les ions spectateurs)

5. Il faut faire réagir un sel soluble et une base forte de manière à obtenir du NH_4OH qui se dissocie en NH_3 et H_2O. Par exemple :
- équation moléculaire : $NH_4NO_3(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NH_3(g) + H_2O(l) + NaNO_3(aq)$
- équation ionique nette : $NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow NH_3(g) + H_2O(l)$

6. **a)** - équation moléculaire : $Na_2SO_4(aq) + Ba(ClO_3)_2(aq) \rightarrow 2\ NaClO_3(aq) + BaSO_4(s)$
- équation ionique nette : $Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_4(s)$

b) Le sel soluble est $NaClO_3$ (voir QCM 13).

$$\%\ Na = w_{Na} = \frac{M_{Na}}{M_{NaClO_3}} \times 100 = \frac{22{,}99\ g \cdot mol^{-1}}{106{,}43\ g \cdot mol^{-1}} \times 100 = 21{,}6\ \%$$

$$\%\ Cl = w_{Cl} = \frac{M_{Cl}}{M_{NaClO_3}} \times 100 = \frac{35{,}45\ g \cdot mol^{-1}}{106{,}43\ g \cdot mol^{-1}} \times 100 = 33{,}3\ \%$$

$$\%\ O = w_O = \frac{3\ M_O}{M_{NaClO_3}} \times 100 = \frac{3 \times 16{,}00\ g \cdot mol^{-1}}{106{,}43\ g \cdot mol^{-1}} \times 100 = 45{,}1\ \%$$

Nous pouvons aussi calculer w_O grâce à w_{Na} et w_{Cl} : $w_O = 100{,}0\ \% - 21{,}6\ \% - 33{,}3\ \% = 45{,}1\ \%$

c) Pour trouver le nombre d'atomes de baryum, calculons tout d'abord la quantité de matière de $BaSO_4$:

$$n_{BaSO_4} = \frac{m_{BaSO_4}}{M_{BaSO_4}} = \frac{5{,}00\ g}{233{,}40\ g \cdot mol^{-1}} = 0{,}0214\ mol$$

nombre d'atomes Ba $= n_{BaSO_4} \cdot N_A = 0{,}0214\ mol \times 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} = 1{,}29 \cdot 10^{22}$ atomes

7. **a)** Phosphate de calcium : $Ca_3(PO_4)_2(s)$

$$m_{Ca_3(PO_4)_2} = n_{Ca_3(PO_4)_2} \cdot M_{Ca_3(PO_4)_2} = 0{,}0115\ mol \times 310{,}18\ g \cdot mol^{-1} = 3{,}57\ g$$

b) nombre de molécules $= n_{Ca_3(PO_4)_2} \cdot N_A = 0{,}0115\ mol \times 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} = 6{,}923 \cdot 10^{21}$ molécules

nombre d'atomes Ca $= 3 \times$ nombre de molécules $= 3 \times 6{,}923 \cdot 10^{21} = 2{,}08 \cdot 10^{22}$ atomes

c) Une mole de $Ca_3(PO_4)_2$ contient deux moles de P. Or, il y a 0,0115 mol de $Ca_3(PO_4)_2$ → 0,0230 mol de P.

$$m_P = n_P \cdot M_P = 0{,}0230\ mol \times 30{,}97\ g \cdot mol^{-1} = 0{,}71\ g$$

d) $Ca_3(PO_4)_2(s) + 4\ H^+(aq) + 4\ Cl^-(aq) \rightarrow 3\ Ca^{2+}(aq) + 2\ H_2PO_4^-(aq) + 4\ Cl^-(aq)$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$n_{Ca_3(PO_4)_2} = \frac{1}{4} n_{HCl} = \frac{1}{4} \cdot C_{HCl} \times V_{HCl} \rightarrow \quad 0{,}0115 \text{ mol} = \frac{1}{4} \times 0{,}15 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times V_{HCl} \rightarrow V_{HCl} = 0{,}307 \text{ L}$$

8. **a)** Dans un comprimé : $n_{Fe^{2+}} = n_{FeSO_4}$

$$\frac{m_{Fe^{2+}}}{M_{Fe^{2+}}} = \frac{m_{FeSO_4}}{M_{FeSO_4}} \qquad \rightarrow \qquad \frac{m_{Fe^{2+}}}{55{,}84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{325 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{151{,}91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \rightarrow m_{Fe^{2+}} = 0{,}11947 \text{ g}$$

Il y a donc 119,47 mg de Fe^{2+} dans un comprimé. La dose létale en Fe^{2+} (550 mg) correspond à :

$$\frac{550{,}00 \text{ mg}}{119{,}47 \text{ mg}} = 4{,}6 \text{ comprimés, soit 5 comprimés.}$$

b) $FeSO_4$: sulfate de fer(II)

c) Tout d'abord, calculons le nombre de molécules de $FeSO_4$ dans un comprimé :

$$n_{FeSO_4} = \frac{m_{FeSO_4}}{M_{FeSO_4}} = \frac{325 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{151{,}91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2{,}139 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le nombre de molécules est obtenu en multipliant ce nombre de moles par le nombre d'Avogadro. Comme une molécule de $FeSO_4$ possède 4 atomes d'oxygène, le nombre de molécules est multiplié par 4 :

$$\text{nombre d'atomes O} = 4\, n_{FeSO_4} \cdot N_A = 4 \times 2{,}139 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 6{,}022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1} = 5{,}15 \cdot 10^{21} \text{ atomes}$$

9. **a)** Sulfure de cadmium : CdS(*s*)

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow m_{CdS} = n_{CdS} \cdot M_{CdS} = 5{,}76 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 144{,}48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}832 \text{ g}$$

b) nombre de molécules = $n \times N_A$

$$n = \frac{\text{nombre de molécules}}{N_A} = \frac{7{,}70 \cdot 10^{20}}{6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1{,}28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = n \times M = 1{,}28 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 194{,}22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}248 \text{ g}$$

c) Chlorure d'aluminium : $AlCl_3(s)$

$$AlCl_3(s) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3\ Cl^-(aq)$$

$$n_{AlCl_3} = \frac{1}{3} n_{Cl^-} \qquad \rightarrow \qquad \frac{m_{AlCl_3}}{M_{AlCl_3}} = \frac{1}{3} n_{Cl^-} \rightarrow \frac{0{,}2550 \text{ g}}{133{,}33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1}{3} n_{Cl^-} \rightarrow n_{Cl^-} = 5{,}738 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

d) Carbonate d'ammonium : $(NH_4)_2CO_3$

$$(NH_4)_2CO_3(aq) \rightarrow 2\ NH_4^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$n_{(NH_4)_2CO_3} = \frac{1}{2} n_{NH_4^+}$$

$$\frac{m_{(NH_4)_2CO_3}}{M_{(NH_4)_2CO_3}} = \frac{1}{2} n_{NH_4^+} \rightarrow \frac{8{,}776 \text{ g}}{96{,}11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1}{2} n_{NH_4^+} \rightarrow n_{NH_4^+} = 0{,}1826 \text{ mol}$$

e) La masse molaire du cholestérol se calcule grâce à la relation :

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow M = \frac{m}{n} = \frac{0{,}406 \text{ g}}{1{,}05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 386{,}7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Copyright © 2015 Dunod.

f) Nitrate d'aluminium : $Al(NO_3)_3$

Nombre de molécules = $n \cdot N_A = 4{,}88 \cdot 10^{-3}$ mol × $6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1} = $2{,}939 \cdot 10^{21}$ molécules

Par molécule d'$Al(NO_3)_3$, il y a neuf atomes d'oxygène :

Nombre d'atomes O = 9 × $2{,}939 \cdot 10^{21}$ = $2{,}64 \cdot 10^{22}$ atomes

10. La masse volumique peut être traduite comme suit : la masse de 1,0 mL de solution vaut 0,9867 g. Donc, la masse de 1,0 L de solution vaut 986,7 g.
Le pourcentage en masse peut être traduit comme suit : 100,0 g de solution contiennent 10,0 g de CH_3COCH_3. 986,7 g (soit 1,0 L) de solution contiennent 98,67 g de CH_3COCH_3.
Il y a donc 98,67 g de CH_3COCH_3 dans 1,0 L de solution. Pour trouver la concentration molaire en CH_3COCH_3, il faut convertir cette masse en quantité de matière :

$$C_{CH_3COCH_3} = \frac{\text{Concentration massique}}{M_{CH_3COCH_3}} = \frac{98{,}67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{58{,}09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}70 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

11. $Fe_2O_3(s) + 6\ HCl(aq) \rightarrow 2\ FeCl_3(aq) + 3\ H_2O(l)$

La couche de rouille occupe un volume de (aire × épaisseur) :

$$V_{Fe_2O_3} = 5{,}25 \text{ cm}^2 \times 0{,}21 \text{ cm} = 1{,}1025 \text{ cm}^3$$

Grâce à la masse volumique de Fe_2O_3 et à son volume, nous pouvons calculer la masse de rouille qui réagit :

$$m_{Fe_2O_3} = 5{,}20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 1{,}1025 \text{ cm}^3 = 5{,}733 \text{ g}$$

La masse volumique de HCl peut être traduite comme suit : 1,0 mL de solution a une masse de 1,070 g. Donc, 1,0 L de solution a une masse de 1070 g.
Le pourcentage en masse peut être traduit comme suit : 100,0 g de solution contiennent 14,0 g de HCl. 1070 g (soit 1,0 L) de solution contiennent 149,8 g de HCl.
Il y a donc 149,8 g de HCl dans 1,0 L de solution. Pour trouver la concentration molaire en HCl, il faut convertir cette masse en quantité de matière :

$$C_{HCl} = \frac{149{,}8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{36{,}46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4{,}11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le nombre de moles de Fe_2O_3 peut ensuite être comparé au nombre de moles de HCl :

$$n_{Fe_2O_3} = \frac{1}{6} n_{HCl} \quad \rightarrow \quad \frac{m_{Fe_2O_3}}{M_{Fe_2O_3}} = \frac{1}{6} \cdot C_{HCl} \cdot V_{HCl}$$

$$\frac{5{,}733 \text{ g}}{159{,}68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1}{6} \times 4{,}11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_{HCl} \rightarrow V_{HCl} = 0{,}0524 \text{ L} = 52{,}4 \text{ mL}$$

$2\ Al(s) + 3\ H_2SO_4(aq) \rightarrow Al_2(SO_4)_3(aq) + 3\ H_2(g)$

La masse volumique de H2SO4 peut être traduite comme suit : 1,0 mL de solution a une masse de 1,23 g. Donc, 1,0 L de solution a une masse de 1230,0 g.
Le pourcentage en masse peut être traduit comme suit : 100,0 g de solution contiennent 32,0 g de H_2SO_4 ; 1230,0 g (soit 1,0 L) de solution contiennent 393,6 g de H_2SO_4.
Il y a donc 393,6 g de H_2SO4 dans 1,0 L de solution. Pour trouver la concentration molaire en H_2SO_4, il faut convertir cette masse en quantité de matière :

$$C_{H_2SO_4} = \frac{\text{Concentration massique}}{M_{H_2SO_4}} = \frac{393{,}6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{98{,}09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4{,}01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Regardons ensuite si l'un des deux réactifs n'est pas en excès.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Recherche du réactif limitant : en tenant compte des coefficients stœchiométriques, on va ramener chaque coefficient à l'unité.

$$\frac{1}{2}n_{Al} = \frac{1}{2}\cdot\frac{m_{Al}}{M_{Al}} = \frac{1}{2}\times\frac{5{,}00\ g}{26{,}98\ g\cdot mol^{-1}} = 0{,}093\ mol$$

$$\frac{1}{3}n_{H_2SO_4} = \frac{1}{3}\cdot C_{H_2SO_4}\times V_{H_2SO_4} = \frac{1}{3}\times 4{,}01\ mol\cdot L^{-1}\times 100{,}0\cdot 10^{-3}\ L = 0{,}134\ mol$$

Al est le réactif limitant. Les nombres de moles des produits dépendent donc de la quantité de ce réactif :

$$\frac{1}{2}n_{Al} = n_{Al_2(SO_4)_3} \quad\rightarrow\quad \frac{1}{2}\cdot\frac{m_{Al}}{M_{Al}} = \frac{m_{Al_2(SO_4)_3}}{M_{Al_2(SO_4)_3}} \quad\rightarrow\quad \frac{1}{2}\times\frac{5{,}00\ g}{26{,}98\ g\cdot mol^{-1}} = \frac{m_{Al_2(SO_4)_3}}{342{,}17\ g\cdot mol^{-1}}$$

$$\rightarrow m_{Al_2(SO_4)_3} = 31{,}71\ g$$

$$\frac{1}{2}n_{Al} = \frac{1}{3}n_{H_2} \quad\rightarrow\quad \frac{1}{2}\cdot\frac{m_{Al}}{M_{Al}} = \frac{1}{3}\cdot\frac{m_{H_2}}{M_{H_2}}$$

$$\frac{1}{2}\times\frac{5,\ 0\ g}{26{,}98\ g\cdot mol^{-1}} = \frac{1}{3}\times\frac{m_{H_2}}{2{,}02\ g\cdot mol^{-1}} \quad\rightarrow m_{H_2} = 0{,}562\ g$$

13. Soit la réaction : $2\ Al(s) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ AlH_3(s)$

Avant tout, regardons si l'un des deux réactifs n'est pas en excès.

Recherche du réactif limitant : en tenant compte des coefficients stœchiométriques, on va ramener chaque coefficient à l'unité.

$$\frac{1}{2}n_{Al} = \frac{1}{2}\cdot\frac{m_{Al}}{M_{Al}} = \frac{1}{2}\times\frac{15{,}0\ g}{26{,}98\ g\cdot mol^{-1}} = 0{,}278\ mol$$

$$\frac{1}{3}n_{H_2} = \frac{1}{3}\times 0{,}533\ mol = 0{,}178\ mol$$

H_2 est le réactif limitant. La quantité de matière d'AlH_3 formé dépend donc de la quantité de matière de ce réactif :

$$\frac{1}{3}n_{H_2} = \frac{1}{2}n_{AlH_3} \rightarrow \frac{1}{3}\times 0{,}533\ mol = \frac{1}{2}\times\frac{m_{AlH_3}}{M_{AlH_3}} \rightarrow 0{,}178\ mol = \frac{1}{2}\times\frac{m_{AlH_3}}{30{,}01\ g\cdot mol^{-1}} \rightarrow m_{AlH_3} = 10{,}66\ g$$

Or, le rendement de la réaction est de 96,0 % :

$$\text{Rendement} = \frac{m^{\text{expérimentale}}}{m^{\text{théorique}}}\times 100 = 96{,}0\ \%$$

$$\text{Rendement} = 96{,}0\ \% = \frac{m^{\text{expérimentale}}}{10{,}66}\times 100 \rightarrow m^{\text{expérimentale}}_{AlH_3} = 10{,}23\ g$$

14. Soit la réaction : $2\ Li(s) + F_2(g) \rightarrow 2\ LiF(s)$

Avant tout, regardons si l'un des deux réactifs n'est pas en excès.

Recherche du réactif limitant (en tenant compte des coefficients stœchiométriques) :

$$\frac{1}{2}n_{Li} = \frac{1}{2}\cdot\frac{m_{Li}}{M_{Li}} = \frac{1}{2}\times\frac{15{,}0\ g}{6{,}941\ g\cdot mol^{-1}} = 1{,}081\ mol \rightarrow n_{F_2} = \frac{m_{F_2}}{M_{F_2}} = \frac{15{,}0\ g}{38{,}00\ g\cdot mol^{-1}} = 0{,}3947\ mol$$

F_2 est le réactif limitant. La quantité de matière de LiF formée dépend donc de la quantité de matière de ce réactif :

$$n_{F_2} = \frac{1}{2}n_{LiF} \rightarrow n_{LiF} = 2\ n_{F_2} = 2\times 0{,}3947\ mol = 0{,}7895\ mol$$

Copyright © 2015 Dunod.

Li est le réactif en excès. Après la réaction, il en reste donc : $n_{\text{excès}} = n_{\text{initiale}} - n_{\text{réagissant}}$

$$n_{\text{initiale}} = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} = \frac{15{,}00\ \text{g}}{6{,}941\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2{,}161\ \text{mol}$$

$$n_{\text{réagissant}} = 2\ n_{F_2} = 2 \times \frac{m_{F_2}}{M_{F_2}} = 2 \times \frac{15{,}0\ \text{g}}{38{,}00\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}7895\ \text{mol}$$

$n_{\text{excès}} = 2{,}161\ \text{mol} - 0{,}7895\ \text{mol} = 1{,}372\ \text{mol}$

On trouvera donc, dans le milieu, 0,7895 mol de LiF et 1,372 mol de Li, soit 2,162 mol au total.

15. Dans un premier temps, calculons le nombre de mole de glucose et d'eau dans la solution :

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{5{,}67\ \text{g}}{180{,}18\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}0315\ \text{mol} \rightarrow n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{25{,}2\ \text{g}}{18{,}02\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}398\ \text{mol}$$

Ensuite, calculons les fractions molaires de chaque constituant :

$$x_{C_6H_{12}O_6} = \frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{n_{C_6H_{12}O_6} + n_{H_2O}} = \frac{0{,}0315\ \text{mol}}{0{,}0315\ \text{mol} + 1{,}398\ \text{mol}} = 0{,}022$$

$$x_{H_2O} = 1 - x_{C_6H_{12}O_6} = 1 - 0{,}022 = 0{,}978$$

$$\text{ou } x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{C_6H_{12}O_6} + n_{H_2O}} = \frac{1{,}398\ \text{mol}}{0{,}0315\ \text{mol} + 1{,}398\ \text{mol}} = 0{,}978$$

16. L'unité « molal » peut être convertie dans le système S.I. par « mol de soluté par kilo de solvant » (unités de la molalité). Il y a donc 0,120 mol de CH_3OH dans 1 kg de C_2H_5OH.

$$n_{CH_3OH} = 0{,}120\ \text{mol}$$

Calculons le nombre de mole d'éthanol dans la solution :

$$n_{C_2H_5OH} = \frac{m_{C_2H_5OH}}{M_{C_2H_5OH}} = \frac{1000\ \text{g}}{46{,}08\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 21{,}70\ \text{mol}$$

Finalement, calculons les fractions molaires de chaque constituant :

$$x_{CH_3OH} = \frac{n_{CH_3OH}}{n_{CH_3OH} + n_{C_2H_5OH}} = \frac{0{,}120\ \text{mol}}{0{,}120\ \text{mol} + 21{,}70\ \text{mol}} = 0{,}005$$

$$x_{C_2H_5OH} = 1 - x_{CH_3OH} = 1 - 0{,}005 = 0{,}995$$

$$\text{ou } x_{C_2H_5OH} = \frac{n_{C_2H_5OH}}{n_{CH_3OH} + n_{C_2H_5OH}} = \frac{21{,}70\ \text{mol}}{0{,}120\ \text{mol} + 21{,}70\ \text{mol}} = 0{,}995$$

17. La fraction molaire en fructose est de 0,150 :

$$x_{C_6H_{12}O_6} = \frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{n_{C_6H_{12}O_6} + n_{H_2O}} = 0{,}150$$

Soit 1,0 kg d'eau :

$$x_{C_6H_{12}O_6} = \frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{n_{C_6H_{12}O_6} + \dfrac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}} = \frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{n_{C_6H_{12}O_6} + \dfrac{1000\ \text{g}}{18{,}02\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 0{,}150$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$0{,}150 \times n_{C_6H_{12}O_6} + 55{,}49 \times 0{,}150 = n_{C_6H_{12}O_6} \rightarrow n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{8{,}324}{0{,}85} = 9{,}793 \text{ mol}$$

$$\bar{m}_{C_6H_{12}O_6} = \frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{m_{H_2O}} = \frac{9{,}793 \text{ mol}}{1{,}0 \text{ kg}} = 9{,}793 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

18. **Sel de table** : NaCl(*s*)

$$n_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} = \frac{52{,}0 \text{ g}}{58{,}44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}890 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{175{,}0 \text{ g}}{18{,}02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 9{,}71 \text{ mol}$$

$$\rightarrow \text{ fraction molaire} = x_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{n_{NaCl} + n_{H_2O}} = \frac{0{,}890 \text{ mol}}{0{,}890 \text{ mol} + 9{,}71 \text{ mol}} = 0{,}084$$

$$\% \text{ en masse} = w_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{m_{NaCl} + m_{H_2O}} \times 100 = \frac{52{,}0 \text{ g}}{52{,}0 \text{ g} + 175{,}0 \text{ g}} \times 100 = 22{,}9 \%$$

Glucose : $C_6H_{12}O_6(s)$

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{15{,}0 \text{ g}}{180{,}18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}083 \text{ mol}$$

$$\rightarrow \text{ fraction molaire} = x_{C_6H_{12}O_6} = \frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{n_{C_6H_{12}O_6} + n_{H_2O}} = \frac{0{,}083 \text{ mol}}{0{,}083 \text{ mol} + n_{H_2O}} = 0{,}0250$$

et $0{,}002075 \text{ mol} + 0{,}0250 \times n_{H_2O} = 0{,}083 \text{ mol}$

$$n_{H_2O} = 3{,}237 \text{ mol} \rightarrow m_{H_2O} = n_{H_2O} \cdot M_{H_2O} = 3{,}237 \text{ mol} \times 18{,}02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 58{,}33 \text{ g}$$

$$\% \text{ en masse} = w_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{m_{C_6H_{12}O_6} + m_{H_2O}} \times 100 = \frac{15{,}0 \text{ g}}{15{,}0 \text{ g} + 58{,}33 \text{ g}} \times 100 = 20{,}46 \%$$

Méthane : CH_4

$$\% \text{ en masse} = w_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{m_{CH_4} + m_{H_2O}} \times 100 = \frac{m_{CH_4}}{m_{CH_4} + 100{,}0 \text{ g}} \times 100 = 0{,}0025 \%$$

$$100 \times m_{CH_4} = 0{,}0025 \times m_{CH_4} + 0{,}25 \text{ g} \rightarrow m_{CH_4} = 0{,}0025 \text{ g}$$

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} = \frac{0{,}0025 \text{ g}}{16{,}05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}56 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \qquad n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{100{,}0 \text{ g}}{18{,}02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5{,}55 \text{ mol}$$

$$\rightarrow \text{ fraction molaire} = x_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_{CH_4} + n_{H_2O}} = \frac{1{,}56 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1{,}56 \cdot 10^{-4} \text{mol} + 5{,}55 \text{ mol}} = 2{,}81 \cdot 10^{-5}$$

19. **a)** La masse volumique de $NH_3(aq)$ peut être traduite comme suit : 1,0 mL de solution a une masse de 0,866 g. Donc, 1,0 L de solution a une masse de 866,0 g.

Copyright © 2015 Dunod.

Le pourcentage en masse peut être traduit comme suit : 100,0 g de solution contiennent 27,0 g de NH_3. 866,0 g (soit 1,0 L) de solution contiennent 233,82 g de NH_3.

Il y a donc 233,82 g de NH_3 dans 1,0 L de solution. Pour trouver la concentration molaire en NH_3, il faut convertir cette masse en quantité de matière :

$$C_{NH_3} = \frac{\text{Concentration massique}}{M_{NH_3}} = \frac{233{,}82\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}}{17{,}04\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 13{,}72\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dans 1,0 L de solution :

$m_{solvant} = m_{solution} - m_{soluté} = 866{,}0\ \text{g} - 233{,}8\ \text{g} = 632{,}2\ \text{g}$

$$n_{NH_3} = 13{,}72\ \text{mol} \rightarrow \bar{m}_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{m_{solvant}} = \frac{13{,}72\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{632{,}2 \cdot 10^{-3}\ \text{kg}} = 21{,}70\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

b) Lors d'une dilution, le nombre de moles reste constant de la solution concentrée à la solution diluée :

$n_{concentrée} = n_{diluée}$

$C_{concentrée} \times V_{concentrée} = C_{diluée} \times V_{diluée}$

$13{,}72\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_{concentrée} = 0{,}400\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 300{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{L}$

$V_{concentrée} = 0{,}0087\ \text{L} = 8{,}7\ \text{mL}$

20. Calculons tout d'abord le nombre de moles de toluène :

$$n_{C_6H_5CH_3} = \frac{m_{C_6H_5CH_3}}{M_{C_6H_5CH_3}} = \frac{35{,}6\ \text{g}}{92{,}15\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}386\ \text{mol}$$

$$\bar{m}_{C_6H_5CH_3} = \frac{n_{C_6H_5CH_3}}{m_{C_6H_6}} = \frac{0{,}386\ \text{g}}{125 \cdot 10^{-3}\ \text{kg}} = 3{,}09\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

21. La concentration molaire peut être traduite comme suit : il y a 0,907 mol de $Pb(NO_3)_2$ dans 1,0 L de solution.

Grâce à la masse volumique de la solution (m/V), le volume de solution peut être converti en masse :

$$m_{solution} = \left(\frac{m}{V}\right)_{solution} \times V_{solution} = 1252\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1} \times 1{,}0\ \text{L} = 1252\ \text{g}$$

Afin de calculer la masse de solvant (H_2O), la masse de $Pb(NO_3)_2$ est calculée à partir du nombre de moles et est ensuite déduite de la masse de la solution :

$$m_{Pb(NO_3)_2} = n_{Pb(NO_3)_2} \times M_{Pb(NO_3)_2} = 0{,}907\ \text{mol} \times 331{,}22\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 300{,}41\ \text{g}$$

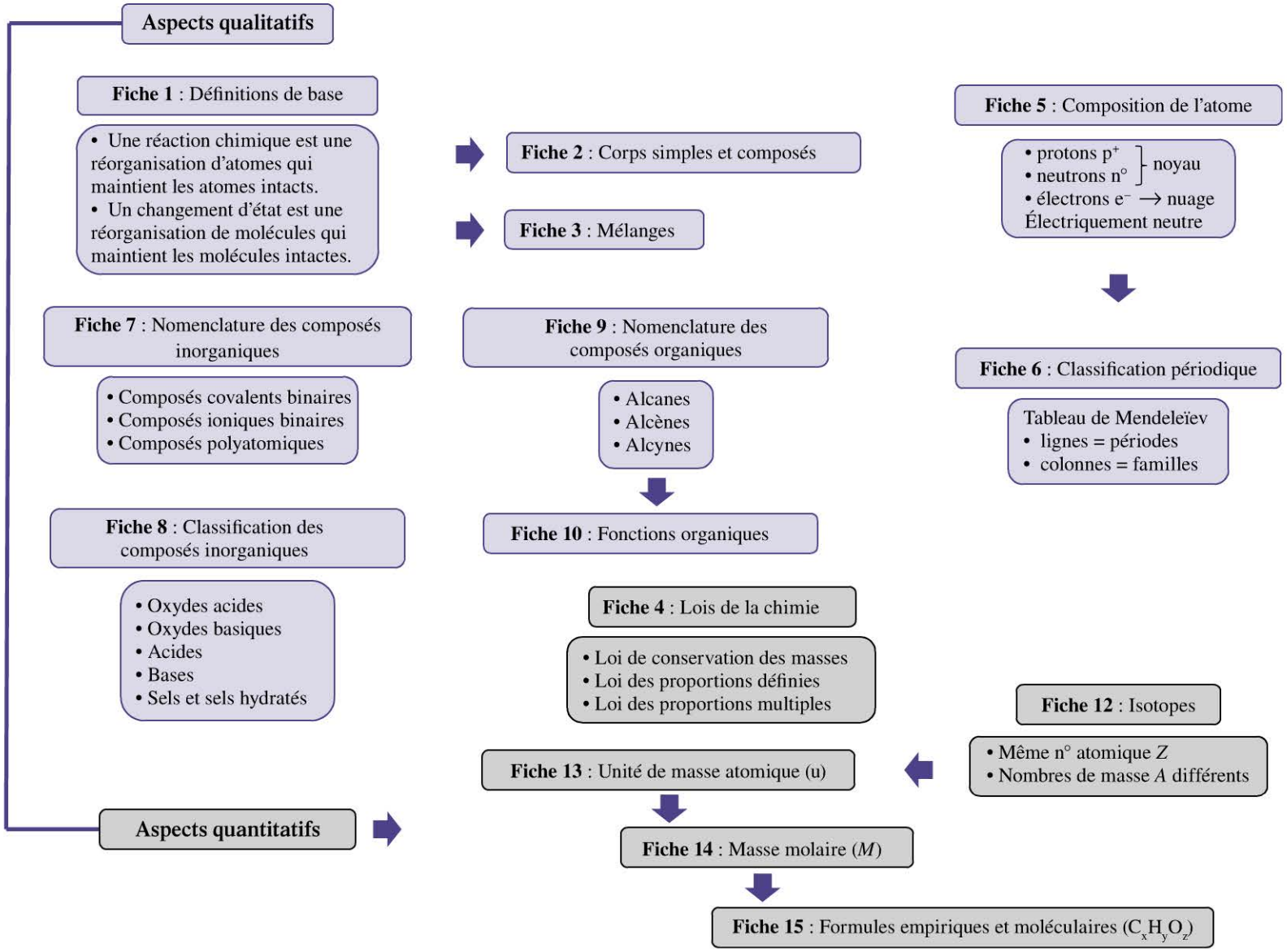
et $m_{H_2O} = m_{solution} - m_{Pb(NO_3)_2} = 1252\ \text{g} - 300{,}4\ \text{g} = 951{,}6\ \text{g}$

$$\rightarrow \bar{m}_{Pb(NO_3)_2} = \frac{n_{Pb(NO_3)_2}}{m_{H_2O}} = \frac{0{,}907\ \text{mol}}{951{,}6 \cdot 10^{-3}\ \text{kg}} = 0{,}953\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Copyright © 2015 Dunod.

Schéma de synthèse : Les fondements et prérequis en chimie



Copyright © 2015 Dunod.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Équations chimiques

Fiche 16 : Écriture des réactions chimiques

- Écriture moléculaire
- Écriture ionique

Fiche 17 : Règles de solubilité

Fiche 18 : Comment équilibrer une réaction chimique

Fiche 19 : Relations d'équivalence

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

$$1/a\,n_A = 1/b\,n_B = 1/c\,n_C = 1/d\,n_D$$

$$n = \frac{\text{masse}}{\text{masse molaire}} = \frac{m}{M}$$

Fiche 20 : Réactif limitant

Fiche 21 : Rendement de réaction

Stœchiométrie en solution aqueuse

Fiche 22 : Concentration molaire volumique ou molarité

$$C = \frac{n_{\text{soluté}}\,(\text{mol})}{V_{\text{solution}}\,(\text{L})}$$

Fiche 24 : Molalité

$$\overline{m} = \frac{n_{\text{soluté}}\,(\text{mol})}{m_{\text{solvant}}\,(\text{kg})}$$

Fiche 26 : Masse volumique

$$\left[\frac{m}{V}\right] = \frac{m_{\text{solution}}\,(\text{kg})}{V_{\text{solution}}\,(\text{L})}$$

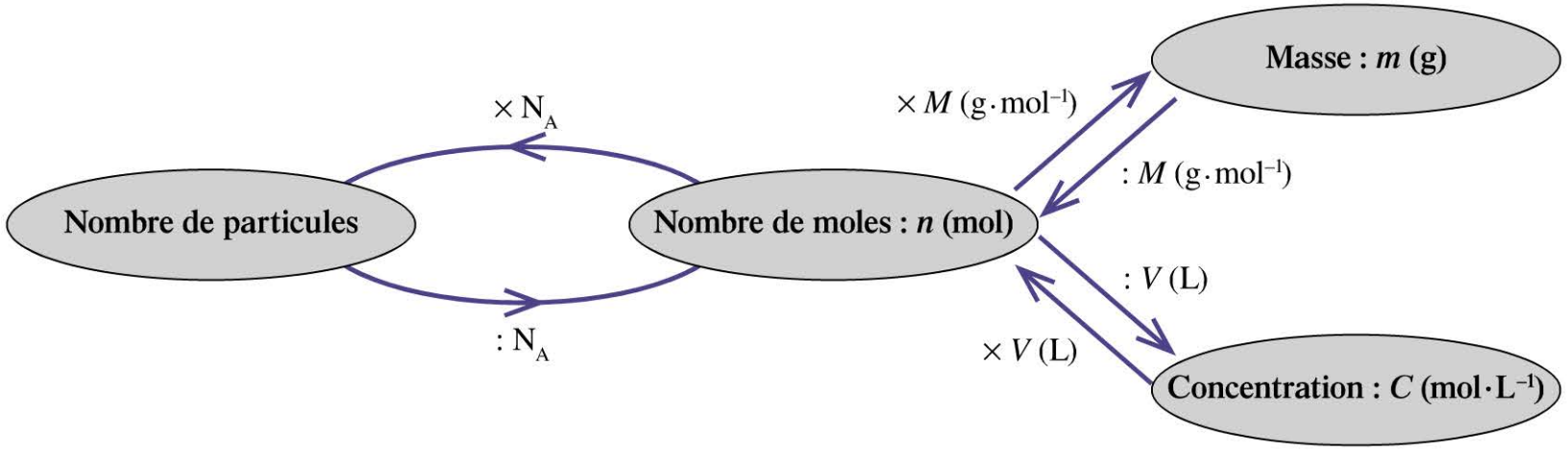
Fiche 25 : Fractions molaire et massique

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} \qquad w_i = \frac{m_i}{m_T}$$

Fiche 23 : % massique et volumique

Fiche 27 : Dilution

$$C_{\text{diluée}} \times V_{\text{dilluée}} = C_{\text{conc}} \times V_{\text{conc}}$$



Copyright © 2015 Dunod.

L'atome

2

MOTS-CLÉS

- Atome
- modèle de Bohr
- spectre électromagnétique
- longueur d'onde
- absorption
- émission
- fonction d'onde
- orbitale
- nombre quantique
- spin
- configuration électronique
- diagramme orbital
- coque valencielle
- règle de Pauli
- règle de Hund
- principe de l'Aufbau
- famille
- tableau périodique
- période
- rayon ionique
- ionisation
- affinité électronique

La matière est constituée de composants microscopiques : les atomes et les molécules.

Les **atomes** sont les plus petites quantités de matière à garder leur identité lors de modifications chimiques, appelées « réactions chimiques ».

Lors d'une réaction chimique, les atomes d'une molécule se recombinent de façon différente.

Exemple : $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$

Les changements chimiques peuvent avoir, dans certaines conditions, des effets observables à l'échelle macroscopique (à l'œil nu).

Exemple : $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$

Cette réaction est observable grâce à la flamme produite par la combustion du méthane.

Il y a eu, dans ces deux réactions, conservation des atomes de Ca, de O, de C et de H.

Copyright © 2015 Dunod.

Fiche 1

La structure de l'atome

L'atome est constitué de particules sub-atomiques qui se concentrent dans deux parties distinctes : le **noyau** et le **nuage**.

– Le **noyau** de l'atome constitue environ 99,9 % de la masse de celui-ci et est constitué de protons et de neutrons ;

– Le **nuage**, beaucoup plus diffus, contient des particules plus petites, appelées électrons.

Les protons et les neutrons sont de masses comparables et sont environ 1 836 fois plus lourds que les électrons.

Ce qui permet de différencier ces trois particules, outre la masse, c'est leur charge :

– les **protons** sont chargés positivement ;

– les **neutrons** ne portent pas de charge ;

– les **électrons** sont chargés négativement.

Dans un atome, le nombre de protons est rigoureusement égal au nombre d'électrons car la matière est électriquement neutre. Le nombre de neutrons peut varier pour un même atome (voir définition des isotopes, chapitre 1, fiche 12).

Les protons et les électrons ont été mis en évidence et caractérisés dans la seconde moitié du XIX^{e} siècle par des scientifiques de renom. Citons Thomson (1897), Millikan (1909) et Faraday (1833). Les neutrons n'ont été mis en évidence, expérimentalement, que bien plus tard (en 1930).

L'organisation de ces particules dans l'atome a conduit à la formulation de divers modèles atomiques : les modèles de Rutherford, Bohr et Sommerfeld qui, au fil des découvertes et de raffinement en raffinement, ont conduit à la conception quantique de la structure de l'atome et à son modèle actuel, appelé le modèle ondulatoire.

Le modèle de Rutherford se base sur le système solaire et planétaire, il envisage des orbites circulaires. Cette vision est reprise également par Bohr. Le modèle planétaire de Bohr fut établi pour l'hydrogène, c'est-à-dire pour un atome possédant 1 proton et 1 électron : le proton étant situé dans le noyau et l'électron gravitant autour de celui-ci, dans le nuage sur des orbites circulaires.

Le modèle de Bohr s'appuie aussi sur les travaux de Planck et d'Einstein, c'est-à-dire sur les notions d'**ondes** et de **quantas d'énergie**.

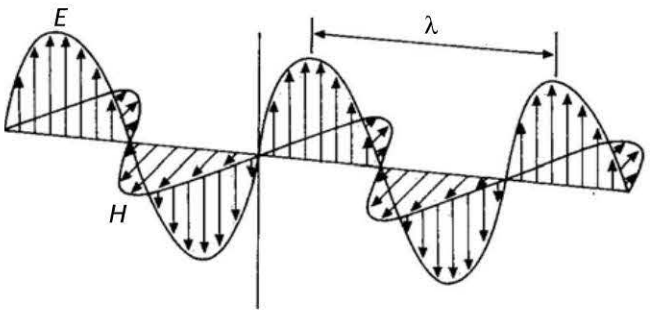
Fiche 2

Les ondes électromagnétiques

Planck observe que, quelle que soit la température, les solides émettent des rayonnements électromagnétiques.

Une onde électromagnétique résulte du mouvement de charges électriques, qui a pour effet de produire des oscillations des champs électrique et magnétique se propageant dans l'espace de façon progressive et périodique.

Copyright © 2015 Dunod.



E : champ électrique
H : champ magnétique
λ : longueur d'onde

Il existe divers types de rayonnements électromagnétiques et tous sont caractérisés par une longueur d'onde et une fréquence.

On appelle **longueur d'onde** (λ), la distance entre deux sommets de deux cycles consécutifs. La **fréquence** (ν) est le nombre de cycles qui passent en un point donné par unité de temps.

Les deux grandeurs sont reliées par l'équation suivante :

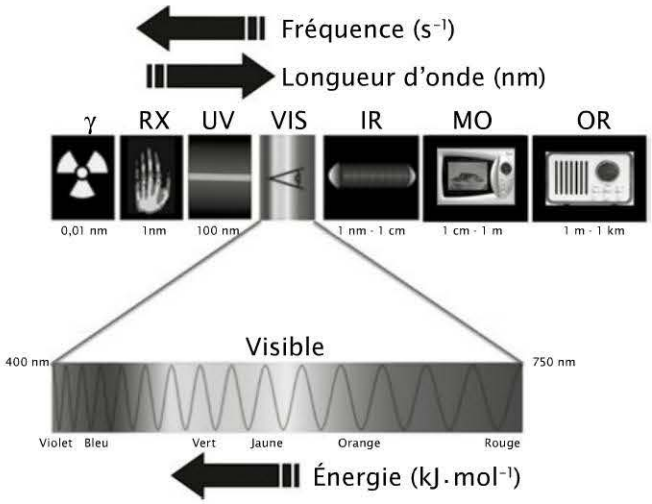
$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

c est la vitesse de déplacement de la lumière dans le vide. C'est une grandeur constante qui vaut $3{,}00 \cdot 10^8$ m · s^{-1}.

La large gamme de longueurs d'onde et de fréquences observables est appelée « spectre électromagnétique ». Celui-ci s'étend en fréquence approximativement de 10 à 10^{24} Hz (ou s^{-1}).

C'est un spectre continu dans lequel on peut, en fonction des longueurs d'onde, distinguer différents domaines : **γ, RX, UV, visible, IR, microondes et ondes radio**. Les ondes radars sont situées entre les microondes et les ondes radio.

Le domaine du visible s'étend du violet (petites longueurs d'onde ~ 400 nm) au rouge (grandes longueurs d'onde ~ 750 nm) de façon continue comme peut en témoigner un arc-en-ciel où les couleurs se fondent les unes dans les autres. Les autres domaines du spectre sont invisibles à l'œil nu.



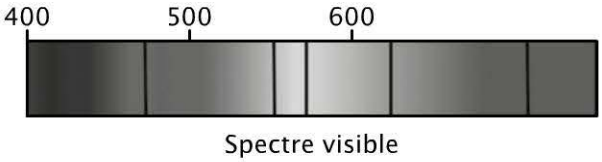
γ : rayons gamma
RX : rayons X
UV : rayons ultraviolets
VIS : rayons visibles
IR : rayons infrarouges
MO : micro-ondes
OR : ondes radio

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La quantification de l'énergie

La matière ou plus exactement les atomes sont, en fonction de leur nature, capables d'absorber les différents rayonnements électromagnétiques.

Cette absorption se fait de manière discontinue, c'est-à-dire que seules certaines longueurs d'onde sont concernées. Ainsi, si on envoie de la lumière blanche sur un atome d'hydrogène, celui-ci n'absorbe que certaines longueurs d'onde. Ceci se traduit par l'apparition, dans le spectre visible continu, de raies noires qui constituent un **spectre de raies** caractéristique de l'élément. Ce spectre de raies distinctives permet d'identifier l'atome concerné.



Spectre d'absorption de H_2 (WWW)

La plupart des raies d'absorption d'un atome ne sont cependant pas visibles puisqu'elles se trouvent situées dans le domaine UV.

Max Planck fut le premier à établir une relation entre fréquence et énergie, suite à une observation simple : lorsqu'on chauffe une barre de fer, celle-ci émet une lueur rouge, puis jaune et enfin blanche. On peut donc, à chaque couleur du spectre électromagnétique, associer une valeur d'énergie :

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

h est la constante de Planck et vaut $6{,}625 \cdot 10^{-34}$ J · s (Joules × secondes).

On dit que l'énergie d'un rayonnement est absorbée uniquement par quanta, ou par multiples entiers d'un **quantum**. Ainsi, dans un atome, l'énergie varie de façon discontinue.

Albert Einstein interpréta la quantification du rayonnement de Planck en postulant que l'énergie électromagnétique existe sous la forme de petites « particules » individuelles, appelées **photons**. L'énergie d'un photon est égale à un quantum de Planck, elle peut être exprimée en J ou en électrons-volt (eV) (voir conversion Table 1) :

$$E_{quantum} = E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

L'énergie associée à une mole de quanta est comparable à la variation d'énergie qui se produit au cours d'une réaction chimique.

$$E_{chimique} = E = h \cdot \nu \cdot N_A = h \cdot \frac{c}{\lambda} \cdot N_A$$

Einstein fit apparaître ainsi le caractère dual de la lumière qui est à la fois de nature ondulatoire et de nature corpusculaire.

Copyright © 2015 Dunod.

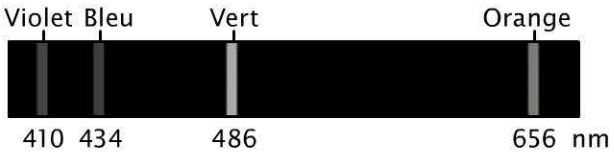
L'absorption et l'émission d'énergie

Dans son modèle, Bohr supposa que le moment cinétique ainsi que l'énergie d'un électron sont quantifiés, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent prendre que certaines valeurs bien définies, chacune des valeurs d'énergie correspondant à des niveaux d'énergie. Son postulat de base est le suivant : tant que l'électron demeure à un même niveau d'énergie, son énergie reste constante. Lorsque l'électron se situe à son niveau d'énergie le plus bas, on dit que l'atome est dans son **état fondamental**.

L'électron sur un niveau d'énergie donné est capable d'absorber un quantum d'énergie qui lui permet de passer sur un niveau d'énergie supérieur et de s'éloigner du noyau. L'atome est alors dans un **état excité** instable, de durée de vie brève, et l'électron retombe spontanément dans son état initial en émettant de l'énergie.

L'absorption d'énergie permet à l'électron d'effectuer une **transition électronique**, qui se traduit par l'apparition d'une raie spectrale noire. L'ensemble des raies noires forme le **spectre d'absorption** caractéristique de l'atome.

Lorsque l'électron excité retombe dans son état initial, il effectue également une transition électronique qui se traduit, cette fois, par une raie spectrale colorée en fonction de l'énergie associée à la transition. L'ensemble des raies colorées forme le **spectre d'émission** caractéristique de l'atome. Ces deux types de spectre peuvent conduire à l'identification de l'atome.



Spectre d'émission de H_2 (WWW)

Dans le modèle de Bohr, les niveaux d'énergie sont associés à des orbites circulaires analogues à celles qui décrivent le modèle planétaire. Le modèle de Bohr ne s'applique qu'à l'atome d'hydrogène. Pour les atomes à plusieurs électrons, d'autres notions de théorie quantique, développées par de Broglie, Heisenberg et Schrödinger, doivent être introduites.

L'équation de de Broglie

Si le caractère dual de la lumière a été mis en évidence par Einstein, de Broglie pose la question suivante : pourrait-il en être de même pour la matière ?

Auquel cas, de Broglie postule qu'on peut, à une particule de matière de masse m qui se déplace à une vitesse v, attribuer une longueur d'onde donnée par l'équation :

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

h représentant la constante de Planck.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Si on compare deux objets de taille très différente qui se déplacent (une balle de tennis et un électron), on peut calculer la longueur d'onde (λ) qui leur est associée :

	Masse (g)	Vitesse ($m \cdot s^{-1}$)	λ (m)	Taille (m)
Balle de tennis	58,0	30	$1 \cdot 10^{-33}$	0,06
Électron de 100 V (WWW)	$1 \cdot 10^{-27}$	$6 \cdot 10^{8}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-15}$

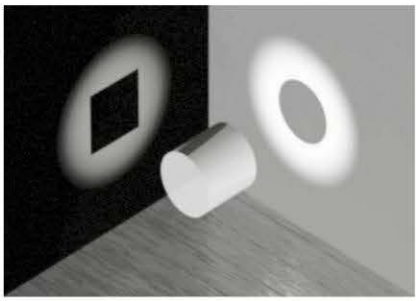
On constate que plus la masse de l'objet est élevée, plus la longueur d'onde qui lui est associée est petite… au point, pour les très gros objets, de devenir indécelable.

Ainsi, si l'aspect ondulatoire est perceptible pour l'électron, il ne l'est pas du tout pour la balle de tennis. De la même façon, l'aspect corpusculaire de l'électron nous échappe : seul son aspect ondulatoire a un sens physique que nous pouvons percevoir grâce à certaines expériences de spectroscopie.

En fait, l'électron doit être considéré comme une **particule quantique**, c'est-à-dire une particule qui peut présenter, selon les techniques d'observation, les deux aspects (corpusculaire et ondulatoire) bien qu'il ne soit ni une onde, ni un corpuscule.

L'analogie suivante aide à mieux percevoir cette dualité : considérons un cylindre et projetons son image sur un écran.

Selon l'angle de projection de la lumière sur le cylindre, l'image sera soit celle d'un cercle, soit celle d'un rectangle. Or, le cylindre n'est ni un cercle, ni un rectangle.



La métaphore du cylindre (WWW)

Fiche 6

Le principe d'incertitude d'Heisenberg

Contemporain de de Broglie, Heisenberg postule qu'il est impossible de connaître simultanément la position et la vitesse exacte d'un objet de petite taille comme l'électron.

En effet, si on veut localiser un électron, il faut pouvoir interagir avec lui, en le percutant avec un photon par exemple. Mais au moment du choc, l'énergie du photon est transférée à l'électron qui, dès lors, change de position. Sa position initiale exacte est alors perdue et n'est plus mesurable. L'évaluation de la position est affectée par la technique même de mesure.

Mathématiquement, l'hypothèse d'Heisenberg prend la forme :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$ h est la constante de Planck.

Copyright © 2015 Dunod.

Le produit de l'incertitude sur la position Δx et de l'incertitude sur la quantité de mouvement

Δp ($p = m \cdot v$) doit être supérieur à la grandeur $\frac{h}{4\pi}$.

Ce sont les postulats de de Broglie et d'Heisenberg qui ont amené Schrödinger à formuler un nouveau modèle pour l'atome : **le modèle de Schrödinger** ou **le modèle ondulatoire**.

Fiche 7

Le modèle de Schrödinger (modèle actuel)

Si un électron ne peut être localisé exactement dans l'espace, la notion d'orbite circulaire proposée par Bohr doit être abandonnée.

Schrödinger propose pour décrire l'atome d'hydrogène, une équation appelée équation d'onde dont la solution donne une fonction, appelée **fonction d'onde** Ψ qui décrit un état d'énergie de l'atome.

Cette équation complexe fait appel, à certains stades de sa résolution, à l'introduction de nombres entiers appelés **nombres quantiques**.

Dans ce modèle, pour décrire la position exacte d'un électron, on fait appel à la notion de probabilité de présence d'un électron dans une portion donnée de l'espace occupé par l'atome. Cette probabilité est donnée par Ψ^2, le carré de la fonction d'onde.

Le niveau d'énergie d'un électron dans un atome n'est donc plus défini par une orbite circulaire mais par un volume de l'espace dans lequel on a une probabilité supérieure à 95 % de trouver l'électron (valeur arbitraire). Ce volume de l'espace porte le nom d'**orbitale**.

L'avantage de ce modèle est de pouvoir être appliqué à des atomes qui possèdent plus d'un électron. En effet, le modèle de Bohr ne s'adapte qu'à un atome avec un seul électron, c'est-à-dire à l'atome d'hydrogène. Le modèle ondulatoire, en revanche, permet d'envisager la présence de plusieurs électrons dans l'atome.

En effet, la fonction d'onde contient trois paramètres ajustables par des nombres entiers (les nombres quantiques). Ils décrivent avec précision :

– le niveau d'énergie de chacune des orbitales ;
– la forme de leur volume spatial ;
– la disposition de ces volumes par rapport au noyau central.

Fiche 8

Les nombres quantiques

– Le 1er nombre quantique est le **nombre quantique principal** n.

Il peut prendre les valeurs entières positives suivantes :

$n = 1, 2, 3, 4\ldots$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Il précise le **niveau d'énergie** : plus n est grand, plus l'électron se trouve éloigné du noyau de l'atome.

– Le 2e nombre quantique est le **nombre quantique** ℓ.

Il peut prendre n'importe quelle valeur entière comprise entre 0 et $n - 1$.

$\ell = 0, 1, 2, 3 \ldots n - 1$

Il indique le nom de l'orbitale et sa **forme** (voir fiche 9).

	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$	$\ell = 4$
Nom de l'orbitale	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*

– Le 3e nombre quantique est le **nombre quantique** m.

Il peut prendre n'importe quelle valeur entière comprise entre $-\ell$ et $+\ell$.

$\ell = 0 \quad m = 0$

$\ell = 1 \quad m = -1, 0, +1$

$\ell = 2 \quad m = -2, -1, 0, +1, +2$

$\ell = 3 \quad m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$

Il fixe l'**orientation** de l'orbitale dans l'espace.

– Le 4e nombre quantique ou **spin de l'électron** est **le nombre quantique** s.

Le nombre quantique de spin se rapporte non plus à l'orbitale, mais à l'électron et plus exactement à la rotation supposée de l'électron (aspect corpusculaire) qui peut être mise en évidence lorsque ce dernier est placé dans un champ magnétique.

Les deux valeurs possibles du nombre de spin sont + ½ et – ½.

On symbolise généralement :

– le spin $s = +\frac{1}{2}$ par une flèche dirigée vers le haut ↑ ;

– le spin $s = -\frac{1}{2}$ par une flèche dirigée vers le bas ↓.

Fiche 9

Les orbitales

Une orbitale est définie comme une région de l'espace où la probabilité de trouver un électron est supérieure à 95 %. Les orbitales sont formées d'un ou plusieurs lobes suivant la valeur du nombre quantique ℓ à laquelle elles correspondent.

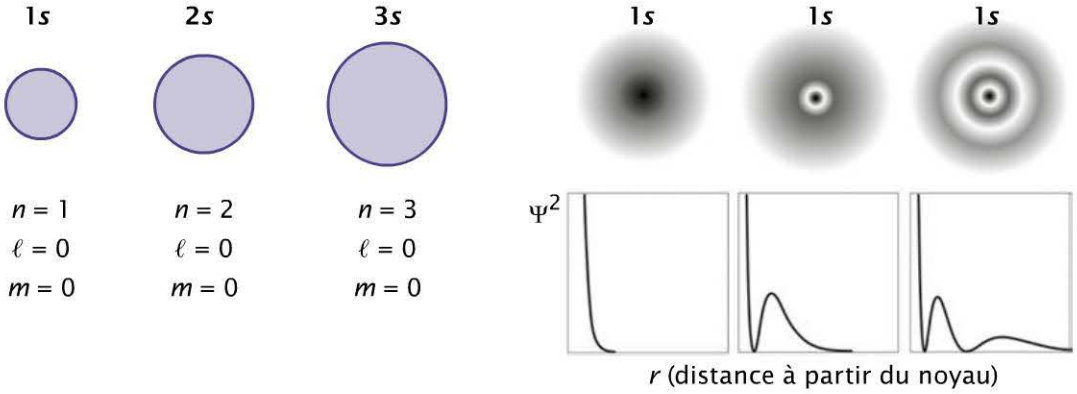
Orbitales de type *s* ($\ell = 0$)

Les orbitales de type *s* correspondent à la valeur $\ell = 0$, qui est compatible avec toutes les valeurs du nombre quantique principal n. Ce sont des régions de l'espace sphériques, dont la taille devient de plus en plus grande au fur et à mesure que n augmente.

La seule valeur de m compatible avec $\ell = 0$ est $m = 0$; il n'y a donc qu'une seule orbitale *s* par niveau énergétique.

La probabilité de trouver l'électron dans les différentes orbitales *s* est schématisée dans le diagramme suivant :

Copyright © 2015 Dunod.

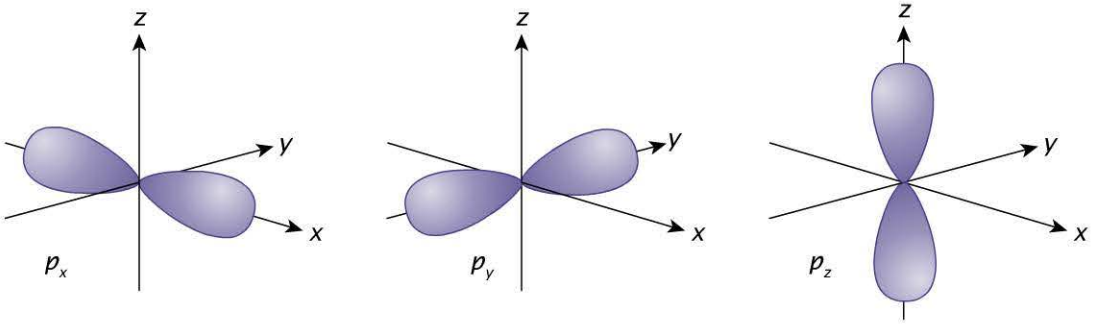


Orbitales de type *p* ($\ell = 1$)

À partir du niveau d'énergie $n = 2$, ℓ peut être égal à 1. Cette valeur correspond aux orbitales de type *p*, qui sont schématisées par 2 volumes en forme de lobes.

Les deux lobes d'une orbitale *p* sont situés symétriquement de part et d'autre du noyau de l'atome, le long d'un axe linéaire. Leur taille est une fonction croissante de la valeur de *n*.

Dans ce cas, *m* prend les valeurs –1, 0 et +1. Il y a ainsi trois directions possibles pour les deux lobes d'une orbitale *p* et donc, à partir du niveau 2, trois orbitales *p* par niveau énergétique. Ces trois orbitales *p* possèdent le même niveau d'énergie et sont notées p_x, p_y et p_z.

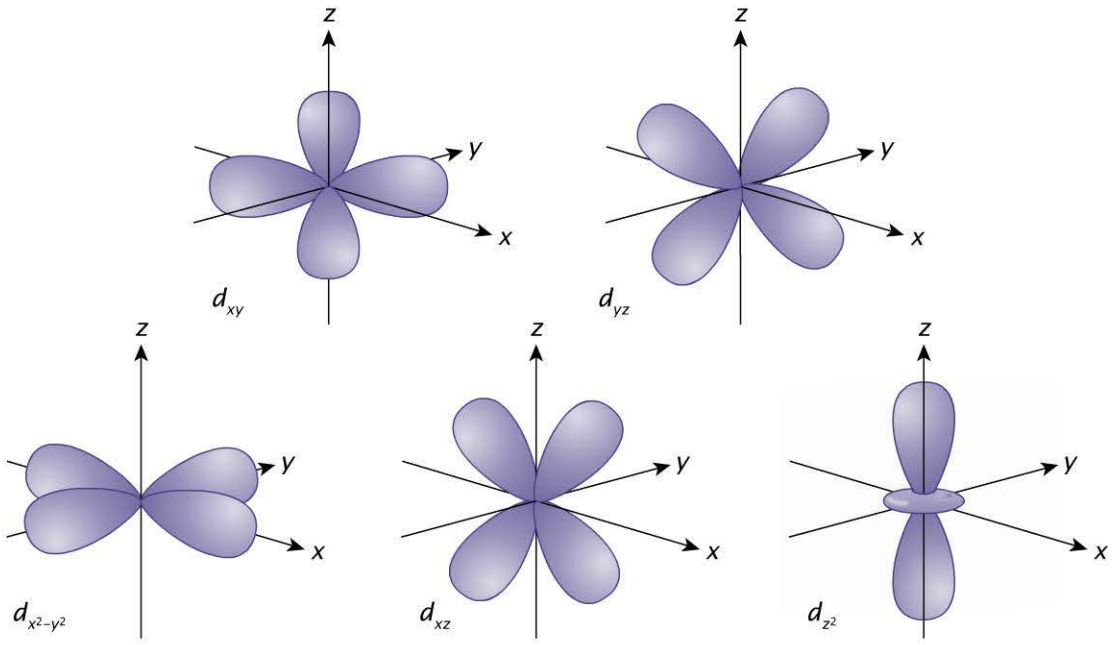


Orbitales de type *d* ($\ell = 2$)

Les orbitales de type *d* sont des volumes composés de lobes plus complexes ; leur taille est une fonction croissante de la valeur de *n*.

Elles existent à partir du 3e niveau et correspondent à $\ell = 2$, valeur avec laquelle sont compatibles les valeurs $m = -2, -1, 0, +1$ et $+2$. Il y a donc, à partir du troisième niveau, cinq orbitales *d* par niveau énergétique et ces cinq orbitales *d* possèdent le même niveau d'énergie dans un atome isolé.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



Orbitales de type *f* ($\ell = 3$)

Les orbitales de type *f* sont des volumes en forme de lobes encore plus complexes qui ne seront pas représentés ici. Elles correspondent au nombre $\ell = 3$ et n'existent donc qu'à partir du 4e niveau. Leur taille est une fonction croissante de la valeur de n.

Comme ℓ vaut 3, m prend les valeurs –3, –2, –1, 0, +1, +2 et +3. Il y a donc, à partir du 4e niveau, 7 orbitales *f* au même niveau énergétique dans l'atome isolé.

Le modèle quantique de l'atome implique qu'à partir du 5e niveau, il existe 9 orbitales de type *g*, à partir du 6e niveau, 11 orbitales de type *h*…

À l'heure actuelle, les orbitales *s*, *p*, *d* et *f* suffisent pour répartir les 118 électrons du plus lourd élément connu à ce jour.

Les trois nombres quantiques n, ℓ et m permettent de caractériser, sans ambiguïté, les orbitales d'un atome. Il faut toutefois faire appel à un 4e nombre quantique pour caractériser les électrons qui occupent les orbitales, sachant qu'en vertu du **principe d'exclusion de Pauli**, « on ne peut placer que deux électrons dans une orbitale et que dans une même orbitale, les deux électrons doivent être discernables, c'est-à-dire de spin opposé ».

Chaque électron possède donc un ensemble de quatre nombres quantiques n, ℓ, m, s qui lui est propre.

Fiche 10

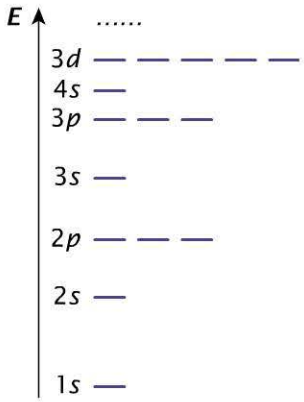
Les diagrammes orbitaux

Si on veut connaître la répartition des électrons dans les différents niveaux d'énergie d'un atome, on procède de la façon suivante :

1) On commence par établir un **diagramme orbital**, c'est-à-dire qu'on place sur chaque niveau d'énergie, en commençant par le niveau inférieur, toutes les orbitales

Copyright © 2015 Dunod.

concernées. Les différentes orbitales d'un niveau d'énergie sont symbolisées par des traits horizontaux.



Niveaux d'énergie du diagramme orbital

Dans ce diagramme, on remarque que :

– les orbitales (s, p, d, f) d'un même niveau possèdent des énergies différentes :

$$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$$

– les niveaux d'énergie convergent (les énergies des niveaux sont de plus en plus proches) ;

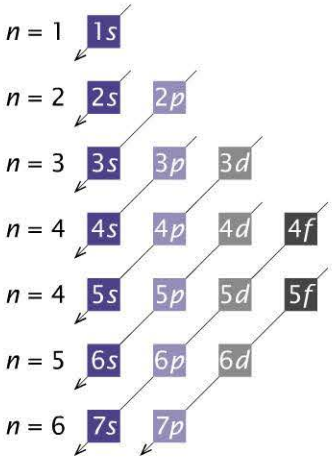
– les niveaux d'énergie peuvent subir des inversions : l'orbitale 4s possède un niveau d'énergie plus bas que celui des orbitales 3d (WWW) ;

– les trois orbitales p situées au même niveau d'énergie sont dites dégénérées (idem pour les cinq orbitales d).

La succession des niveaux d'énergie peut être retenue à l'aide de la règle suivante, appelée **règle de Klechkowsky**.

On commence la lecture du diagramme, ci-dessous, par le haut, de droite à gauche, en suivant l'ordre des flèches.

Soit : 1s – 2s – 2p – 3s – 3p – 4s – 3d – 4p – 5s – 4d – 5p…



Lorsque le diagramme orbital est constitué, on peut établir la **configuration électronique** de l'atome, c'est-à-dire représenter la manière dont les électrons se distribuent dans les différentes orbitales. On doit, pour ce faire, respecter les règles suivantes :

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

– en vertu du **principe d'exclusion de Pauli**, on ne place pas plus de deux électrons par orbitale ;

– les électrons sont introduits à partir du niveau d'énergie le plus bas ;

– selon **la règle de Hund**, lorsque les orbitales sont dégénérées, c'est-à-dire situées au même niveau d'énergie (3 orbitales $2p$, 5 orbitales $3d$), on place d'abord un électron dans chacune d'elles et, s'il en reste, on apparie en introduisant un deuxième électron de spin opposé.

Exemple : voici comment placer neuf électrons dans des orbitales de type d :

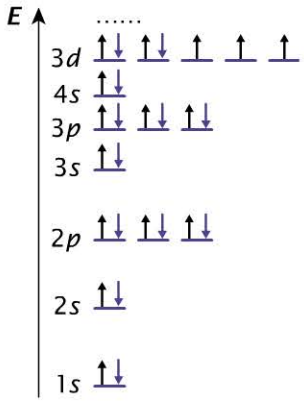
e^-1/ e^-6 e^-2/ e^-7 e^-3/ e^-8 e^-4/ e^-9 e^-5

↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ 5 orbitales d dégénérées

Fiche 11

La configuration électronique

En suivant les règles de remplissage énoncées dans la fiche 10, dans le cas du cobalt (Co, $Z = 27$), le remplissage électronique s'effectue de la façon suivante :



Configuration électronique de l'atome de Co

Cette technique de construction porte le nom de **principe de l'Aufbau**. C'est évidemment un processus hypothétique, mais qui peut néanmoins donner accès à la configuration électronique de tous les atomes.

La configuration électronique peut également être représentée par une notation abrégée « *s-p-d-f* ».

Le niveau d'énergie est représenté par un nombre qui précède une lettre indiquant le type d'orbitale concerné. L'exposant assigné à la lettre correspond au nombre d'électrons présents dans l'orbitale.

$1s^2$: le premier niveau contient deux électrons dans une orbitale de type s.

On obtient ainsi pour la configuration électronique du Co :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^7$

– Les six électrons des orbitales p sont répartis dans trois orbitales qui sont placées à 90° l'une de l'autre (p_x, p_y et p_z).

Copyright © 2015 Dunod.

– Les sept électrons des orbitales *d* sont répartis dans cinq orbitales. Les cinq orbitales *d* sont au même niveau d'énergie, elles sont dégénérées. On les remplit en respectant la règle de Hund.

La configuration électronique permet de distinguer deux parties dans la distribution des électrons d'un atome : le cœur et la coque valencielle.

Les configurations électroniques particulières

Il existe quelques exceptions au principe de l'Aufbau. Elles concernent notamment le chrome et le cuivre.

Dans ces deux cas précis, on observe :
– Cu : [Ar] $4s^1\ 3d^{10}$ et non Cu : [Ar] $4s^2\ 3d^9$
– Cr : [Ar] $4s^1\ 3d^5$ et non Cr : [Ar] $4s^2\ 3d^4$

Cette divergence est attribuée au gain de stabilité généralement observé expérimentalement, lorsque les orbitales sont entièrement ou à moitié remplies.

Rappelons que les niveaux d'énergie des orbitales 3*d* et 4*s* sont très proches l'un de l'autre.

Il existe d'autres éléments qui n'obéissent pas à la règle de l'Aufbau.

Exemples : Mo, Ru, La…

La coque valencielle

La **coque valencielle** regroupe les orbitales du dernier niveau d'énergie. Ce niveau commence par l'orbitale *s* de nombre quantique principal le plus élevé. La coque valencielle d'un atome de cobalt Co est donc $4s^2\ 3d^7$. La coque valencielle regroupe les électrons réactionnels, c'est-à-dire ceux qui seront impliqués au cours des réactions chimiques. Toutes les autres orbitales font partie du cœur de l'atome et les électrons qu'elles contiennent ne jouent aucun rôle dans les réactions chimiques.

Le cœur de l'atome

Le **cœur** correspond à la configuration électronique du gaz noble de la période qui précède celle où se trouve l'élément, soit le gaz argon (Ar) dans le cas du cobalt. On appelle gaz nobles, les éléments de la colonne 18 du tableau périodique (voir fiche 13).

Dans ce cas, la configuration électronique abrégée du cobalt s'écrit [Ar] $4s^2\ 3d^7$. Le cœur de l'atome est placé entre crochets. La notation [Ar] $3d^7\ 4s^2$ peut également se rencontrer.

La configuration électronique du Co reprise ci-dessus est celle de l'atome dans son état fondamental.

Pour établir la configuration électronique d'ions ou d'atomes excités, on procède comme indiqué ci-dessous.

La configuration électronique des anions

On place les électrons supplémentaires dans la coque valencielle, tandis que le nombre de protons et de neutrons ne change pas.

Exemple : Anion bromure Br^-

$Br + 1\ e^- \rightarrow Br^-$

[Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5 + 1\ e^- \rightarrow$ [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La configuration électronique des cations

On retire de la coque valencielle, le nombre d'électrons nécessaires, le nombre de protons et de neutrons restant le même.

Exemples : Cation sodium Na^+

$Na - 1e^- \rightarrow Na^+$

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1 - 1e^- \rightarrow 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

Co : [Ar] $4s^2\ 3d^7 \rightarrow Co^{2+}$: [Ar] $4s^0\ 3d^7$ ou Co^{2+} : [Ar] $3d^7$. (WWW)

Co^{3+} : [Ar] $4s^0\ 3d^6$ ou Co^{3+} : [Ar] $3d^6$

La configuration électronique des atomes excités

Un atome excité est un atome dans lequel on fait passer un électron valenciel dans une orbitale d'énergie supérieure. L'atome excité est marqué d'un astérisque.

Exemple : Na*

Na : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1 \rightarrow$ Na* : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^0\ 3p^1$

état fondamental — état excité

Il existe évidemment une multitude d'états excités différents en fonction de l'énergie qu'on communique à l'atome. Voici un autre état excité dans le cas du sodium :

$$Na^* : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^0\ 3p^0\ 4s^1$$

Fiche 12

Le tableau périodique

Dans le tableau périodique moderne, les éléments sont ordonnés par numéros atomiques croissants et regroupés en fonction de leurs similitudes de réactivité chimique. Cette disposition, proposée de manière empirique par Mendeleïev, s'explique par la configuration électronique des atomes.

Les périodes du tableau périodique

Dans le tableau périodique, les éléments sont placés en ligne et on commence une nouvelle ligne chaque fois qu'une orbitale *s* change de nombre quantique principal. Une ligne du tableau est appelée une **période**.

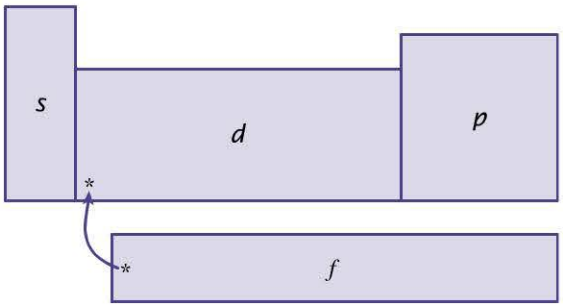
1re ligne :	$1s^1$																$1s^2$
2e ligne :	$2s^1$	$2s^2$											$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$	$2p^4$	$2p^5$	$2p^6$
3e ligne :	$3s^1$	$3s^2$											$3p^1$	$3p^2$	$3p^3$	$3p^4$	$3p^5$	$3p^6$
4e ligne :	$4s^1$	$4s^2$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$	$4p^1$	etc.	etc.			$4p^6$
5e ligne :	$5s^1$	$5s^2$	$4d^1$	$4d^2$	$4d^3$	$4d^4$	$4d^5$	$4d^6$	$4d^7$	$4d^8$	$4d^9$	$4d^{10}$	$5p^1$	etc.				$5p^6$

La configuration $1s^2$ correspond à l'hélium, il s'agit d'une orbitale *s* remplie. On la déplace au-dessus de la colonne en p^6 de manière à regrouper tous les éléments qui possèdent une coque valencielle entièrement remplie. Tous ces éléments font partie de la famille des gaz nobles, appelés ainsi parce qu'ils ne se combinent qu'à très peu d'éléments.

Copyright © 2015 Dunod.

Cette présentation du tableau périodique a pour effet de rassembler les éléments en groupe, en fonction du type d'orbitale occupé par le dernier électron valenciel de la configuration électronique.

Elle fait apparaître quatre blocs (*s*, *p*, *d* et *f*) disposés comme suit :



Pour qu'aucune ligne du tableau périodique ne comprenne plus de 18 colonnes, on place les éléments du bloc *f* au bas du tableau.

Fiche 13

Les familles du tableau périodique

La disposition des éléments dans le tableau périodique est par ailleurs organisée en colonnes. Les éléments contenus dans une même colonne forment une **famille**.

Tous les éléments d'une même colonne présentent la même coque valencielle, dans laquelle les électrons de valence occupent le même type d'orbitales. Ces éléments adoptent par conséquent le même comportement lors des réactions chimiques, aux cours desquelles seuls les électrons valenciels sont concernés. Les éléments d'une même famille ont donc des propriétés chimiques analogues. Mendeleïev avait, à l'époque, regroupé de façon empirique, les éléments qui présentaient des propriétés chimiques analogues.

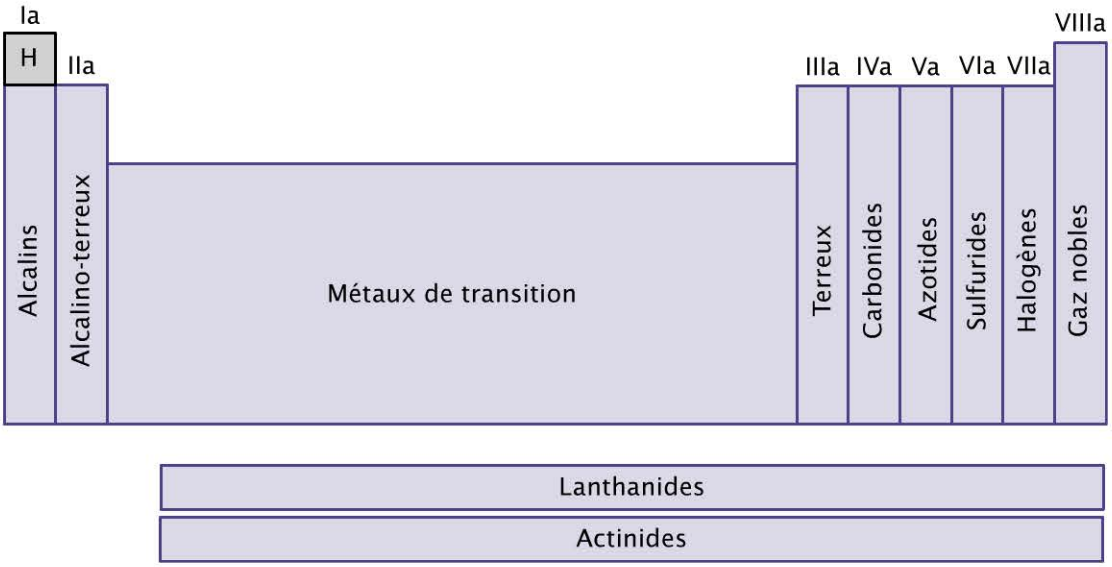
Dans le **bloc *s***, il y a deux colonnes : la colonne ns^1, qui contient les éléments dont la configuration électronique se termine par s^1 et la colonne ns^2, qui contient les éléments dont la configuration électronique se termine par s^2.

La colonne ns^1 correspond à la famille des éléments **alcalins** et la colonne ns^2 à la famille des éléments **alcalino-terreux**.

Dans le **bloc *p***, il y a six colonnes, qui contiennent les éléments dont la configuration électronique se termine successivement par np^1, np^2, np^3, np^4, np^5 et np^6. Ces colonnes correspondent respectivement à la famille des **terreux,** des **carbonides,** des **azotides**, des **sulfurides**, des **halogènes** et des **gaz nobles** ou rares.

Dans le **bloc *d***, il y a 10 colonnes et dans le **bloc *f***, il y a 14 colonnes. Ces colonnes ne portent pas de nom particulier, mais le bloc *d* rassemble les métaux de transitions et le bloc *f* des métaux, appelés **lanthanides** et **actinides**.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



Les familles des blocs *s* et *p* sont notées de Ia à VIIIa. Les numérotations de Ib à VIIIb sont réservées aux métaux de transition, c'est-à-dire aux éléments du bloc *d*. (Les colonnes où figurent les éléments Fe, Co et Ni sont regroupées sous la même numérotation VIIIb). Dans certains tableaux, les lettres a et b peuvent être majuscules (A, B).

Cependant, comme cette numérotation ne fait pas l'unanimité, il est recommandé de numéroter simplement les familles de 1 à 18, dans l'ordre, en partant de la gauche du tableau.

Attention :

– L'hydrogène, de configuration $1s^1$, n'est pas un métal alcalin mais bien un non-métal ;

– L'hélium, de configuration $1s^2$, est placé dans la dernière colonne des éléments du groupe *p* de manière à être inclus dans la famille des gaz nobles.

Ces éléments, dont les orbitales *s* et *p* sont entièrement remplies, font preuve d'un manque de réactivité chimique caractéristique.

La classification périodique offre l'avantage de permettre de retrouver très facilement la configuration électronique de n'importe quel élément du tableau périodique.

Fiche 14

Les lois périodiques

La classification des éléments fait également ressortir le caractère périodique de propriétés atomiques intéressantes comme :

– le rayon atomique ;

– l'énergie d'ionisation ;

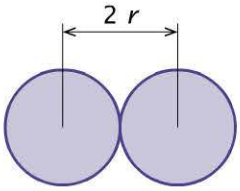
– l'affinité électronique.

Le rayon atomique

Les valeurs de rayon atomique s'expriment généralement en picomètres (pm) et sont définies comme suit :

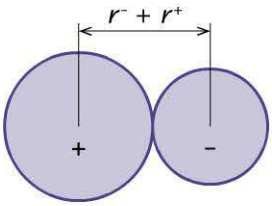
Copyright © 2015 Dunod.

– Le **rayon atomique covalent** correspond à la moitié de la distance qui sépare les deux noyaux d'une molécule constituée de deux atomes identiques. Il caractérise les non-métaux.

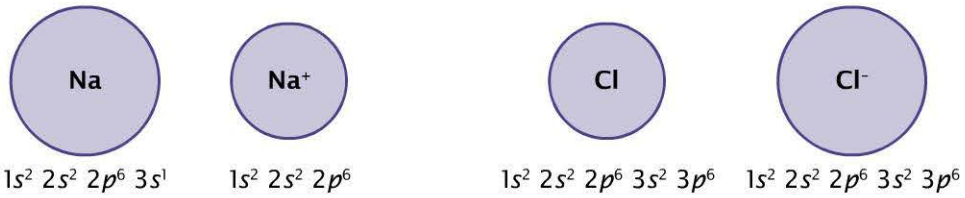


– Le **rayon atomique métallique** correspond à la moitié de la distance qui sépare les deux noyaux de deux atomes adjacents dans un métal solide. Il caractérise les métaux. Le rayon atomique décroît au sein d'une période et croît au sein d'une famille.

– Le **rayon ionique** d'un élément est la partie de la distance entre les centres d'un anion et d'un cation voisins dans un cristal ionique.



Un cation est plus petit que l'atome dont il provient, tandis qu'un anion est plus volumineux.



Lorsqu'un cation se forme, la charge nucléaire reste inchangée. Il y a donc un excédent d'une charge positive supplémentaire qui retient plus fortement les électrons que dans l'atome neutre. Par conséquent, le volume diminue.

Lorsqu'un anion se forme, l'addition d'un électron supplémentaire, à charge nucléaire constante, augmente les forces de répulsion entre charges négatives. Il en résulte un accroissement de dispersion des électrons et donc du volume.

L'énergie d'ionisation

L'énergie d'ionisation (I) est l'énergie qu'il faut fournir à un atome à l'état fondamental et gazeux pour lui arracher un électron. Cette énergie porte le nom d'énergie de première ionisation :

$$A(g) \rightarrow A^+(g) + 1\ e^-$$

L'énergie de deuxième ionisation est l'énergie qu'il faut appliquer à un cation gazeux monovalent pour lui arracher un deuxième électron :

$$A^+(g) \rightarrow A^{2+}(g) + 1\ e^-$$

On peut définir de manière analogue, les énergies de 3^e, 4^e… ionisation.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Pour un même atome, les valeurs d'énergie vont en croissant : $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 < \ldots$

Il devient en effet de plus en plus difficile d'arracher un électron, particule chargée négativement, à une espèce qui se charge de plus en plus positivement.

Les énergies de première ionisation (I_1) augmentent au sein d'une période et décroissent au sein d'une famille.

Ce sont en général les métaux qui forment des ions positifs. Comme ils ont peu d'électrons de valence, il leur est relativement facile de les perdre pour acquérir la configuration d'un gaz noble :

$$Ca(s) \rightarrow Ca^{2+} + 2\ e^-$$
$$[Ar]\ 4s^2 \qquad [Ar]$$

L'affinité électronique

L'**affinité électronique** (AE) est l'énergie dégagée lors de l'addition d'un électron à un atome gazeux à l'état fondamental. Cette énergie correspond à une première affinité (AE_1) :

$$O(g) + 1\ e^- \rightarrow O^-(g)$$
$$[He]\ 2s^2\ 2p^4 \qquad [He]\ 2s^2\ 2p^5$$

Il faut généralement fournir de l'énergie pour additionner un deuxième électron (deuxième affinité électronique AE_2) :

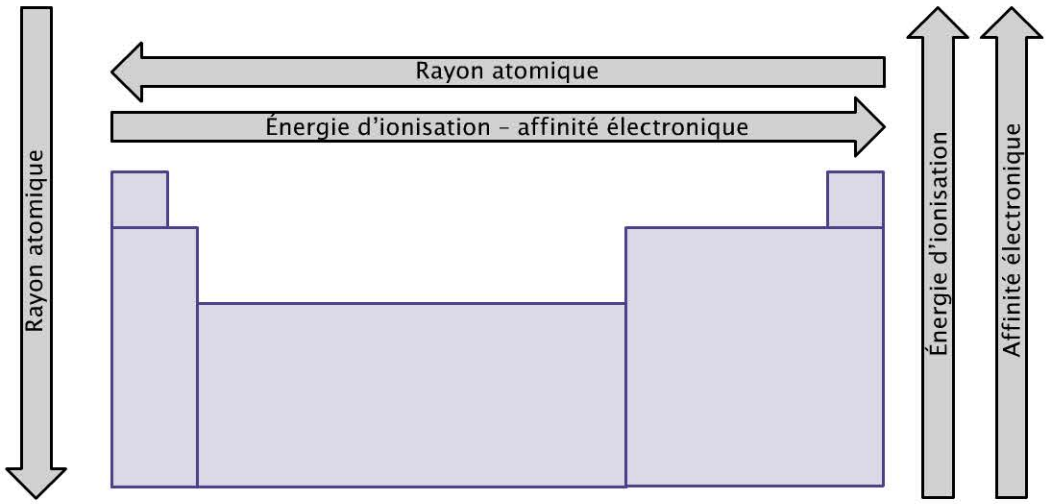
$$O^-(g) + 1\ e^- \rightarrow O^{2-}(g)$$
$$[He]\ 2s^2\ 2p^5 \qquad [Ne]$$

L'ajout d'un deuxième électron n'est pas favorable. La charge négative de l'anion O^- crée une répulsion importante, rendant difficile la capture du deuxième électron.

L'affinité électronique AE_1 évolue en croissant au sein d'une période et décroît au sein d'une famille.

Ce sont en général les non-métaux qui forment des ions négatifs. Ils acquièrent plus facilement des électrons, afin de compléter leur coque valencielle et d'acquérir la configuration électronique d'un gaz noble.

En résumé :



Copyright © 2015 Dunod.

QCM

Quantification de l'énergie

1. **Parmi les radiations suivantes, combien d'entre elles ont une énergie plus grande que celle de la lumière visible de couleur bleue ? Lumière : verte – infrarouge – ultraviolette – microondes – rayons X – ondes radio.**

❑ a. 0 ❑ c. 2 ❑ e. 4
❑ b. 1 ❑ d. 3

2. **L'énergie de la liaison simple C-C dans le composé $C_2H_6(g)$ vaut – 348 kJ · mol^{-1}. Calculez la longueur d'onde de la lumière capable d'effectuer la réaction suivante :**
$C_2H_6(g) \xrightarrow{h\nu} 2\ CH_3^{\bullet}(g)$
Cette lumière appartient-elle au domaine visible, UV ou IR ?

❑ a. 34,41 nm – IR ❑ c. 344 nm – UV ❑ e. 34 407 nm – UV
❑ b. 34,41 nm – Visible ❑ d. 344 nm – Visible

3. **Quelle est la longueur d'onde (en nm) d'un photon infrarouge d'énergie de $5{,}0 \cdot 10^{-20}$ J ? La constante de Planck est égale à $6{,}625 \cdot 10^{-34}$ J · s.**

❑ a. $4{,}0 \cdot 10^{2}$ ❑ c. $4{,}0 \cdot 10^{3}$ ❑ e. $4{,}0 \cdot 10^{5}$
❑ b. $2{,}5 \cdot 10^{3}$ ❑ d. $2{,}5 \cdot 10^{5}$

4. **La promotion de l'électron d'un atome d'hydrogène de l'état fondamental à l'état excité nécessite 12,084 eV. L'électron-volt (symbole eV) est une unité de mesure d'énergie. Sa valeur est définie comme étant l'énergie acquise par un électron accéléré depuis le repos par une différence de potentiel d'un volt. Un électron-volt est donc égal à environ $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ joule (J). Quelle quantité d'énergie (en kJ) sera nécessaire pour promouvoir une mole d'électrons ?**

❑ a. 728 kJ ❑ c. 1 036 kJ ❑ e. 1 312 kJ
❑ b. 984 kJ ❑ d. 1 166 kJ

5. **Une balle de golf pèse environ 40,0 g. Si elle est propulsée à une vitesse de 20,0 m · s^{-1}, quelle valeur de longueur d'onde peut lui être associée ?**

❑ a. $1{,}66 \cdot 10^{-34}$ nm ❑ c. $8{,}28 \cdot 10^{-32}$ nm ❑ e. $3{,}31 \cdot 10^{-21}$ nm
❑ b. $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ nm ❑ d. $8{,}28 \cdot 10^{-25}$ nm

Modèle de Schrödinger

6. **Parmi les combinaisons de valeurs de nombres quantiques suivantes, repérez toutes les combinaisons impossibles.**

1) $n = 2$; $\ell = 1$; $m = -1$; $s = +3/2$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

2) $n = 3$; $\ell = 2$; $m = 0$; $s = +½$

3) $n = 3$; $\ell = 3$; $m = -2$; $s = -½$

4) $n = 4$; $\ell = 1$; $m = -4$; $s = +½$

5) $n = 4$; $\ell = -1$; $m = -1$; $s = +1/2$

❑ a. 1 ❑ c. 5 ❑ e. 1, 3, 4 et 5

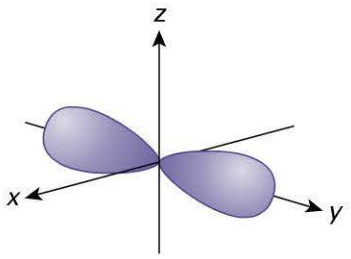
❑ b. 2 ❑ d. 3 et 4

7. Combien d'orbitales trouve-t-on dans le niveau $n = 4$?

❑ a. 5 ❑ c. 20 ❑ e. 50

❑ b. 16 ❑ d. 32

8. Quelle est la valeur du nombre quantique ℓ lorsque la forme de l'orbitale est la suivante ?



❑ a. 4 ❑ c. 2 ❑ e. 0

❑ b. 3 ❑ d. 1

9. Le principe d'exclusion de Pauli stipule :

❑ a. Si la position d'un électron est connue exactement, sa vitesse ne peut être connue avec précision.

❑ b. Les électrons dans des orbitales dégénérées ont des spins parallèles.

❑ c. Une particule de masse m qui se déplace avec une vitesse v a une longueur d'onde égale à $h/m \cdot v$.

❑ d. La vitesse de toutes les ondes électromagnétiques est égale à la vitesse de la lumière.

❑ e. Deux électrons dans un atome ne peuvent avoir le même ensemble de nombres quantiques n, ℓ, m et de *spin*.

10. Parmi les affirmations suivantes, quelles sont celles qui sont vraies ?

1) Un atome excité retourne dans son état fondamental en absorbant une radiation électromagnétique.

2) L'énergie d'un atome augmente lorsqu'il émet une radiation électromagnétique.

3) L'énergie d'une radiation électromagnétique augmente quand la fréquence augmente.

4) Un atome qu'on excite présente un spectre de raies d'absorption.

5) Un atome excité change de configuration électronique.

❑ a. 1, 3, 4 ❑ c. 1, 3, 4, 5 ❑ e. 3, 4, 5

❑ b. 2, 3, 4, 5 ❑ d. 2, 4, 5

Copyright © 2015 Dunod.

11. Un atome dont la configuration est $ns^2\ (n-1)d^6$ appartient à la :

- ❑ a. 2e période
- ❑ b. 3e période
- ❑ c. 4e période
- ❑ d. 6e période
- ❑ e. 7e période

Structure de l'atome

12. L'atome d'un élément chimique a la configuration électronique suivante : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$
Combien y a-t-il d'électrons célibataires à l'état fondamental ?

- ❑ a. 6
- ❑ b. 5
- ❑ c. 4
- ❑ d. 3
- ❑ e. 2

13. Parmi les configurations électroniques suivantes, laquelle est impossible ?

- ❑ a. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$
- ❑ b. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$
- ❑ c. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$
- ❑ d. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$
- ❑ e. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 3p^6$

14. L'ion qui possède cinq électrons célibataires dans son état fondamental est le :

- ❑ a. Cr^{3+}
- ❑ b. Fe^{3+}
- ❑ c. Mn^{3+}
- ❑ d. Ni^{2+}
- ❑ e. Cu^{2+}

15. Lesquelles de ces configurations électroniques décrivent un atome dans son état excité ?

(1) [He] $2s^1$ – (2) [Kr] $5s^1\ 4d^3$ – (3) [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^4$ – (4) [Ar] $4s^2\ 3d^9\ 4p^3$
(5) [Kr] $6s^2\ 6p^1$ – (6) [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^2$

- ❑ a. 2 et 4
- ❑ b. 1, 2 et 4
- ❑ c. 2, 5 et 6
- ❑ d. 2, 4 et 5
- ❑ e. 1, 3, 4 et 5

16. La configuration électronique d'un élément X est $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$. La formule du composé le plus probable que formera cet élément avec le calcium est :

- ❑ a. CaX
- ❑ b. Ca_2X
- ❑ c. CaX_2
- ❑ d. Ca_2X_3
- ❑ e. Ca_3X_2

Tableau périodique et lois périodiques

17. L'élément $Z = 110$ est :

- ❑ a. un halogène
- ❑ b. un actinide
- ❑ c. un chalcogène
- ❑ d. un gaz noble
- ❑ e. un métal de transition

18. Dans lesquelles des paires suivantes les deux ions ont-ils exactement la même configuration électronique ?

(1) K^+ et Cl^-, (2) Na^+ et Br^-, (3) Li^+ et F^-, (4) Sr^{2+} et Br^-, (5) Mg^{2+} et F^-

- ❑ a. 1 et 4
- ❑ b. 4 et 5
- ❑ c. 1, 2 et 3
- ❑ d. 1, 4 et 5
- ❑ e. 2, 4 et 5

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

19. **Quelle caractéristique est commune aux éléments de la 4e période des familles principales (Ia à VIIIa) ?**

- ❑ a. Ils ont le même nombre d'électrons dans leur coque valencielle.
- ❑ b. Les électrons valenciels sont sur le même niveau d'énergie.
- ❑ c. Les électrons valenciels sont tous dans les mêmes orbitales.
- ❑ d. Ils sont tous à caractère métallique.
- ❑ e. Ils sont tous à caractère non-métallique.

20. **L'ordre d'énergie d'ionisation croissante pour les atomes de néon, azote, phosphore et sodium est :**

- ❑ a. Na < P < N < Ne
- ❑ b. N < Ne < Na < P
- ❑ c. N < Na < Ne < P
- ❑ d. Na < N < P < Ne
- ❑ e. N < Na < P < Ne

Copyright © 2015 Dunod.

Réponses

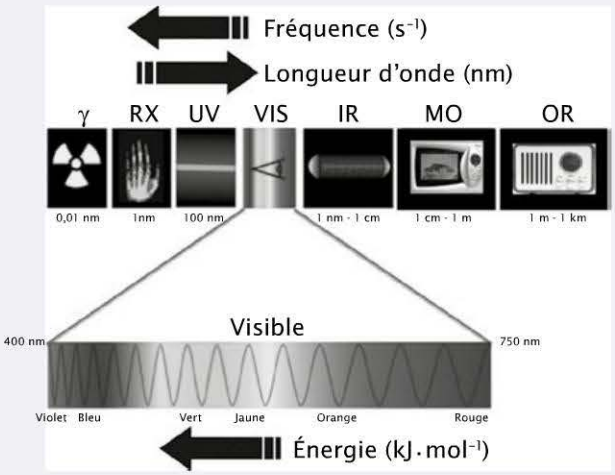
Quantification de l'énergie

1. **c.** Parmi les propositions, seuls les rayons ultraviolets et rayons X ont une énergie plus grande que celle de la lumière visible de couleur bleue.
Par ordre croissant de longueurs d'onde, nous pouvons faire le classement suivant : rayons γ, rayons X, UV, lumière visible (violet → rouge) IR, microondes, ondes radio.

Comme la longueur d'onde (λ) est inversement proportionnelle à l'énergie :

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

le classement en fonction de l'énergie est l'inverse de celui réalisé ci-dessus.



γ : rayons gamma
RX : rayons X
UV : rayons ultraviolets
VIS : rayons visibles
IR : rayons infrarouges
MO : micro-ondes
OR : ondes radio

2. **c.** Calculons l'énergie d'un quantum grâce à la relation :

$$E_{chimique} = E_{quantum} \cdot N_A$$

$$\rightarrow E_{quantum} = \frac{E_{chimique}}{N_A} = \frac{348 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 5{,}779 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

L'énergie d'un quantum (ou photon lumineux) est ensuite convertie en longueur d'onde selon l'équation :

$$E_{quantum} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E_{quantum}} = \frac{6{,}625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3{,}00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{5{,}779 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 344 \text{ nm}$$

Cette lumière appartient au domaine UV car la longueur d'onde est inférieure à 400 nm.

3. **c.** L'énergie et la longueur d'onde sont reliées par la relation suivante :

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

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} = \frac{6{,}625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3{,}00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{5{,}0 \cdot 10^{-20} \text{ J}} = 3{,}975 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 3\,975 \text{ nm} \sim 4 \cdot 10^3 \text{ nm}$$

4. **d.** Sachant qu'1 eV équivaut à $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J (voir Table 1 des Tables de constantes) :

$$E_{photon} = 12{,}084 \text{ eV} = 12{,}084 \times 1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1{,}936 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_{pour\ promouvoir\ une\ mole} = E_{photon} \cdot N_A = 1{,}936 \cdot 10^{-18} \text{ J} \times 6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 1165773 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

5. **d.** Selon l'équation de de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6{,}625 \cdot 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{40{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{kg} \times 20{,}0\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = 8{,}28 \cdot 10^{-34}\ \text{m} = 8{,}28 \cdot 10^{-25}\ \text{nm}$$

Modèle de Schrödinger

6. **e.** Les combinaisons suivantes sont impossibles :

1) $n = 2$; $\ell = 1$; $m = -1$; $s = +3/2$: les deux valeurs possibles du nombre de spin sont +½ et -½.

3) $n = 3$; $\ell = 3$; $m = -2$; $s = -½$: le nombre quantique « ℓ » peut prendre n'importe quelle valeur entière comprise entre 0 et $n - 1$; il ne peut valoir 3 quand $n = 3$.

4) $n = 4$; $\ell = 1$; $m = -4$; $s = +½$: le nombre quantique « m » peut prendre n'importe quelle valeur entière comprise entre $-\ell$ et $+\ell$... Si le nombre quantique $\ell = 1$, m est compris entre - 1 et + 1et ne peut être égal à - 4

5) $n = 4$; $\ell = -1$; $m = -1$; $s = +½$: comme le nombre quantique ℓ est compris entre 0 et $n - 1$, il ne peut prendre une valeur négative.

7. **b.** Si $n = 4$, alors ℓ ($0 \leq \ell \leq n - 1$) = 0, 1, 2 et 3, respectivement des orbitales de type *s*, *p*, *d* et *f*.

Par conséquent, dans le niveau énergétique 4, nous avons :
- 1 orbitale de type *s*
- 3 orbitales de type *p*
- 5 orbitales de type *d*
- 7 orbitales de type *f*
- ... soit 16 orbitales.

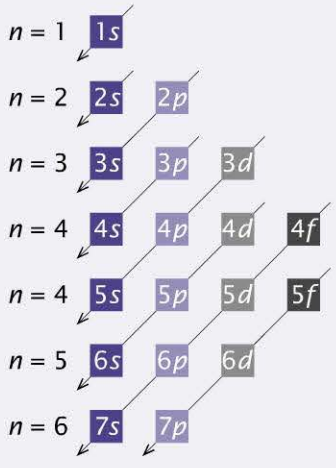
8. **d.** Il s'agit d'une des trois orbitales *p*. Les orbitales *p* apparaissent à partir du 2e niveau d'énergie. Lorsque $n = 2$, ℓ varie en 0 et $n - 1$. Si ℓ est nul, l'orbitale est de type *s* et si $\ell = 1$, les 3 orbitales sont de type *p*.

9. **e.** Il faut au moins un nombre quantique différent. En effet, chaque électron doit pouvoir être distingué de son voisin de manière univoque. Les nombres quantiques précisent l'adresse exacte de chaque électron (principe d'exclusion de Pauli) de la même façon que pour localiser exactement une personne on doit connaître le pays, la ville, la rue et le nº d'habitation.

10. **e.** Les affirmations 3, 4 et 5 sont vraies. En effet :
- selon la relation $E = h \cdot \nu$, l'énergie d'une radiation électromagnétique (E) augmente quand la fréquence augmente (ν) (affirmation nº 3) ;
- lorsque l'électron excité retombe, éventuellement par paliers, dans son état initial, il effectue également une transition électronique qui se traduit cette fois par une raie spectrale colorée en fonction de l'énergie associée à la transition. Donc, un atome excité présentera un spectre de raies d'émission (affirmation nº 4) ;
- un atome excité se trouve dans un état qui résulte de l'absorption d'énergie par un électron valenciel qui se déplace ainsi dans une orbitale de la configuration électronique d'énergie supérieure.

Ainsi, Na : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ peut devenir Na* : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^0\ 3p^1$. Donc, un atome excité change de configuration électronique (affirmation nº 5).

11. **c.** Il n'y a pas d'orbitales *d* dans les 2e et 3e périodes. Ensuite, dans la 4e période, la coque valencielle est 4*s* 3*d*. Dans les 6e et 7e périodes, les coques valencielles sont respectivement 6*s* 4*f* 5*d* et 7*s* 5*f* 6*d*.



Copyright © 2015 Dunod.

Structure de l'atome

12. **c.** Les orbitales de type *d* sont au nombre de cinq. Pour répartir six électrons, nous procédons comme suit :

Nous comptons ainsi quatre électrons (↑) célibataires et deux électrons appariés (↑↓).

13. **e.** La configuration électronique : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 3p^6$ est impossible à cause des orbitales $3p$ qui reviennent encore après les orbitales $3d$. Après les orbitales $3d$, il aurait fallu remplir les orbitales $4p$.

14. **b.**

Conseil méthodologique

Dès qu'une configuration électronique intervient dans l'énoncé, établissez (même au brouillon) la règle de Klechkowsky. Cela évitera de vous tromper dans l'ordre des différentes orbitales.

- Cr^{3+} : [Ar] $4s^0\ 3d^3$
- Ni^{2+} : [Ar] $4s^0\ 3d^8$
- Fe^{3+} : [Ar] $4s^0\ 3d^5$
- Cu^{2+} : [Ar] $4s^0\ 3d^9$
- Mn^{3+} : [Ar] $4s^0\ 3d^4$

15. **d.** Selon la règle de Klechkowsky, les configurations électroniques n° 1, 3 et 6 représentent des atomes dans leur état fondamental : respectivement le lithium, le sélénium et le plomb. Les configurations électroniques décrivant un atome dans son état excité sont les suivantes :

- (2) [Kr] $5s^1\ 4d^3$ = Zr* (Zr = [Kr] $5s^2\ 4d^2$)
- (4) [Ar] $4s^2\ 3d^9\ 4p^3$ = Ge* (Ge = [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^2$)
- (5) [Kr] $5s^2\ 5p^1$ = Y* (Y = [Kr] $5s^2\ 4d^1$)

16. **e.** La configuration électronique $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$ est celle d'un non-métal (bloc *p* dans le tableau périodique) qui devrait recevoir 3 électrons pour compléter sa coque valencielle. Par conséquent, sous forme ionique, il aurait la formule X^{3-}. Le calcium est situé dans la colonne IIa et a donc deux électrons de valence. Par conséquent, la formule du composé le plus probable que formera cet élément avec le calcium est Ca_3X_2.

Tableau périodique et lois périodiques

17. **e.** L'élément 110 appartient à la 7e période et à la famille VIIIb, il fait partie des métaux de transition et se situe juste en dessous du Pt. Il s'agit de l'élément darmstadtium : Ds.

18. **d.** Pour avoir la même configuration électronique, il faut posséder le même nombre d'électrons. Les couples d'ions suivants n'ont pas le même nombre d'électrons :

- (2) Na^+ (11 – 1 électrons) et Br^- (35 + 1 électrons)
- (3) Li^+ (3 – 1 électrons) et F^- (9 + 1 électrons)

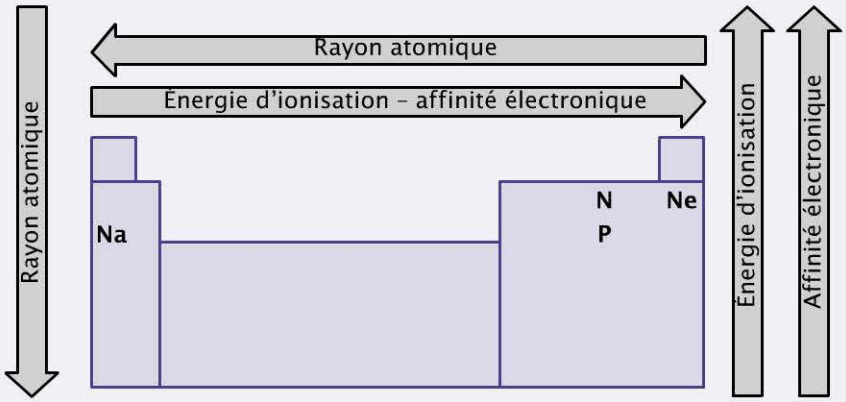
Par contre, les couples suivants ont le même nombre d'électrons et la même configuration électronique :

- (1) K^+ et Cl^- (18 électrons) : [Ar]
- (4) Sr^{2+} et Br^- (36 électrons) : [Kr]
- (5) Mg^{2+} et F^- (10 électrons) : [Ne]

19. **b.** Dans la 4e période (ligne) du tableau périodique, nous rencontrons des métaux (à gauche) et des non-métaux (à droite). Tout au long de la période, les orbitales se remplissent en électrons, les différents éléments de cette période n'ont donc pas le même nombre d'électrons valenciels. Ce qui caractérise une période, c'est le niveau d'énergie des orbitales, soit le nombre quantique principal (n).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

20. **a.** L'énergie d'ionisation varie comme suit dans le tableau périodique :



Localisons les différents éléments et classons-les par ordre croissant d'énergie d'ionisation : Na < P < N < Ne. Pour information :

- Na : [Ne] $3s^1$: $I_1 = \pm 496$ kJ · mol^{-1}
- P : [He] $3s^2\ 3p^3$: $I_1 = \pm 1\ 062$ kJ · mol^{-1}
- N : [He] $2s^2\ 2p^3$: $I_1 = \pm 1401$ kJ · mol^{-1}
- Ne : [Ne] : $I_1 = \pm 2\ 078$ kJ · mol^{-1}

Copyright © 2015 Dunod.

Vrai ou faux

		Vrai	Faux
1.	Les atomes sont les plus petites quantités de matière qui se conservent lors de changements physiques.	☐	☐
2.	Les changements chimiques ont toujours des effets observables à l'échelle macroscopique.	☐	☐
3.	Le nombre de neutrons est toujours rigoureusement égal au nombre de protons présents dans le noyau d'un atome.	☐	☐
4.	Une onde électromagnétique résulte du mouvement de charges électriques qui produisent des oscillations des champs électrique et magnétique en se propageant dans l'espace de façon progressive et périodique.	☐	☐
5.	Fréquence et longueur d'onde sont liées entre elles.	☐	☐
6.	Les rayons UV sont moins énergétiques que les rayons IR.	☐	☐
7.	Les rayons IR ont une fréquence plus petite que les rayons Visibles.	☐	☐
8.	Une lumière blanche est une lumière qui comporte toutes les couleurs du spectre visible.	☐	☐
9.	Depuis un niveau d'énergie donné, l'électron est capable d'émettre de l'énergie et de s'éloigner du noyau.	☐	☐
10.	Seuls les électrons périphériques (valenciels ou de valence) sont capables d'absorber de l'énergie.	☐	☐
11.	Un électron n'est ni une onde, ni une particule : c'est un « objet quantique ».	☐	☐
12.	Il est tout à fait possible de connaître simultanément la position et la vitesse exacte d'un objet de petite taille comme l'électron.	☐	☐
13.	La notion de probabilité de présence d'un électron dans une portion donnée de l'espace occupé par un atome est représentée par le carré de la fonction d'onde.	☐	☐
14.	Tous les nombres quantiques sont des valeurs entières positives.	☐	☐
15.	Le nombre quantique ℓ donne la forme de l'orbitale dans l'espace.	☐	☐
16.	Les orbitales *d* sont au nombre de cinq, elles peuvent donc contenir cinq électrons.	☐	☐
17.	Le principe de l'Aufbau est un processus hypothétique qui donne accès à la configuration électronique de tous les atomes.	☐	☐
18.	La coque valencielle d'un atome de cobalt est $4s^2\ 3d^6$.	☐	☐

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

19. La configuration électronique de l'ion Br^- est [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$. ☐ ☐

20. La configuration électronique de l'ion Co^{3+} est [Ar] $3d^4$. ☐ ☐

21. La famille des sulfurides est la famille du tableau périodique qui contient l'oxygène. ☐ ☐

22. L'hydrogène est un métal alcalin. ☐ ☐

23. Une ligne du tableau périodique représente une période. ☐ ☐

24. Le rayon atomique croît au sein d'une période et décroît au sein d'une famille. ☐ ☐

25. L'énergie d'ionisation est toujours plus grande que l'énergie d'excitation d'un atome. ☐ ☐

Copyright © 2015 Dunod.

Réponses

1. **Faux.** Les atomes se conservent au cours des réactions chimiques. Au cours des transformations physiques, seules les molécules se conservent. *Exemple* : $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + ½\ O_2(g)$ (réaction chimique) et $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ (changement d'état).

2. **Faux.** Si de nombreuses transformations chimiques s'observent à l'œil nu (par des changements de couleurs par exemple), il y en a qui passent totalement inaperçues. *Exemple* : en solution diluée, le mélange d'une solution aqueuse (incolore) de HCl et d'une solution aqueuse (incolore) de NaOH en quantités stœchiométriques aboutit à la formation d'une solution aqueuse incolore de NaCl.

3. **Faux.** Dans un atome, le nombre de protons est toujours égal au nombre d'électrons de manière à assurer l'électroneutralité du système. Pour un atome donné, le nombre de neutrons peut prendre des valeurs différentes correspondant à différents isotopes.

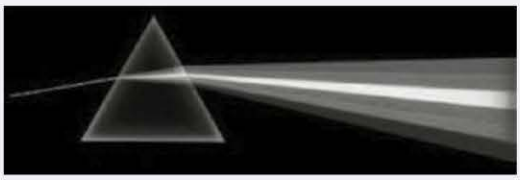
4. **Vrai.**

5. **Vrai.** Fréquence ν et longueur d'onde λ sont reliées par la relation $\nu = c/\lambda$, c étant la vitesse de la lumière.

6. **Faux.** Situés à des longueurs d'onde plus petites, les rayons UV sont plus énergétiques puisque la relation qui lie énergie et longueur d'onde est la suivante : $E = h \cdot c/\lambda$

7. **Vrai.** Comme les rayons IR ont des longueurs d'onde plus grandes que les rayons Visibles, leur fréquence est nécessairement plus petite ($\nu = c/\lambda$).

8. **Vrai.** La lumière blanche se décompose au travers d'un prisme et comporte toutes les couleurs de l'arc-en-ciel (WWW).



9. **Faux.** Depuis un niveau d'énergie donné, l'électron est capable d'émettre de l'énergie pour autant que l'état dans lequel il se trouve soit un état excité. Dans ce cas, il retombe dans son état fondamental en libérant de l'énergie et il se rapproche du noyau.

10. **Faux.** Tous les électrons sont susceptibles d'absorber de l'énergie et de passer dans des niveaux d'énergie supérieurs. Cependant, les électrons de valence étant plus éloignés du noyau, les forces d'attraction électrostatiques sont moins conséquentes et il faut fournir moins d'énergie pour les promouvoir à l'état excité.

11. **Vrai.** L'électron peut, selon le cas, être considéré comme une particule porteuse d'une charge ($Q = 1{,}69 \cdot 10^{-19}$ C) et d'une masse ($m = 9{,}1 \cdot 10^{-31}$ kg). Dans une orbitale, comme il est impossible de localiser exactement l'électron, c'est son aspect ondulatoire qui est pris en compte, grâce à une fonction appelée fonction d'onde.

12. **Faux.** Le principe d'incertitude d'Heisenberg nous apprend le contraire. Il est impossible de déterminer simultanément la quantité de mouvement associée à une particule et sa position exacte. Plus la particule est petite, plus l'imprécision (la délocalisation) est grande.

$(\Delta x) \cdot (\Delta p) \geq h/4\pi$
ou encore $(\Delta x) \cdot (\Delta v) \geq \pi/4p \cdot m$

Δx : incertitude sur la position

Δp : incertitude sur la quantité de mouvement, $p = m \cdot v$ (produit de la masse par la vitesse).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

13. **Vrai.** La notion de probabilité de présence d'un électron dans une portion donnée de l'espace occupé par un atome est représentée par le carré de la fonction d'onde. La portion de l'espace est appelée orbitale. À chaque électron est associée une fonction d'onde.

14. **Faux.** Si les nombres quantiques n et ℓ sont des grandeurs entières positives, les nombres quantiques m et s peuvent prendre des valeurs négatives (*Exemple :* $m = -2$, $s = -½$).

15. **Vrai.** Le nombre quantique ℓ précise la forme de l'orbitale dans l'espace. Ainsi :

- lorsque ℓ vaut 0, les orbitales sont de type s ;
- lorsque ℓ vaut 1, les orbitales sont de type p ;
- lorsque ℓ vaut 2, les orbitales sont de type d ;
- lorsque ℓ vaut 3, les orbitales sont de type f.

16. **Faux.** À partir du 3^{e} niveau, les orbitales d sont effectivement au nombre de cinq par niveau, mais on peut placer deux électrons par orbitale, ce qui fait dix électrons au total.

17. **Vrai.** Le principe de l'Aufbau consiste à placer, pour un atome, les niveaux par ordre d'énergie croissante. Ensuite, les électrons y sont répartis en commençant par le niveau le plus bas, en n'en plaçant pas plus de deux par orbitale (règle de Pauli) et en n'appariant que lorsque le nombre d'électrons est supérieur au nombre d'orbitales (règle de Hund).

18. **Faux.** Un atome de cobalt (Co) possède 27 électrons qui se répartissent comme suit : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^7$. La coque valencielle est donc $4s^2\ 3d^7$.

19. **Vrai.** L'anion Br^- possède 36 électrons. La configuration électronique est : [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$.

20. **Faux.** Le cation Co^{3+} possède (27 – 3) électrons. La configuration électronique est : [Ar] $4s^0\ 3d^6$. On vide les orbitales $4s$ avant les orbitales $3d$.

21. **Vrai.** La famille des sulfurides est la famille VIa du tableau périodique et elle contient l'oxygène. Les éléments de cette famille étaient anciennement appelés « chalcogènes ».

22. **Faux.** Pour répondre à la logique de construction du tableau périodique, l'hydrogène est placé dans la colonne qui correspond au remplissage de l'orbitale s de la coque valencielle par un seul électron, mais c'est un non-métal. Ses propriétés chimiques n'ont rien de semblable à celles des alcalins.

23. **Vrai.** Une ligne du tableau périodique représente une période. La 1re période comprend deux éléments. La 2^{e} et la 3^{e} périodes comprennent huit éléments. La 4^{e} période comporte 18 éléments… Dans une période, les éléments sont classés par nombre atomique Z croissant.

24. **Faux.** Le rayon atomique décroît au sein d'une période et croît au sein d'une famille. Au sein de la période, la charge nucléaire augmente quand on passe d'un élément à l'autre ; elle attire donc de plus en plus fortement les électrons et les rapproche donc du noyau. Au sein d'une famille, comme les électrons de valence se trouvent sur des niveaux d'énergie de plus en plus éloignés du noyau, le rayon atomique augmente.

25. **Vrai.** L'énergie d'ionisation est toujours plus grande que l'énergie d'excitation d'un atome. Lors de l'excitation, l'électron est promu dans un niveau d'énergie plus élevé mais appartenant toujours à l'atome. Lors de l'ionisation, l'électron est arraché à l'atome. Cette opération exige évidemment une énergie plus grande.

Copyright © 2015 Dunod.

Exercices

1. Un four à microondes réchauffe de l'eau en irradiant celle-ci à l'aide d'une radiation de longueur d'onde égale à 12,5 cm. De cette manière, la température d'un récipient contenant 250 mL d'eau placé dans le four passe, en 2 minutes, de 20,0 °C à 100,0 °C. Calculez l'énergie (en J par mol de photons) émise par le four.
2. Quelle est la longueur d'onde associée à un proton qui traverse l'espace avec une vitesse de 5,80 km · s^{-1} ? À quelle région du spectre électromagnétique correspond cette longueur d'onde ?
3. À quelle vitesse un neutron doit-il se déplacer dans l'espace pour avoir une longueur d'onde de 10,0 pm ?
4. L'atome de baryum émet une lumière de fréquence égale à 5,41 · 10^{14} Hz.

   Cette lumière fait-elle partie du spectre visible ? Si oui, à quelle couleur correspond-elle ?
5. Un type de brûlure peut survenir si on s'expose à des radiations UV proches de 325 nm.

   a) Quelle est l'énergie associée à un photon de cette longueur d'onde ?

   b) Quelle est l'énergie associée à une mole de ces photons ?

   c) Combien de photons seront nécessaires pour provoquer une brûlure de 1 mJ ?

   d) Les brûlures résultent de la rupture de liaisons chimiques à la surface de l'épiderme. Si une radiation de 325 nm est capable de rompre une liaison chimique, quelle est l'énergie moyenne (en kJ · mol^{-1}) d'une telle liaison chimique ?
6. Le complexe hémoglobine-CO absorbe une radiation de 1 953 cm^{-1}. Calculez la longueur d'onde de la radiation (en nm), sa fréquence (en Hz) et son énergie (en kJ · mol^{-1}).
7. L'atome est parfois présenté comme un mini système planétaire où les électrons se déplacent sur des orbites circulaires disposées autour du noyau central. Expliquez pourquoi le principe d'incertitude d'Heisenberg met à mal ce modèle.
8. Combien d'orbitales y a-t-il dans le niveau $n = 6$? Précisez leur nature et leur forme.
9. Dans un univers où l'électron aurait quatre valeurs de spin différentes ($s = ½$, $s = ¼$, $s = -½$, $s = -¼$) et où le tableau périodique comprendrait seulement 36 éléments, quels éléments seraient considérés comme des gaz nobles ? Schématisez l'allure du tableau périodique en question si la règle de Pauli était toujours d'application.
10. Utilisez un diagramme orbital pour illustrer ce qui arrive lorsqu'un atome d'oxygène acquiert deux électrons supplémentaires. Pourquoi est-il extrêmement difficile d'ajouter un 3e électron ?
11. Lors d'un feu d'artifice, une pluie d'étoiles colorées semble tomber du ciel. Expliquez le principe de ce phénomène.
12. Commentez les affirmations vraies ou fausses suivantes qui concernent les halogènes.

    a) Les halogènes ont une coque valencielle entièrement remplie.

    b) Les halogènes forment des sels avec les non-métaux.

    c) À l'état naturel, les halogènes sont monoatomiques.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

d) Dans la famille des halogènes, le rayon atomique évolue en décroissant de haut en bas.

e) Aux halogènes, sont associées de faibles énergies d'ionisation.

13. Pour vous familiariser avec le tableau périodique, trouvez, pour chacune des affirmations suivantes, l'élément correspondant :

a) L'élément de plus petit rayon atomique de la famille VIa.

b) L'élément de rayon atomique le plus grand de la 6^{e} période.

c) L'élément de plus grande énergie de première ionisation (I_1) de la famille 14.

d) L'élément de plus petite énergie de première ionisation (I_1) de la 5^{e} période.

e) Dans le groupe IIIa, l'élément qui forme l'oxyde le plus basique.

f) Dans la période 4, l'élément dont la coque valencielle est complète.

g) L'élément dont la configuration est [Ne] $3s^2\ 3p^2$.

h) L'élément dont la configuration est [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^3$.

i) Dans la 4^{e} période, les éléments dont le niveau *d* est à moitié rempli et qui forment un cation 2+.

14. Nommez l'élément et écrivez sa configuration électronique à l'état fondamental.

a) Le plus petit métal de la 3^{e} période.

b) Le lanthanide de masse atomique la plus élevée.

c) Le métal de transition de la période 5, de plus petite masse atomique.

d) L'élément de la période 4 qui, lorsqu'il perd deux électrons, acquiert la configuration de l'argon.

e) Le métal alcalin dont le cation a la même configuration que le krypton.

Conseil méthodologique

Pour résoudre l'exercice 15, faites appel à votre culture générale ou consultez un livre de chimie inorganique.

15. Attribuez une ou plusieurs caractéristique(s) à chaque substance suivante :

O_2, Na, Ba, Ga, Ar, F_2, N_2, Cl_2

a) Gaz de couleur jaune pâle, réactif, dont l'atome isolé possède une électronégativité très élevée.

b) Métal qui réagit avec de l'eau pour produire du dihydrogène.

c) Métal qui forme un oxyde de formule M_2O_3.

d) Gaz incolore qui compose 78 % de notre atmosphère.

e) Gaz incolore non réactif.

f) Gaz de couleur vert pâle, toxique.

g) Gaz nécessaire à la combustion des substances organiques.

16. Le calcium est généralement plus réactif que le magnésium ; il est par contre moins réactif que le potassium. Expliquez pourquoi.

17. Considérez l'énergie de première ionisation du néon et l'affinité électronique du fluor.

a) Écrivez l'équation associée à ces deux grandeurs et donnez la configuration électronique des atomes et ions correspondants.

b) Quel est le signe de l'énergie associée à ces deux grandeurs ?

c) Ces deux grandeurs seront-elles égales en valeur absolue ? Si non, quelle sera la plus grande des deux ? Expliquez.

Copyright © 2015 Dunod.

18. Utilisez les configurations électroniques pour expliquer les observations suivantes :

a) L'énergie de première ionisation du phosphore est supérieure à celle du soufre.

b) L'affinité électronique de l'azote est moins négative que celle du carbone et de l'oxygène.

c) L'énergie de deuxième ionisation de l'oxygène est plus grande que la première.

d) L'énergie de deuxième ionisation de l'oxygène est plus grande que l'énergie de première ionisation du fluor.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. L'énergie émise par le four sera de :

$$E_{chimique} = h \cdot \nu \cdot N_A = h \cdot \frac{c}{\lambda} \cdot N_A$$

$$E_{chimique} = 6{,}625 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s \times \frac{3{,}00 \cdot 10^{8}\ m \cdot s^{-1}}{12{,}5 \cdot 10^{-2}\ m} \times 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} = 0{,}958\ J \cdot mol^{-1}$$

2. Selon l'équation de de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6{,}625 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s}{1{,}66 \cdot 10^{-27}\ kg \times 5800\ m \cdot s^{-1}} = 6{,}88 \cdot 10^{-11}\ m = 6{,}88 \cdot 10^{-2}\ nm$$

→ rayons γ
N.B. : 1 *J = 1 kg · m² · s⁻²*

3. Un neutron devra se déplacer à une vitesse de :

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \rightarrow v = \frac{h}{m \cdot \lambda} = \frac{6{,}625 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s}{1{,}66 \cdot 10^{-27}\ kg \times 10{,}0 \cdot 10^{-12}\ m} = 39{,}9 \cdot 10^{3}\ m \cdot s^{-1}$$

4. Calculons la longueur d'onde d'absorption du baryum :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3{,}00 \cdot 10^{8}\ m \cdot s^{-1}}{5{,}41 \cdot 10^{14}\ s^{-1}} = 5{,}55 \cdot 10^{-7}\ m = 555\ nm$$

Cette lumière fait partie du spectre visible car la longueur d'onde est comprise entre 400 nm et 750 nm. Cette longueur d'onde correspond à la couleur verte (voir figure de la fiche 3).

5. **a)** Calculons l'énergie d'un photon grâce à la relation :

$$E_{photon} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6{,}625 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s \times \frac{3{,}00 \cdot 10^{8}\ m \cdot s^{-1}}{325 \cdot 10^{-9}\ m} = 6{,}12 \cdot 10^{-19}\ J$$

b) Calculons l'énergie associée à une mole de ces photons grâce à la relation :

$$E_{chimique} = E_{photon} \cdot N_A = 6{,}12 \cdot 10^{-19}\ J \times 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} = 368 \cdot 10^{3}\ J \cdot mol^{-1} = 368\ kJ \cdot mol^{-1}$$

c) L'énergie associée à un photon équivaut à $6{,}12 \cdot 10^{-19}$ J.

$$E_{totale} = E_{photon} \cdot n_{photons}$$

Pour provoquer une brûlure de 1 mJ (= 10^{-3} J), il faudra :

$$n_{photons} = \frac{E_{totale}}{E_{photon}} = \frac{10^{-3}\ J}{6{,}12 \cdot 10^{-19}\ J \cdot photon^{-1}} = 1{,}63 \cdot 10^{15}\ photons$$

d) Selon les calculs effectués au point b : 368 kJ · mol^{-1}

6. La longueur d'onde pour la radiation est donnée en cm^{-1} → $\frac{1}{\text{longueur d'onde}}$

→ longueur d'onde = $\lambda = \frac{1}{1953\ cm^{-1}} = 5{,}12033 \cdot 10^{-4}\ cm = 5120{,}33\ nm$

Calculons ensuite la fréquence et l'énergie de la radiation :

Copyright © 2015 Dunod.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3{,}00 \cdot 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{5{,}12 \cdot 10^{-6}\ \text{m}} = 5{,}86 \cdot 10^{13}\ \text{s}^{-1} = 5{,}86 \cdot 10^{13}\ \text{Hz}$$

$$E_{\text{chimique}} = h \cdot \nu \cdot N_A = 6{,}625 \cdot 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s} \times 5{,}86 \cdot 10^{13}\ \text{s}^{-1} \times 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{chimique}} = 23379\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 23{,}38\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. Heisenberg postule qu'il est impossible de connaître simultanément la position et la vitesse exacte d'un objet de petite taille comme l'électron. En effet, si on veut localiser un électron, il faut pouvoir interagir avec lui, en le percutant avec un photon par exemple. Mais au moment du choc, l'énergie du photon est transférée à l'électron qui, dès lors, change de position et sa position initiale exacte est alors perdue et n'est plus mesurable. La mesure de la position est affectée par la technique même de mesure.

8. Si $n = 6$, le nombre quantique « ℓ » peut prendre les valeurs suivantes :
- 0 : 1 orbitale de type *s*, représentée par un volume sphérique ;
- 1 : 3 orbitales de type *p*, schématisées par 2 volumes en forme de lobes ;
- 2 : 5 orbitales de type *d*, schématisées par des volumes en forme de lobes ;
- 3 : 7 orbitales de type *f*, schématisées par des volumes en forme de lobes ;
- 4 : 9 orbitales ;
- 5 : 11 orbitales ;

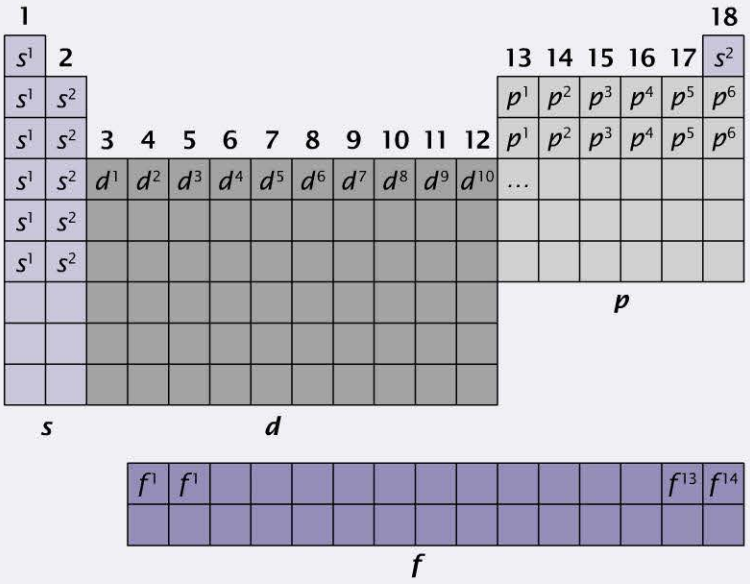
... le nombre d'orbitales est donné par le nombre de valeurs que peut prendre le nombre quantique « *m* » (comprises entre $-\ell$ et $+\ell$), donc il y a 36 orbitales au total dans le niveau 6.

9. Dans une présentation du tableau périodique, les éléments sont regroupés en fonction de la nature des orbitales partiellement ou complètement remplies de la coque valencielle. Cette représentation fait apparaître quatre blocs (*s*, *p*, *d* et *f*).
Dans un univers où l'électron aurait quatre valeurs de spin différentes ($s = ½$, $s = ¼$, $s = -½$, $s = -¼$), le tableau périodique changerait d'apparence :

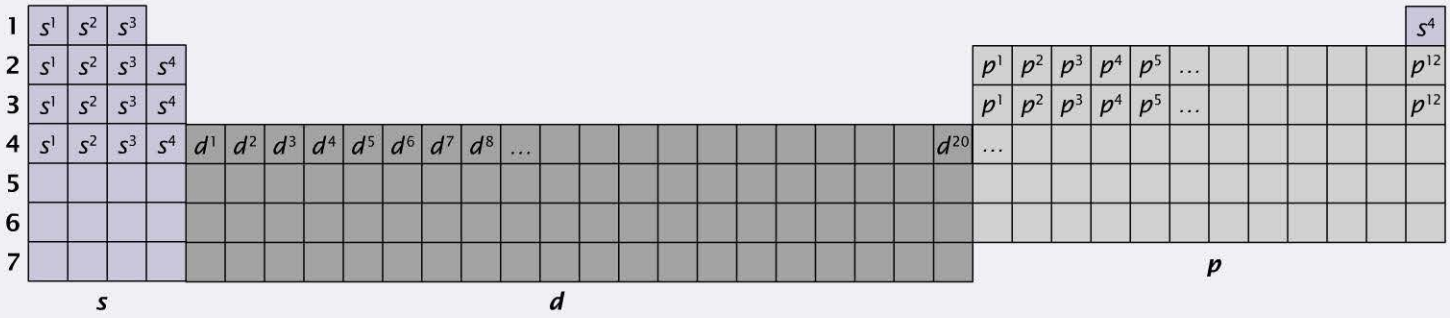
- 4 électrons pourraient occuper une orbitale de type *s* ; ce bloc comporterait alors quatre colonnes ;

- 12 électrons pourraient occuper les orbitales de type *p* ; ce bloc comporterait alors 12 colonnes ;

- 20 électrons pourraient occuper les orbitales de type *d* ; ce bloc comporterait alors 20 colonnes.

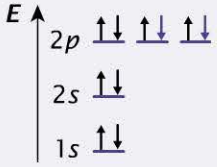


Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



Dans le cas où seuls les 36 premiers éléments existeraient, la dernière colonne du bloc *p*, qui regroupe les gaz nobles, contiendrait 3 éléments : Be ($Z = 4$), Ca ($Z = 20$) et Kr ($Z = 36$) seraient alors considérés comme des gaz nobles, ce qui est déjà le cas du Kr dans la configuration réelle du tableau périodique.

10. Diagramme orbital illustrant la situation lorsqu'un atome d'oxygène acquiert deux électrons supplémentaires (↓).



Configuration électronique de l'ion oxygène : O^{2-}

Il est extrêmement difficile d'ajouter un troisième électron car deux électrons supplémentaires procurent des orbitales *p* remplies et l'oxygène acquiert ainsi la configuration du gaz noble le plus proche, le néon.

11. Un feu d'artifice est un procédé pyrotechnique utilisant des explosifs déflagrants visant à produire du son, de la lumière et de la fumée. Lors d'un feu d'artifice, l'artificier projette en l'air, à l'aide d'une fusée, un ensemble de petites capsules contenant différents sels métalliques solides (sodium, potassium, magnésium, baryum…) et munies d'un détonateur capable de déclencher une mini explosion au sein de chaque capsule. L'énergie libérée au cours de l'explosion sert à exciter les atomes du métal contenu dans la capsule. Les atomes absorbent de l'énergie. Cela permet aux électrons de valence d'être promus dans des niveaux d'énergie supérieure, instables. La retombée des électrons de l'atome à l'état fondamental s'accompagne d'une émission d'énergie dont la longueur d'onde correspond à une lumière du spectre visible. Comme, à chaque élément, correspond une émission qui lui est propre, on obtient un jeu de couleurs différentes :

- sodium – jaune
- calcium – orange
- potassium – violet
- baryum – vert
- lithium – rouge
- strontium – rouge
- magnésium – blanc
- cuivre – bleu

12. **a)** Les halogènes ont une coque valencielle entièrement remplie : faux, l'halogène a un électron en moins que le gaz noble de la période considérée.

b) Les halogènes forment des sels avec les non-métaux : faux, ils forment des sels avec des métaux qui leur cèdent ou qui mettent en commun l'électron manquant pour remplir leur couche valencielle.

c) À l'état naturel, les halogènes sont monoatomiques : faux, ils existent sous forme de molécules diatomiques (F_2, Cl_2, Br_2, I_2).

d) Dans la famille des halogènes, le rayon atomique évolue en décroissant de haut en bas : faux, dans une famille, le rayon atomique croît de haut en bas vu qu'il y a de plus en plus d'électrons sur des niveaux d'énergie différents.

e) Aux halogènes sont associées de faibles énergies d'ionisation : faux. Ils ont une énergie d'ionisation presque aussi élevée que celle des gaz nobles car leur coque valencielle est quasi complète.

13. **a)** Élément de plus petit rayon atomique de la famille VIa : O

Copyright © 2015 Dunod.

(le rayon atomique croît de haut en bas au sein d'une famille)

b) Élément de plus grand rayon atomique de la 6e période : Cs
(le rayon atomique décroît de gauche à droite au sein d'une période)

c) Élément de plus grande énergie de première ionisation (I_1) de la famille 14 : C
(les énergies de première ionisation décroissent de haut en bas au sein d'une famille)

d) Élément de plus petite énergie de première ionisation (I_1) de la 5e période : Rb
(les énergies de première ionisation vont en croissant de gauche à droite au sein d'une période)

e) Dans le groupe IIIa, élément qui forme l'oxyde le plus basique : Tl (le plus éloigné des non-métaux)

f) Dans la période 4, élément dont la coque valencielle est complète : Kr (gaz noble)

g) Élément dont la configuration est [Ne] $3s^2\ 3p^2$: Si (10 électrons pour Ne + 4 électrons → $Z = 14$)

h) Élément dont la configuration est [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^3$: As (18 électrons pour Ar + 15 électrons → $Z = 33$)

i) Dans la 4e période, les éléments dont le niveau *d* est à moitié rempli et qui forment un cation 2+ :
Mn : [Ar] $4s^2\ 3d^5$ → cation Mn^{2+}

Cr : [Ar] $4s^1\ 3d^5$ → cation Cr^{2+}

14. **a)** Le plus petit métal de la 3e période : aluminium – [Ne] $3s^2\ 3p^1$
Le rayon atomique décroît de gauche à droite au sein d'une période. Un semi-métal et des non-métaux suivent l'aluminium.

b) Le lanthanide de masse atomique la plus élevée : lutécium – [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^1$
($M_{Lu} = 174{,}97\ g \cdot mol^{-1}$)

c) Le métal de transition de la période 5, de plus petite masse atomique :
yttrium – [Kr] $5s^2\ 4d^1$ ($M_Y = 88{,}91\ g \cdot mol^{-1}$)

d) L'élément de la période 4 qui, lorsqu'il perd deux électrons, acquiert la configuration de l'argon :
calcium – [Ar] $4s^2$ (Ca^{2+} : [Ar])

e) Le métal alcalin dont le cation a la même configuration que le krypton :
rubidium – [Kr] $5s^1$ (Rb^+ : [Kr])

15. **a)** Gaz de couleur jaune pâle, réactif, dont l'atome isolé possède une électronégativité très élevée : F_2

b) Métal qui réagit avec de l'eau pour produire du dihydrogène : Na (alcalin) et Ba (alcalino-terreux).

c) Métal qui forme un oxyde de formule M_2O_3 : Ga

d) Gaz incolore qui compose 78 % de notre atmosphère : N_2

e) Gaz incolore non réactif : Ar

f) Gaz de couleur vert pâle, toxique : Cl_2

g) Gaz nécessaire à la combustion des substances organiques : O_2

16. Le calcium et le magnésium peuvent tous deux céder deux électrons, mais le rayon atomique du calcium est plus grand que celui du magnésium. La force d'attraction entre le noyau d'un atome de calcium et ses électrons de valence est moins élevée que dans le cas du magnésium, en raison de l'effet d'écran exercé par la couche d'électrons du cœur. Le calcium libère plus facilement ses deux électrons de valence, ce qui explique qu'il soit plus réactif que le magnésium. Néanmoins, le calcium est moins réactif que le potassium qui, lui, ne doit céder qu'un seul électron pour acquérir la configuration d'un gaz noble.

17. **a)** Énergie de première ionisation du néon : énergie à fournir à un atome à l'état gazeux pour lui arracher un électron.

$Ne(g) \rightarrow Ne^+(g) + 1\ e^-$
[Ne] [He] $2s^2\ 2p^5$

L'affinité électronique du fluor : énergie libérée par un atome à l'état gazeux lors de la capture d'un électron.

$F(g) + 1\ e^- \rightarrow F^-(g)$
[He] $2s^2\ 2p^5$ [Ne]

b) L'énergie de première ionisation : signe + et l'affinité électronique : signe –

c) Ces deux grandeurs ne sont pas égales en valeur absolue. L'énergie de première

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

ionisation est plus élevée car il est plus difficile d'arracher un électron à un atome de néon (gaz noble) que d'en ajouter un à un atome de fluor (halogène).

18. Utilisez les configurations électroniques pour expliquer les observations suivantes :

a) L'énergie de première ionisation du phosphore est supérieure à celle du soufre. Les orbitales *p* du phosphore sont à moitié remplies (critère de stabilité supplémentaire). Lui arracher un électron est de ce fait plus difficile.

P : [Ne] $3s^2\ 3p^3$ $I_1 = 1\ 062\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $P(g) \rightarrow P^+(g) + 1\ e^-$

S : [Ne] $3s^2\ 3p^4$ $I_1 = 999\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $S(g) \rightarrow S^+(g) + 1\ e^-$

b) L'affinité électronique de l'azote est moins négative que celle du carbone et de l'oxygène. Dans le cas de l'azote, l'ajout d'un électron supplémentaire rompt la stabilité des orbitales *p* à moitié remplies.

N : [He] $2s^2\ 2p^3$ $E_A = -7\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $N(g) + 1\ e^- \rightarrow N^-(g)$

O : [He] $2s^2\ 2p^4$ $E_A = -141\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $O(g) + 1\ e^- \rightarrow O^-(g)$

C : [He] $2s^2\ 2p^2$ $E_A = -154\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $C(g) + 1\ e^- \rightarrow C^-(g)$

c) L'énergie de deuxième ionisation de l'oxygène est plus grande que la première.

Il devient de plus en plus difficile d'arracher un électron à une espèce qui se charge de plus en plus positivement.

De plus, O^+ est stable (orbitales *p* à moitié remplies).

O : [He] $2s^2\ 2p^4$

O^+ : [He] $2s^2\ 2p^3$ $I_1 = 1\ 313\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $O(g) \rightarrow O^+(g) + 1\ e^-$

O^{2+} : [He] $2s^2\ 2p^2$ $I_2 = 3\ 388\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $O^+(g) \rightarrow O^{2+}(g) + 1\ e^-$

d) L'énergie de deuxième ionisation de l'oxygène est plus grande que l'énergie de première ionisation du fluor. L'énergie de deuxième ionisation est l'énergie associée à l'enlèvement d'un électron à un cation O^+. L'énergie de première ionisation est l'énergie associée à l'enlèvement d'un électron à un atome neutre.

O^+ : [He] $2s^2\ 2p^3$ $I_2 = 3\ 388\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $O^+(g) \rightarrow O^{2+}(g) + 1\ e^-$

F : [He] $2s^2\ 2p^5$ $I_1 = 1\ 680\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $F(g) \rightarrow F^+(g) + 1\ e^-$

Copyright © 2015 Dunod.

Copyright © 2015 Dunod.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Fiche 1 : Structure de l'atome

- Noyau : protons + neutrons
- Nuage : électrons

Fiche 2 : Ondes électromagnétiques

- Relation entre fréquence et longueur d'onde $\nu = \frac{c}{\lambda}$
- Spectre électromagnétique

Fiche 4 : Absorption et émission d'énergie

- État fondamental
- État excité
- État ionisé

Plus petite quantité de matière qui se conserve au cours d'une réaction chimique

Fiche 3 : Quantification de l'énergie

- Planck
- Einstein

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

Fiche 6 : Principe d'incertitude d'Heisenberg

$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$

Fiche 5 : Équation de de Broglie

$\lambda = \frac{h}{m \cdot \nu}$

Fiche 11 : Configuration électronique

- Principe de l'Aufbau
- Cœur et coque valencielle
- Ions
- Atomes excités

Fiche 10 : Diagrammes orbitaux

- Règle de Klechkowsky
- Règle de Hund
- Principe d'exclusion de Pauli

Fiche 7 : Modèle actuel ou modèle de Schrödinger

- Fonction d'onde
- Orbitales

Fiche 8 : Nombres quantiques

- n : niveau d'énergie
- ℓ : forme de l'orbitale
- m : direction de l'orbitale
- s : spin de l'électron

Fiche 9 : Orbitales

- s, p, d, f

Fiche 12 : Tableau périodique

Principe d'organisation

Fiche 14 : Lois périodiques

- Rayon atomique
- Énergie d'ionisation
- Affinité électronique

Fiche 13 : Familles d'éléments

- Ia : Alcalins
- IIa : Alcalino-terreux
- IIIa : Terreux
- IVa : Carbonides
- Va : Azotides
- VIa : Sulfurides
- VIIa : Halogènes
- VIIIa : Gaz nobles

Schéma de synthèse : L'atome

Copyright © 2015 Dunod.

La molécule

3

MOTS-CLÉS

- Forces d'attraction et de répulsion
- énergie potentielle
- méthode de Lewis
- liaisons ioniques
- liaisons covalentes
- liaisons polaires
- liaisons de coordination
- règle de l'octet
- édifices polyatomiques
- électronégativité
- % de caractère ionique
- charge formelle
- formes limites
- hybrides de résonance
- radicaux libres
- énergie et longueur de liaison

La molécule est la plus petite quantité de matière qui se conserve lors de changements physiques, observables à l'échelle macroscopique.

Exemple : $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

Lors de la vaporisation, l'eau liquide se transforme en vapeur d'eau mais la molécule reste constituée, dans les deux états, de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Il n'y a pas de changement à l'échelle microscopique tandis qu'à l'échelle macroscopique, le changement d'état est tout à fait perceptible.

Dans le cas des molécules, les interactions interatomiques conduisent les atomes à s'associer en formant des liaisons chimiques.

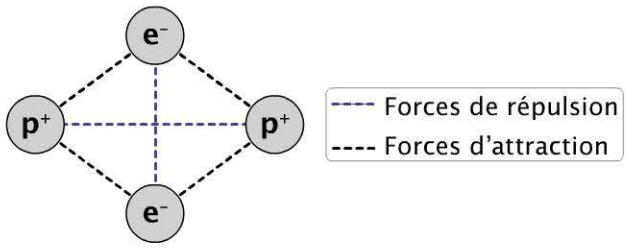
Copyright © 2015 Dunod.

Les liaisons chimiques

Les liaisons chimiques sont des forces électrostatiques qui reflètent l'équilibre existant entre **forces d'attraction** (entre charges de signe opposé) et **forces de répulsion** (entre charges de même signe).

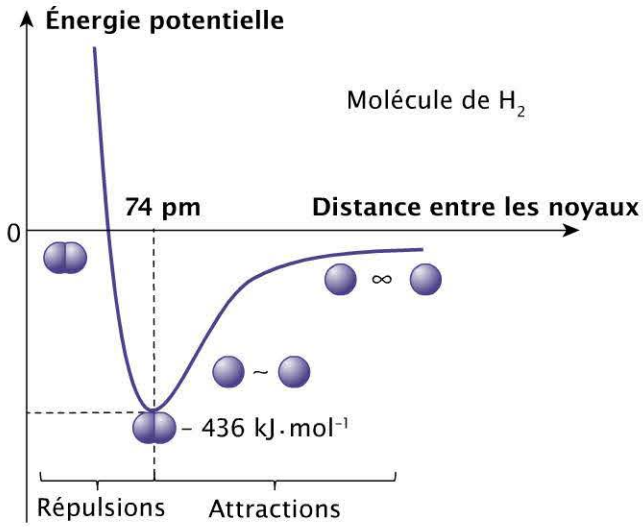
Les forces d'attraction s'exercent entre les protons et les électrons. Les forces de répulsion s'exercent entre les électrons ainsi qu'entre les protons.

Exemple : Dans la molécule de H_2 : deux atomes de H, c'est-à-dire 2 p^+ et 2 e^-.



Le diagramme ci-dessous montre comment évolue l'**énergie potentielle** des forces d'interaction lorsque deux atomes d'hydrogène se rapprochent l'un de l'autre.

Diagramme de Heitler-London



Dans ce graphique, l'énergie potentielle tend vers 0 lorsque les deux atomes se trouvent à une distance infinie l'un de l'autre. Au fur et à mesure de leur rapprochement, l'énergie potentielle diminue, la résultante des forces d'attraction étant supérieure à la résultante des forces de répulsion. L'énergie continue à décroître jusqu'à une distance donnée (74 pm dans le cas de la molécule de H_2) où les deux types de force s'équilibrent. À cette distance, l'énergie d'interaction d'une mole de molécules de H_2 est inférieure de 436 kJ à celle d'une mole d'atomes isolés. Ces deux grandeurs (distance et énergie) sont associées à une molécule de H_2 à l'état fondamental.

Si on essayait de rapprocher les deux noyaux à des distances inférieures, on serait confronté à des forces de répulsions très importantes et l'énergie potentielle augmenterait considérablement (voir graphique ci-dessus).

Copyright © 2015 Dunod.

Ce sont les électrons de valence qui jouent un rôle fondamental dans la formation des liaisons chimiques ; celle-ci repose sur des concepts relevant de la mécanique quantique. La formation des liaisons peut être abordée par une méthode plus simple, appelée **Méthode de Lewis**. Gilbert Lewis fut, avec Linus Pauling, un des pionniers dans la description et la compréhension des liaisons chimiques.

Fiche 2

Méthode de Lewis

Pour Lewis, le symbole chimique d'un atome représente le noyau et les électrons internes. Les électrons de valence sont indiqués par des points. Au-delà de 4 points, les électrons additionnels établissent des doublets.

Les atomes de la 2e période sont ainsi représentés :

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne

Pour comprendre la formation de liaisons dans les composés chimiques, deux cas précis sont envisagés :

– **lorsqu'un métal s'associe à un non-métal**, les électrons de valence passent du métal vers le non-métal de manière à ce que chaque atome atteigne la configuration électronique d'un gaz noble, avec comme corollaire, la formation de cations et d'anions.

Exemple :

$$Na^{\bullet} + {:}\ddot{Cl}{:} \rightarrow Na^{+} + [{:}\ddot{Cl}{:}]^{-}$$

Configuration électronique	[Ne] $3s^1$	[Ne] $3s^2\,3p^5$	[Ne]	[Ar]

Les ions formés au cours de cette réaction portent des charges de signe opposé et s'attirent pour former des paires d'ions. Dans le solide, ces paires d'ions s'attirent à leur tour jusqu'à ce que les forces d'attraction et de répulsion s'équilibrent. L'ensemble de ces interactions produit un amas d'ions rangés de façon régulière, où les cations et les anions sont disposés en alternance. Les forces résultantes qui maintiennent ces cations au voisinage des anions sont appelées **liaisons ioniques** et l'assemblage solide structuré constitue un cristal ionique.

La réaction qui se produit s'écrit :

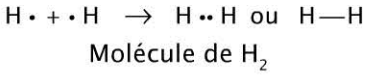
$$2\ Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ NaCl(s)$$

La formation des liaisons ioniques s'accompagne également d'une diminution d'énergie potentielle estimée, pour la formation de NaCl(*s*), à 411 kJ · mol^{-1}. Cette valeur d'énergie peut être calculée grâce à l'analyse d'un processus hypothétique en plusieurs étapes, appelé cycle de Born-Haber. Ce cycle ne sera pas décrit dans cet ouvrage.

– **lorsque deux non-métaux s'associent entre eux,** les atomes partagent un ou plusieurs doublets d'électrons de valence et créent des **liaisons covalentes**. Chaque atome cherche à acquérir la configuration d'un gaz noble. Comme les atomes des groupes principaux acquièrent en général une configuration électronique externe qui comporte huit électrons, on dit qu'ils obéissent à la **règle de l'octet**. La règle de l'octet ne s'applique ni aux éléments de transition ni aux cinq premiers éléments de la classification périodique.

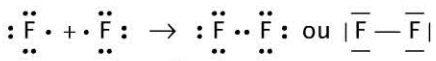
Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La liaison formée entre deux atomes d'hydrogène est une liaison covalente pure ; elle comporte un doublet d'électrons commun aux deux atomes.



Molécule de H_2

De même, entre deux atomes de fluor, on représente la liaison covalente de la façon suivante :



Molécule de F_2

Un doublet d'électrons est couramment représenté par un tiret.

On distingue, dans la molécule de F_2, deux types de doublets électroniques :

– les doublets non-liants, ou libres, qui n'appartiennent qu'à un seul atome ;

– les doublets liants qui se partagent entre deux atomes (1 e^- pour chaque atome).

Avec les non-métaux de la deuxième période (C, N, O, F), on forme de cette façon respectivement :

– 4 liaisons pour le carbone (tétravalent) ;

– 3 ou 5 liaisons pour l'azote (trivalent ou pentavalent) ;

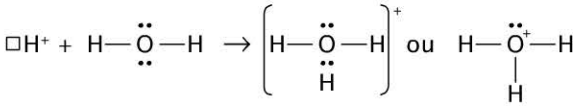
– 2 liaisons pour l'oxygène (bivalent) ;

– 1 liaison pour le fluor (monovalent).

Dans les composés formés avec de l'hydrogène (CH_4, NH_3, H_2O, HF), chaque atome apporte l'un des électrons du doublet commun. Dans ce cas, la liaison est une **liaison covalente normale**.

Dans certains cas, un atome peut utiliser un de ses doublets électroniques libres pour former une liaison avec un atome déficitaire en électrons. On forme alors une **liaison covalente de coordination** (encore appelée **liaison complexe**).

C'est le cas de la réaction d'un proton (atome d'hydrogène qui a perdu son électron) avec l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau, qui possède deux doublets non-liants. Le sigle □ devant l'ion H^+ symbolise une orbitale vide. Le cation H^+ est en effet une orbitale 1*s* qui a été débarrassée de son électron.



Dans l'édifice H_3O^+, la charge positive est localisée sur l'atome d'oxygène. Il s'agit d'une charge formelle (voir fiche 3).

Fiche 3

Le concept de charge formelle

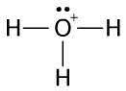
La **charge formelle (CF)** portée par un atome est obtenue en faisant la différence entre le nombre d'électrons de valence (NEV) présents dans l'atome libre et le nombre d'électrons de valence qu'on peut associer à cet atome lié dans une structure de Lewis. Ainsi, pour un atome :

$$CF = NEV \text{ atome libre} - NEV \text{ atome lié}$$

Copyright © 2015 Dunod.

Pour trouver le nombre d'électrons de valence dans un atome lié, on pose que :
– les doublets d'électrons libres appartiennent à l'atome sur lequel ils sont placés ;
– les électrons des doublets liants sont partagés en deux, équitablement : un électron est assigné à un atome et l'autre à l'atome voisin.

Exemple : Dans le cas de H_3O^+ :



– l'atome d'oxygène libre possède six électrons de valence ;
– l'atome d'oxygène lié possède deux électrons provenant d'un doublet libre et trois électrons provenant du partage des trois liaisons simples, soit au total cinq électrons.

La charge formelle de l'atome d'oxygène vaut :

$$CF = 6 - 5 = +1$$

+1 signifie que la liaison que forme cet atome le prive d'un électron. Par conséquent, il est porteur d'une charge positive.

Le concept de charge formelle est très utile pour établir correctement les structures de Lewis. Par conséquent, lorsqu'on dessine une structure, il faut garder en mémoire que :
– les charges formelles doivent être aussi petites que possible ;
– les charges formelles négatives doivent être assignées aux atomes dont l'électronégativité est la plus grande ;
– deux atomes adjacents dans une structure ne peuvent porter des charges formelles de même signe.

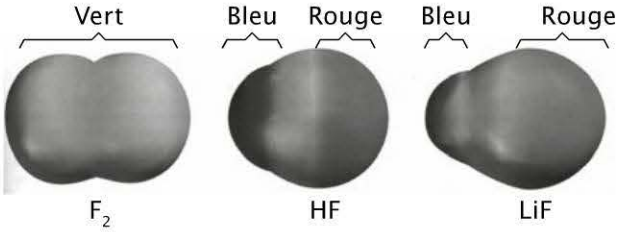
Le concept de charge formelle sera repris en détail dans le cadre de la construction des édifices polyatomiques (voir fiche 5).

Fiche 4

L'électronégativité de Pauling

Les liaisons covalentes (qu'elles soient normales ou de coordination) peuvent, lorsqu'elles se forment entre atomes différents, présenter un caractère polarisé résultant d'une distribution dissemblable des électrons entre les deux atomes.

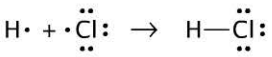
Dans une molécule comme F_2, la densité électronique est répartie de façon identique sur les deux atomes. Par contre, dans une molécule comme H-F, la densité électronique au niveau des atomes fait apparaître une différence significative entre les deux atomes : la densité électronique est nettement plus importante au niveau de l'atome de fluor qu'au niveau de l'atome d'hydrogène. Cette différence est encore plus marquée dans LiF et peut être estimée grâce au concept d'électronégativité défini par Linus Pauling. (WWW)



Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Dans cette figure, la couleur bleue indique la partie de l'atome débarrassée d'électrons et la couleur rouge, la partie riche en électrons. La couleur verte de F_2 indique que les électrons se distribuent équitablement sur les deux atomes.

Dans une molécule de HCl :



Il existe une liaison covalente entre l'atome H et l'atome Cl où les électrons ne sont pas partagés équitablement entre les deux atomes. En réalité, l'atome de chlore attire plus fortement les électrons que ne le fait l'atome d'hydrogène et cet effet est dû à son électronégativité.

L'électronégativité (χ) d'un atome est une grandeur qu'on peut calculer à partir de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique de l'atome. Elle représente l'intensité de la force d'attraction qu'un atome peut exercer sur les électrons contenus dans une liaison covalente.

L'électronégativité est représentée par un nombre formel compris entre 0,7 et 4. La valeur de 4 a été choisie arbitrairement par Pauling et attribuée à l'atome de fluor (atome le plus électronégatif de tout le tableau périodique). Dans le tableau, l'électronégativité est généralement indiquée dans la case de l'élément correspondant, par un nombre à une décimale (voir Table 3 dans les Tables de constantes).

Les électronégativités sont des nombres formels qui peuvent être légèrement différents d'une Table à l'autre. On calcule les électronégativités notamment à partir des énergies d'ionisation de l'atome. De ce fait, les techniques de mesure de ces grandeurs peuvent conduire à des résultats légèrement différents.

On peut voir dans ce tableau que l'électronégativité croît de gauche à droite au sein d'une période et de bas en haut au sein d'une famille.

Grâce aux valeurs d'électronégativité attribuées aux atomes, on peut estimer la polarité des liaisons.

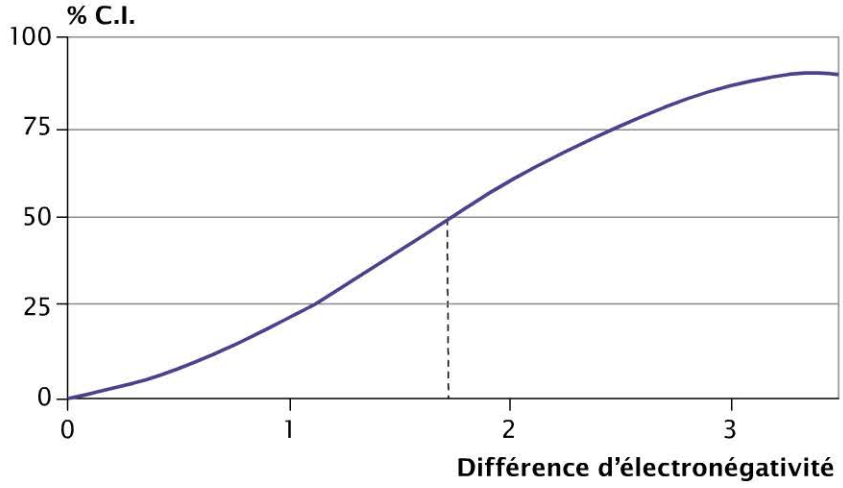
Pour ce faire, on porte en graphique le **pourcentage de caractère ionique** (% C.I. = Q) en fonction de la différence d'électronégativité et on obtient une courbe sigmoïde qui permet de classer les liaisons.

Q est la charge partielle que portent les atomes liés.

– Sont considérées comme **covalentes normales pures** les liaisons qui présentent moins de 5 % de caractère ionique et affichent dès lors une différence d'électronégativité ($\Delta\chi$) entre atomes de la liaison inférieure à 0,3.

– Sont considérées comme **covalentes normales polarisées** les liaisons qui présentent entre 5 et 50 % de caractère ionique, soit $0{,}3 \leq \Delta\chi \leq 1{,}7$.

– Au-delà de 50 % de caractère ionique, soit pour une différence d'électronégativité supérieure à 1,7, les **liaisons** sont considérées comme essentiellement **ioniques**.



Copyright © 2015 Dunod.

Cette courbe sigmoïde indique que toutes les liaisons chimiques possèdent à la fois un caractère ionique et un caractère covalent qui évoluent de façon continue. Dans les faits, toutes les liaisons qui se situent en dessous de 50 % sur la courbe seront considérées comme essentiellement covalentes, toutes celles situées au-delà de 50 % seront considérées comme ioniques.

Fiche 5

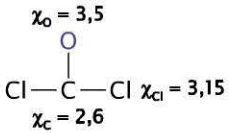
La construction des édifices polyatomiques

Lorsqu'on veut établir la structure moléculaire d'un édifice polyatomique, il faut lier les atomes entre eux. Or, ceux-ci ne se lient pas de façon aléatoire. Lewis a proposé un certain nombre de règles qui permettent d'établir la structure d'un grand nombre de composés covalents et de trouver comment les atomes se connectent les uns aux autres sachant qu'on distingue deux types d'atomes : l'atome central et les atomes périphériques.

1) La formule de Lewis doit faire apparaître un nombre d'électrons égal à la somme des électrons de valence des atomes représentés.

2) On choisit habituellement comme atome central, l'atome qui possède la plus petite électronégativité.

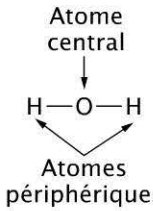
Exemple : Dans la molécule de $COCl_2$, le carbone est l'atome central.



3) Les atomes d'hydrogène sont toujours des atomes périphériques.

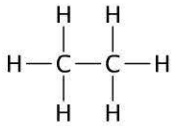
4) L'atome central est lié à tous les atomes périphériques (sauf dans les oxacides – voir point 6).

Exemple : Dans la molécule d'H_2O, l'oxygène est l'atome central.



5) Il peut y avoir plusieurs atomes centraux.

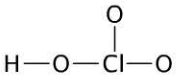
Exemple : Dans la molécule de C_2H_6, les 2 atomes de carbone sont centraux et les 6 atomes d'hydrogène sont périphériques.



6) Dans les oxoacides, les atomes d'hydrogène sont fixés sur des atomes d'oxygène, sauf dans H_3PO_3 (WWW).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exemple : Dans la molécule de $HClO_3$, le chlore est l'atome central. L'atome d'hydrogène est fixé sur l'un des atomes d'oxygène.



7) Lorsque les atomes sont connectés, on obtient la structure de Lewis définitive en répartissant, en premier lieu, les électrons de valence restant sur les atomes périphériques et ensuite sur l'atome central si nécessaire.

8) On peut, au besoin, délocaliser un ou plusieurs doublets libres assignés aux atomes périphériques, afin que l'atome central puisse, lui aussi, obéir à la règle de l'octet et de sorte que tous les atomes aient une charge formelle (CF) la plus proche de 0. On forme, dans ce cas précis, des liaisons multiples (doubles ou triples).

9) Les molécules et les ions polyatomiques sont généralement les plus compacts possibles.

Représentation d'une molécule d'H_2O selon Lewis

– On calcule les électrons de valence : 2×1 e^- (H) + 1×6 e^- (O), soit 8 e^- au total.

– On soustrait deux électrons par liaison envisagée, soit quatre électrons.

– Les électrons restants sont distribués en paires libres ($8 - 4 = 4$ e^- soit deux paires) sur les atomes périphériques à l'exception des atomes d'hydrogène qui ne peuvent accepter plus de deux électrons au total.

– S'il reste des paires libres, celles-ci se placent sur l'atome central.

Dans la molécule d'H_2O, chaque atome d'hydrogène est entouré de deux électrons, conformément à la structure du gaz noble de la période à laquelle il appartient (He : 2 e^-) et $CF_H = 0$.

L'atome d'oxygène est entouré de 8 e^-, conformément à la structure du gaz noble de sa période (Ne : 8 e^-). Il obéit à la règle de l'octet et :

$$CF_O = \text{NEV atome libre} - \text{NEV atome lié} = 6 - 6 = 0$$

Représentation d'une molécule d'$HClO_3$ selon Lewis

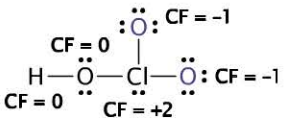
Cette molécule appartient à la famille des oxoacides. L'atome d'hydrogène doit donc être fixé sur un atome d'oxygène.

On calcule les électrons de valence : 1×1 e^- (H) + 1×7 e^- (Cl) + 3×6 e^- (O), soit 26 e^- au total.

On soustrait 2 e^- par liaison envisagée, soit 8 e^-.

Les électrons restants sont distribués en paires libres ($26 - 8 = 18$ e^- soit 9 paires) sur les atomes périphériques, à l'exception de l'atome d'hydrogène qui ne peut accepter plus de 2 e^- au total.

La paire libre restante est placée sur l'atome de Cl central.

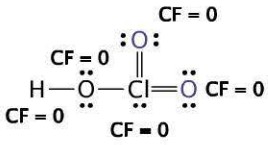


Atomes	H	O	O	Cl
NEV at. libre	1	6	6	7
NEV at. lié	1	6	7	5
CF	0	0	-1	+2

Les trois atomes d'oxygène et l'atome de chlore obéissent tous à la règle de l'octet et l'atome d'hydrogène est entouré de deux électrons. Cependant, pour diminuer les

Copyright © 2015 Dunod.

charges formelles au maximum, on va délocaliser des paires d'électrons et introduire des doubles liaisons.



Atomes	H	O	O	Cl
NEV at. libre	1	6	6	7
NEV at. lié	1	6	6	7
CF	0	0	0	0

Toutes les charges formelles sont nulles.

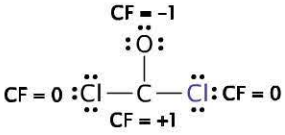
Représentation d'une molécule de $COCl_2$ selon Lewis

– On calcule les électrons de valence : 1×4 e⁻ (C) + 2×7 e⁻ (Cl) + 1×6 e⁻ (O), soit 24 e⁻ au total.

– Le carbone est choisi comme atome central (l'atome qui possède l'électronégativité la plus petite).

– On soustrait 2 e⁻ par liaison envisagée, soit 6 e⁻.

– Les électrons restants sont distribués en paires libres (24 – 6 = 18 e⁻ soit 9 paires) sur les atomes périphériques.

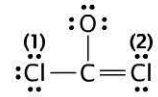


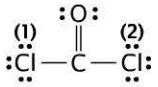
Atomes	Cl	O	C	Cl
NEV at. libre	7	7	4	7
NEV at. lié	7	6	3	7
CF	0	–1	+1	0

Ainsi réparties, les paires d'électrons non-liantes assurent l'octet aux atomes de chlore et d'oxygène mais pas à l'atome de carbone.

Pour compenser le manque d'électrons autour de l'atome de carbone, on déplace une des paires externes entre les deux atomes ; de façon à ce que l'atome de carbone puisse atteindre la configuration d'un gaz noble.

À ce stade, une question se pose néanmoins, quelle paire électronique faut-il déplacer ? Une paire électronique d'un des atomes de chlore (a) ou une paire d'électrons de l'atome d'oxygène (b) ?

(a) 

(b) 

C'est une fois de plus le concept de charge formelle qui peut apporter la réponse. Dans ce cas précis, la charge formelle est hypothétique car aucun des atomes de cette molécule n'est porteur réellement d'une telle charge.

Comparons les deux profils à l'aide des charges formelles :

	Molécule (a)				Molécule (b)			
Atomes	Cl(1)	Cl(2)	C	O	Cl(1)	Cl(2)	C	O
NEV at. libre	7	7	4	6	7	7	4	6
NEV at. lié	7	6	4	7	7	7	4	6
CF	0	+1	0	–1	0	0	0	0

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La somme des charges formelles de tous les atomes d'une structure de Lewis doit être nulle dans le cas d'une molécule neutre. Elle doit être égale à la charge nette portée par l'édifice polyatomique, si celui-ci est chargé.

Généralement, la structure de Lewis la plus plausible pour une molécule est celle dans laquelle aucun atome ne porte de charge formelle. Dans le cas présent, la structure (b) est la structure retenue pour la molécule de $COCl_2$. La double liaison se forme donc entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène. Par ailleurs, la formation d'une double liaison entre C et O confère à la molécule une symétrie.

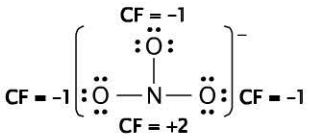
Représentation de l'anion NO_3^- selon Lewis

– On calcule les électrons de valence : $1 \times 5\ e^-$ (N) $+ 3 \times 6\ e^-$ (O) **$+ 1\ e^-$ correspondant à la charge,** soit 24 e^- au total.

– L'azote est choisi comme atome central.

– On soustrait 2 e^- par liaison envisagée, soit 6 e^-.

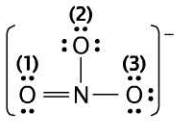
– Les électrons restants sont distribués en paires libres (24 – 6 = 18 e^- soit 9 paires) sur les atomes périphériques.



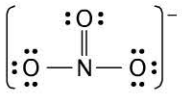
Atomes	O	O	N	O
NEV at. libre	6	6	5	6
NEV at. lié	7	7	3	7
CF	–1	–1	+2	–1

Ainsi réparties, les paires d'électrons libres permettent aux atomes d'oxygène de répondre à la règle de l'octet mais pas à l'atome d'azote. Les charges formelles ne sont pas non plus optimales. Cependant, en déplaçant l'une des paires externes d'électrons entre les deux atomes N-O, l'atome d'azote s'entoure de 8 électrons.

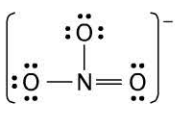
Dans ce cas précis, les trois atomes d'oxygène sont *a priori* équivalents. Dès lors, quelle paire électronique doit-on déplacer ?



Atomes	N	O(1)	O(2)	O(3)
NEV at. libre	5	6	6	6
NEV at. lié	4	6	7	7
CF	+1	0	–1	–1



Atomes	N	O(1)	O(2)	O(3)
NEV at. libre	5	6	6	6
NEV at. lié	4	7	6	7
CF	+1	–1	0	–1



Atomes	N	O(1)	O(2)	O(3)
NEV at. libre	5	6	6	6
NEV at. lié	4	7	7	6
CF	+1	–1	–1	0

Copyright © 2015 Dunod.

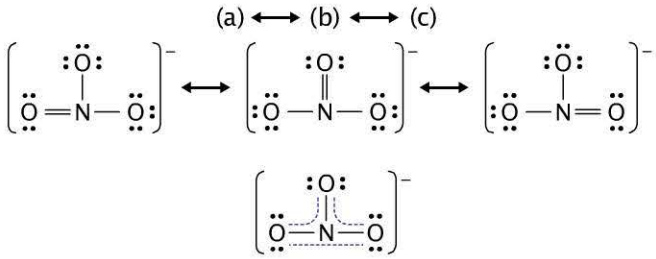
Dans les trois cas, la somme des charges formelles est bien égale à la charge portée par l'édifice polyatomique, soit –1. Rien ne permet cependant de distinguer les trois structures bien que ce ne soit pas toujours le même atome d'oxygène qui soit doublement lié à l'atome d'azote et porte une charge nulle. C'est pourquoi, dans ce cas précis, on fait appel au **concept de résonance**.

Fiche 6

L'hybride de résonance

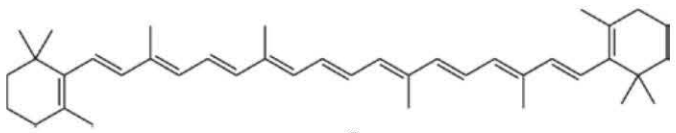
Dans la structure de l'ion nitrate NO_3^-, on peut montrer expérimentalement que les trois liaisons azote – oxygène sont identiques et que la longueur de la liaison est intermédiaire entre celle d'une liaison simple et celle d'une liaison double. On constate en effet qu'une liaison simple est plus longue qu'une liaison double. Dans le cas du carbone, on mesure 154 pm pour une liaison simple et 134 pm pour une liaison double.

Comme pour l'ion, aucune des trois structures de Lewis ne permet de prendre en compte cette donnée expérimentale, on définit pour l'ion une structure « moyenne », appelée **hybride de résonance**. Dans cette structure, on considère que la paire d'électrons qui assure la double liaison se délocalise et que les deux électrons se répartissent sur l'entièreté de l'ion. Les structures (a), (b) et (c) sont appelées « structures de résonance » ou « **structures limites** » ou « **formes limites** » : elles sont fictives et reliées au moyen de flèches doubles (↔). Dans l'hybride de résonance, la délocalisation des électrons de la paire est représentée par des traits pointillés. L'hybride de résonance est souvent présenté comme le portrait-robot d'une molécule : c'est sous cette forme qu'on trouve la molécule dans la nature.



Hybride de résonance

Le concept de résonance et de délocalisation est envisagé dans de nombreux composés organiques, notamment dans les polyènes conjugués, c'est-à-dire dans les molécules qui alternent doubles et simples liaisons, comme par exemple dans le β-carotène :



Molécule de β-carotène

Le β-carotène est un pigment de couleur orange, dimère de la vitamine A et important pour la photosynthèse.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Fiche 7

Exceptions à la règle de l'octet

Si la plupart des composés présentent des structures de Lewis où les atomes constitutifs respectent la règle de l'octet, il existe cependant des exceptions à cette règle. N'obéissent pas à la règle de l'octet :

– les molécules dont le nombre d'électrons de valence est impair : elles sont appelées « **radicaux libres** ». Ce sont des espèces très réactives porteuses d'électrons célibataires (WWW) ;

– les molécules dont l'atome central appartient aux familles 1, 2 ou 3.

Exemple : L'atome d'aluminium (dans $AlCl_3$) ne peut s'entourer que de six électrons au lieu de huit (exception par défaut à la règle de l'octet) ;

– les molécules capables d'étendre leur coque valencielle au-delà de l'octet grâce à la présence d'orbitales *d* : ces molécules ont nécessairement un atome central appartenant à la 3^e période (ou plus), comme par exemple PCl_5 et SF_6 (exception par excès à la règle de l'octet).

Fiche 8

Les longueurs et énergies de liaison

Dans les structures moléculaires, les liaisons chimiques sont généralement caractérisées par leur longueur et leur force (ou énergie).

La **longueur de la liaison** est la distance qui sépare les noyaux de deux atomes unis par liaison covalente.

L'**énergie de liaison** est la quantité d'énergie nécessaire pour briser une mole de liaisons covalentes qui unissent des atomes gazeux entre eux. Quelques-unes de ces grandeurs sont reprises dans le tableau ci-dessous :

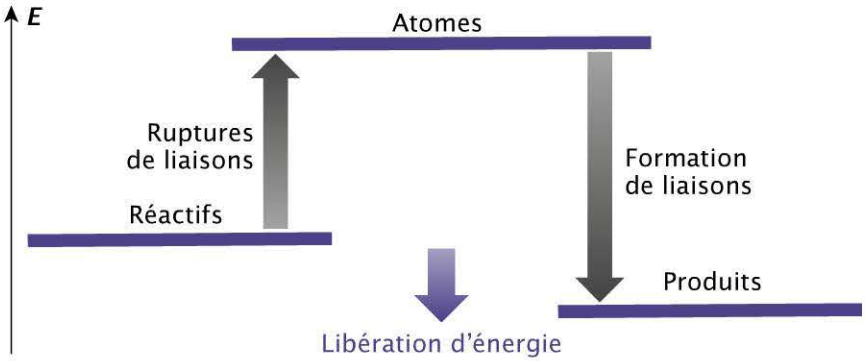
Liaisons	Longueur (pm)	Énergie (kJ · mol^{-1})
C — H	110	414
C — O	143	360
C — N	147	305
C — Cl	178	339
C — C	154	347
C = C	134	614
C ≡ C	121	839
H — H	74	436
H — O	96	467
H — Cl	127	427
O — O	148	204
N — O	144	201

Copyright © 2015 Dunod.

Très clairement, ces deux paramètres dépendent de la nature des atomes qui se combinent et du nombre d'électrons partagés. En effet, les liaisons covalentes peuvent être simples (une seule liaison), doubles (deux liaisons) ou triples (trois liaisons).

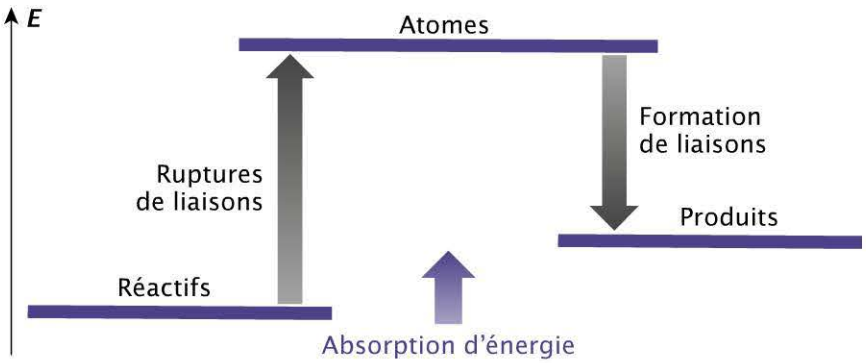
La longueur d'une liaison de même nature entre deux atomes donnés varie peu d'une molécule à l'autre : la longueur d'une liaison simple C–C dans un composé à deux atomes de carbone (éthane) ou à 12 atomes de carbone (dodécane) est la même, soit 154 pm. La rupture de ces liaisons requiert également la même énergie, soit 347 kJ · mol^{-1}.

Ces deux grandeurs (longueur et énergie) sont déterminées expérimentalement et le tableau ci-dessus affiche des grandeurs moyennes. Celles-ci peuvent servir à évaluer les variations d'énergie associées aux réactions chimiques.



Dans le diagramme ci-dessus, il faut fournir de l'énergie aux réactifs pour qu'ils se décomposent en atomes libres. Les atomes libres qui se recombinent en produits libèrent une quantité plus grande d'énergie. Le bilan global se traduit par une libération d'énergie lorsqu'on transforme les réactifs en produits.

Dans le diagramme ci-dessous, il faut fournir de l'énergie aux réactifs pour qu'ils se décomposent en atomes libres mais cette fois, les atomes libres se recombinent en produits en libérant une quantité d'énergie plus petite de sorte que le bilan global se traduit par une absorption d'énergie lorsqu'on transforme les réactifs en produits.



Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

QCM

Théorie de Lewis

1. **Le nombre total d'électrons de valence dans l'ion phosphonium, PH_4^+, est :**

- ❑ a. 8
- ❑ b. 9
- ❑ c. 10
- ❑ d. 12
- ❑ e. 18

2. **Le nombre total d'électrons de valence dans l'ion phosphate, PO_4^{3-}, est :**

- ❑ a. 26
- ❑ b. 28
- ❑ c. 29
- ❑ d. 30
- ❑ e. 32

3. **En général, combien de liaisons covalentes normales les atomes des éléments H, C, O et N forment-ils dans une molécule qui ne comporte que des liaisons simples ?**

- ❑ a. 1, 4, 3, 5
- ❑ b. 2, 4, 2, 5
- ❑ c. 1, 2, 2, 3
- ❑ d. 1, 4, 2, 3
- ❑ e. 1, 2, 2, 3

Électronégativité et pourcentage de caractère ionique

4. **Parmi les composés suivants, lequel ne possède pas, à la fois, des liaisons ioniques et covalentes ?**

- ❑ a. $CaCO_3$
- ❑ b. Sr_3N_2
- ❑ c. $Ba(NO_3)_2$
- ❑ d. $MgSO_4$
- ❑ e. $(NH_4)_3PO_4$

5. **Après avoir classé chacun des composés suivants : CaO, S_8, $AlBr_3$, ICl, Na_2S, SiO_2 et LiBr dans l'une des catégories suivantes, proposez la catégorie qui contient le plus de composés.**

- ❑ a. 0 – 20 % de caractère ionique
- ❑ b. 20 – 40 % de caractère ionique
- ❑ c. 40 – 60 % de caractère ionique
- ❑ d. 60 – 80 % de caractère ionique
- ❑ e. 80 – 100 % de caractère ionique

6. **Dans lequel de ces composés trouve-t-on la liaison chimique de caractère ionique le plus marqué ?**

- ❑ a. N_2O_4
- ❑ b. H_2O
- ❑ c. HF
- ❑ d. CO_2
- ❑ e. IBr

Copyright © 2015 Dunod.

7. **Parmi les composés KF, IBr, MgS, NO, CaO, NaBr, Br_2 et HCl, lesquels sont ioniques ?**

- ❑ a. KF, CaO, NaBr
- ❑ b. KF, MgS, CaO, NaBr
- ❑ c. IBr, NaBr, Br_2, HCl
- ❑ d. IBr, NO, Br_2, HCl
- ❑ e. KF, CaO, NaBr, HCl

8. **Classez les liaisons suivantes par ordre croissant de polarité : O—S, P—S, S—Cl, O—Se, Sb—Se**

- ❑ a. O—S, O—Se, Sb—Se, P—S, S—Cl
- ❑ b. O—Se, O—S, S—Cl, P—S, Sb—Se
- ❑ c. P—S, Sb—Se, S—Cl, O—S, O—Se
- ❑ d. Sb—Se, O—Se, S—Cl, O—S, P—S
- ❑ e. P—S, S—Cl, Sb—Se, O—S, O—Se

9. **Classez les liaisons suivantes par ordre de % de caractère ionique décroissant : O—O, O—Cl, O—Na, Al—Cl, P—Cl**

- ❑ a. Al—Cl, P—Cl, O—Cl, O—O, O—Na
- ❑ b. O—O, O—Cl, P—Cl, Al—Cl, O—Na
- ❑ c. O—Na, Al—Cl, P—Cl, O—O, O—Cl
- ❑ d. O—Na, Al—Cl, P—Cl, O—Cl, O—O
- ❑ e. Al—Cl, P—Cl, O—Na, O—Cl, O—O

10. **Quelle est la liaison covalente la plus polarisée ?**

- ❑ a. F—F
- ❑ b. B—Cl
- ❑ c. C—Cl
- ❑ d. H—Cl
- ❑ e. P—Cl

Édifices polyatomiques

11. **Dans quel composé observe-t-on une triple liaison ?**

- ❑ a. CO_2
- ❑ b. C_2H_4
- ❑ c. CN^-
- ❑ d. C_6H_6
- ❑ e. CH_4

12. **Parmi les espèces diatomiques suivantes, laquelle possède la liaison la plus longue ?**

- ❑ a. NO^+
- ❑ b. O_2^-
- ❑ c. CO
- ❑ d. O_2^+
- ❑ e. N_2^+

13. **Dans la meilleure structure de Lewis de la molécule d'ozone O_3, la charge formelle portée par l'atome d'oxygène central vaut :**

- ❑ a. -2
- ❑ b. -1
- ❑ c. 0
- ❑ d. +1
- ❑ e. +2

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

14. Parmi les atomes N, P, O, S, F et Cl, lesquels peuvent étendre leur octet ?

- ❑ a. N, P, S, F
- ❑ b. P, S, Cl
- ❑ c. O, S, Cl
- ❑ d. O, P, S, Cl
- ❑ e. P, S, F

15. Soient les composés IF_5, C_2H_4, SiF_4 et NO_2. Dans certains d'entre eux, tous les atomes obéissent à la règle de l'octet. Lesquels ?

- ❑ a. IF_5 et C_2H_4
- ❑ b. C_2H_4 et SiF_4
- ❑ c. SiF_4 et NO_2
- ❑ d. NO_2 et C_2H_4
- ❑ e. SiF_4 et IF_5

16. Dans la meilleure des structures de Lewis de la molécule ICl_3, quelle est la charge formelle de l'atome I ?

- ❑ a. 0
- ❑ b. +1
- ❑ c. –1
- ❑ d. +2
- ❑ e. –2

17. Dans quels composés plusieurs structures de résonance sont-elles utilisées pour décrire les liaisons ?

- ❑ a. BF_3 et NH_4^+
- ❑ b. NO_3^- et NH_4^+
- ❑ c. $CHCl_3$ et ClO_3^-
- ❑ d. NH_4^+ et $CHCl_3$
- ❑ e. ClO_3^- et NO_3^-

18. Parmi les molécules suivantes, laquelle ne représente pas une exception à la règle de l'octet ?

- ❑ a. OF_2
- ❑ b. ICl_3
- ❑ c. BeI_2
- ❑ d. ClO_2
- ❑ e. BBr_3

19. Dans l'anion SO_4^{2-}, combien de doubles liaisons doit-on introduire dans la structure pour que la charge formelle du soufre soit réduite à 0 ?

- ❑ a. 0
- ❑ b. 1
- ❑ c. 2
- ❑ d. 3
- ❑ e. 4

20. Lequel de ces cinq composés hypothétiques est paramagnétique ?

- ❑ a. Cl_2O
- ❑ b. ClO_2
- ❑ c. Cl_2O_4
- ❑ d. Cl_2O_6
- ❑ e. Cl_2O_7

Copyright © 2015 Dunod.

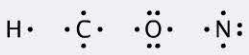
Réponses

Théorie de Lewis

1. **a.** Dans PH_4^+, le nombre d'électrons de valence = 5 e^- (P) + 4 × 1 e^- (H) – 1 e^- (charge +) = 8 e^-.

2. **e.** Dans PO_4^{3-}, le nombre d'électrons de valence = 5 e^- (P) + 4 × 6 e^- (O) + 3 e^- (charge –) = 32 e^-

3. **d.** La représentation de Lewis des éléments H, C, O et N est la suivante :



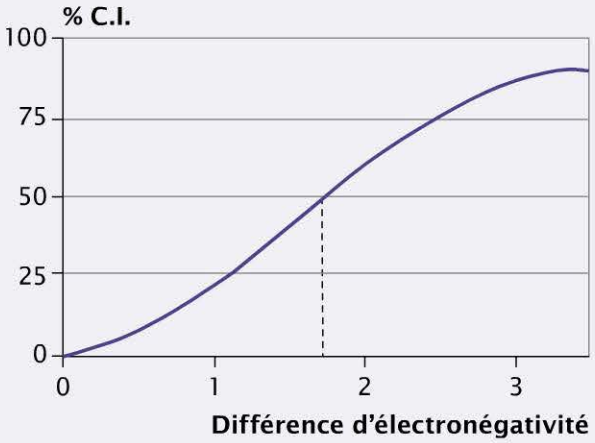
Les liaisons covalentes normales sont réalisées lorsque chaque atome de la liaison met en commun un électron. Afin de savoir combien de liaisons covalentes normales ces atomes peuvent former, il suffit de compter pour chacun d'eux le nombre d'électrons célibataires qu'ils possèdent : un pour l'hydrogène (monovalent), quatre pour le carbone (tétravalent), deux pour l'oxygène (divalent) et trois pour l'azote (trivalent). Ils forment respectivement 1, 4, 2 et 3 liaisons covalentes simples. Notons que l'azote peut être pentavalent dans certaines molécules.

Électronégativité et pourcentage de caractère ionique

4. **b.** Dans Sr_3N_2, $\Delta\chi$ = 3,0(N) – 1,0(Sr) = 2,0. Les liaisons sont donc uniquement ioniques. Dans les autres composés [$CaCO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $MgSO_4$ et $(NH_4)_3PO_4$], une liaison de type ionique lie le radical au métal (ou au cation pour NH_4^+), tandis qu'au sein du radical, les atomes sont liés entre eux par des liaisons covalentes :
- CO_3^{2-} : $\Delta\chi$ = 3,5(O) – 2,6(C) = 0,9
- NO_3^- : $\Delta\chi$ = 3,5(O) – 3,0(N) = 0,5
- SO_4^{2-} : $\Delta\chi$ = 3,5(O) – 2,6(S) = 0,9
- PO_4^{3-} : $\Delta\chi$ = 3,5(O) – 2,15(P) = 1,35

5. **c.** $\Delta\chi$ de tous les composés peut être calculée grâce à la Table 3 des Tables de constantes :
- CaO : $\Delta\chi$ = 3,5 – 1,0 = 2,5
- S_8 : $\Delta\chi$ = 2,6 – 2,6 = 0,0
- $AlBr_3$: $\Delta\chi$ = 2,85 – 1,5 = 1,35
- ICl : $\Delta\chi$ = 3,15 – 2,65 = 0,5
- Na_2S : $\Delta\chi$ = 2,6 – 0,9 = 1,7
- SiO_2 : $\Delta\chi$ = 3,5 – 1,9 = 1,6
- LiBr : $\Delta\chi$ = 2,85 – 1,0 = 1,85

Grâce au graphique du pourcentage de caractère ionique en fonction de la différence d'électronégativité, les composés peuvent être classés dans les différentes catégories proposées (en fonction de $\Delta\chi$) :



- 0 – 20 % de caractère ionique ($\Delta\chi < \sim 1{,}0$) : S_8, ICl
- 20 – 40 % de caractère ionique ($\sim 1{,}0 < \Delta\chi < \sim 1{,}4$) : $AlBr_3$
- 40 – 60 % de caractère ionique ($\sim 1{,}4 < \Delta\chi < \sim 2{,}0$) : Na_2S, SiO_2, LiBr
- 60 – 80 % de caractère ionique ($\sim 2{,}0 < \Delta\chi < \sim 2{,}6$) : CaO
- 80 – 100 % de caractère ionique ($\Delta\chi > \sim 2{,}6$) : néant

C'est donc la catégorie « 40 – 60 % de caractère ionique » qui contient le plus de composés.

6. **c.** Dans HF, $\Delta\chi$ = 4 – 2,2 = 1,8
→ liaison ionique ($\Delta\chi > 1{,}7$)

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Dans les autres substances, les liaisons sont covalentes car $\Delta\chi < 1{,}7$:
- N_2O_4 : $\Delta\chi = 3{,}5 - 3{,}0 = 0{,}5$
- H_2O : $\Delta\chi = 3{,}5 - 2{,}2 = 1{,}3$
- CO_2 : $\Delta\chi = 3{,}5 - 2{,}6 = 0{,}9$
- IBr : $\Delta\chi = 2{,}85 - 2{,}65 = 0{,}20$

7. **a.** $\Delta\chi$ de chaque liaison composant la molécule peut être calculée grâce à la Table 3 des Tables de constantes :
- KF : $\Delta\chi = 4{,}0 - 0{,}8 = 3{,}2$
- IBr : $\Delta\chi = 2{,}85 - 2{,}65 = 0{,}2$
- MgS : $\Delta\chi = 2{,}6 - 1{,}2 = 1{,}4$
- NO : $\Delta\chi = 3{,}5 - 3{,}0 = 0{,}5$
- CaO : $\Delta\chi = 3{,}5 - 1{,}0 = 2{,}5$
- NaBr : $\Delta\chi = 2{,}85 - 0{,}9 = 1{,}95$
- Br_2 : $\Delta\chi = 2{,}85 - 2{,}85 = 0{,}00$
- HCl : $\Delta\chi = 3{,}15 - 2{,}2 = 0{,}95$

Sont ioniques, les composés dont la liaison relie deux atomes de $\Delta\chi$ supérieure à 1,7, soit plus de 50 % de caractère ionique : KF, CaO, NaBr.

8. **c.** $\Delta\chi$ de chaque liaison peut être calculée à partir de la Table 3 des Tables de constantes :
- O—S : $\Delta\chi = 3{,}5 - 2{,}6 = 0{,}9$
- P—S : $\Delta\chi = 2{,}6 - 2{,}15 = 0{,}45$
- S—Cl : $\Delta\chi = 3{,}15 - 2{,}6 = 0{,}55$
- O—Se : $\Delta\chi = 3{,}5 - 2{,}45 = 1{,}05$
- Sb—Se : $\Delta\chi = 2{,}45 - 2{,}05 = 0{,}4$

Le classement par ordre croissant de polarité ($\Delta\chi$ classées par ordre croissant) sera le suivant :

P—S, Sb—Se, S—Cl, O—S, O—Se

9. **d.** Le % de caractère ionique augmente avec $\Delta\chi$ (voir graphique QCM, réponse 5).

$\Delta\chi$ est calculée grâce à la Table 3 des Tables de constantes :
- O—O : $\Delta\chi = 3{,}5 - 3{,}5 = 0{,}0$
- O—Cl : $\Delta\chi = 3{,}5 - 3{,}15 = 0{,}35$
- O—Na : $\Delta\chi = 3{,}5 - 0{,}9 = 2{,}6$
- Al—Cl : $\Delta\chi = 3{,}15 - 1{,}5 = 1{,}65$
- P—Cl : $\Delta\chi = 3{,}15 - 2{,}15 = 1{,}00$

La classification par ordre de % de caractère ionique (et de $\Delta\chi$) décroissant sera par conséquent :

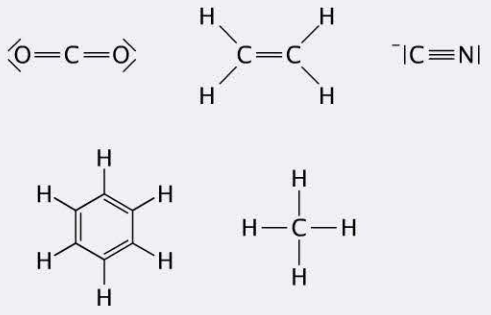
O—Na, Al—Cl, P—Cl, O—Cl, O—O

10. **b.** $\Delta\chi$ de chacune de ces liaisons est calculé grâce à la Table 3 des Tables de constantes :
- F—F : $\Delta\chi = 4{,}0 - 4{,}0 = 0{,}0$
- B—Cl : $\Delta\chi = 3{,}15 - 2{,}0 = 1{,}15$
- C—Cl : $\Delta\chi = 3{,}15 - 2{,}6 = 0{,}55$
- H—Cl : $\Delta\chi = 3{,}15 - 2{,}2 = 0{,}95$
- P—Cl : $\Delta\chi = 3{,}15 - 2{,}15 = 1{,0}$

La liaison covalente la plus polaire est donc celle avec le $\Delta\chi$ le plus élevé, mais inférieur à 1,7 : B—Cl

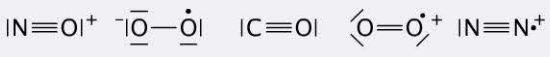
Édifices polyatomiques

11. **c.** Représentons ces composés (CO_2, C_2H_4, CN^-, C_6H_6 et CH_4) en structure de Lewis :



Une triple liaison ne s'observe que dans CN^-.

12. **b.** Une liaison simple est plus longue qu'une double liaison (voir fiche 6) et une double liaison est plus longue qu'une triple liaison. Représentons tout d'abord la structure de Lewis de chacune de ces espèces diatomiques (NO^+, O_2^-, CO, O_2^+ et N_2^+) :

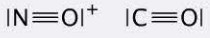


O_2^- est la seule particule constituée d'une simple liaison. La liaison la plus longue se trouve par conséquent dans cette espèce diatomique.

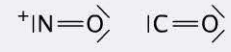
Conseil méthodologique

On donnera toujours priorité à la règle de l'octet (par rapport à la charge formelle…).

On choisira de ce fait :



plutôt que :



Copyright © 2015 Dunod.

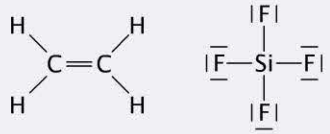
où l'atome d'azote (dans la première molécule) et l'atome de carbone (dans la deuxième molécule) n'obéissent pas à la règle de l'octet.

13. **d.** Dans la meilleure structure de Lewis de la molécule d'ozone O_3 :

la charge formelle portée par l'atome d'oxygène central vaut : CF = 6 e^- – 5 e^- = +1. L'atome d'oxygène externe doublement lié porte une charge formelle nulle. L'atome d'oxygène externe simplement lié porte une charge formelle de –1. La somme des charges formelles est nulle.

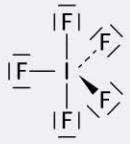
14. **b.** À partir de la 3e période, les atomes peuvent placer plus de huit électrons dans leur coque valencielle (dans ce cas-ci : P, S et Cl) car ils possèdent des orbitales *d*. Les autres atomes (N, O, et F) font partie de la 2e période.

15. **b.** Dans C_2H_4 et SiF_4, les atomes de carbone et de silicium sont entourés respectivement de 4 liaisons, donc de 8 électrons. Ils obéissent ainsi à la règle de l'octet.



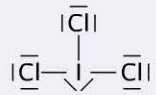
Les autres composés, quant à eux, n'obéissent pas à la règle de l'octet : dans NO_2, l'azote est déficient en électrons : il n'est entouré que de 7 e^-

dans IF_5 : l'iode dépasse l'octet : il est entouré de 10 e^-

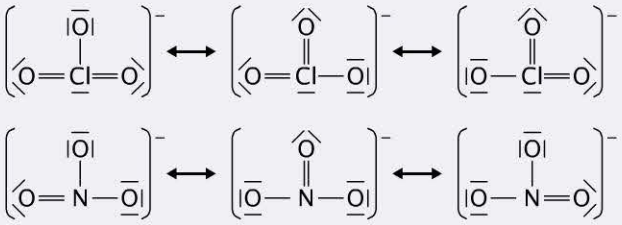


16. **a.** La charge formelle (CF) est obtenue en faisant la différence entre le nombre d'électrons de valence (NEV) présents sur un atome libre et le nombre d'électrons de valence qu'on peut associer à un atome lié dans une structure de Lewis.

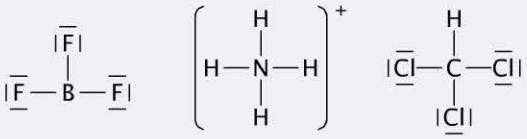
Dans ICl_3, l'atome d'iode est entouré de trois liaisons simples (3 e^-) et de deux paires non-liantes (4 e^-) :
NEV – atome libre : 7
NEV – atome lié : 7
→ CF = 7 e^- – 7 e^- = 0



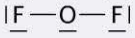
17. **e.** Pour représenter ClO_3^- et NO_3^-, plusieurs structures de résonance sont utilisées :



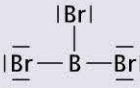
Le symbole ↔ signifie que chacune des structures représentées est une forme limite de la molécule. La forme réelle de la molécule est intermédiaire entre ces différentes structures. Par contre, pour les autres composés (BF_3, NH_4^+ et $CHCl_3$), une seule structure est suffisante :



18. **a.** La seule molécule ne constituant pas une exception à la règle de l'octet est OF_2 :

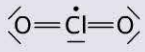


En effet, l'atome d'oxygène ainsi que les deux atomes de fluor sont entourés chacun de huit électrons. Pour les autres molécules proposées, l'atome central constitue à chaque fois une exception à la règle de l'octet. Il a soit trop peu d'électrons (BeI_2 et BBr_3) :

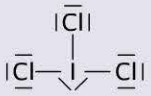
	
Be n'est entouré que de quatre électrons.	B n'est entouré que de six électrons.

… soit trop d'électrons (ClO_2 et ICl_3) :

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



Cl est entouré de 11 électrons.

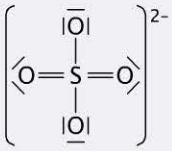


I est entouré de 10 électrons.

Cependant, dans toutes ces molécules, les charges formelles des atomes sont nulles.

19. **c.** Dans l'anion SO_4^{2-}, pour que la charge formelle du soufre soit réduite à 0, il faut délocaliser deux doublets d'électrons non-liants. Comme le soufre appartient à la troisième période, c'est parfaitement possible grâce aux orbitales 3*d* vacantes : CF = 6 e^- – 6 e^- = 0

Il faut donc introduire deux doubles liaisons dans la structure.



20. **b.** Afin de trouver l'oxyde de chlore paramagnétique parmi ces cinq composés, il suffit de calculer le nombre d'électrons de valence de chacun d'eux. Le composé ayant un nombre impair d'électrons de valence se verra constitué d'un électron non apparié, ce qui lui confère des propriétés paramagnétiques.

Dans Cl_2O, le nombre d'électrons de valence = 2 × 7 e^- (Cl) + 1 × 6 e^- (O) = 20 e^-

Dans ClO_2, le nombre d'électrons de valence = 1 × 7 e^- (Cl) + 2 × 6 e^- (O) = 19 e^-

Dans Cl_2O_4, le nombre d'électrons de valence = 2 × 7 e^- (Cl) + 4 × 6 e^- (O) = 38 e^-

Dans Cl_2O_6, le nombre d'électrons de valence = 2 × 7 e^- (Cl) + 6 × 6 e^- (O) = 50 e^-

Dans Cl_2O_7, le nombre d'électrons de valence = 2 × 7 e^- (Cl) + 7 × 6 e^- (O) = 56 e^-

Seul le dioxyde de chlore (ClO_2) possède un nombre impair d'électrons de valence. Il est donc paramagnétique.

Copyright © 2015 Dunod.

Vrai ou faux

		Vrai	Faux
1.	Les molécules sont des entités qui se conservent au cours des réactions chimiques.	☐	☐
2.	Les liaisons chimiques sont le résultat d'un compromis entre les forces attractives et répulsives qui s'exercent lorsque deux atomes se rapprochent l'un de l'autre.	☐	☐
3.	Il faut fournir de l'énergie pour former une liaison entre, par exemple, deux atomes d'hydrogène.	☐	☐
4.	Tous les électrons d'un atome peuvent participer à la formation de liaisons chimiques.	☐	☐
5.	Les liaisons ioniques sont le résultat de l'attraction entre deux atomes de nature différente.	☐	☐
6.	Si deux non-métaux s'associent, il se forme toujours une liaison covalente (polarisée ou non).	☐	☐
7.	La formation des liaisons ioniques et covalentes libère des quantités d'énergie d'ordre de grandeur semblable.	☐	☐
8.	Seuls certains atomes des éléments du tableau périodique peuvent obéir à la règle de l'octet.	☐	☐
9.	Certaines liaisons covalentes peuvent être de coordination pure.	☐	☐
10.	La charge formelle associée à un atome est obtenue en faisant la différence entre le nombre d'électrons que cet atome posséderait s'il était libre et le nombre d'électrons de valence qu'on peut lui associer dans la structure de Lewis considérée.	☐	☐
11.	Certaines structures de Lewis sont incompatibles avec la règle de l'octet.	☐	☐
12.	La charge formelle du carbone dans le CO_2 est +1.	☐	☐
13.	Dans le cation H_3O^+, la charge positive est portée par l'atome d'oxygène.	☐	☐
14.	Pour être polarisée, une liaison covalente doit unir deux atomes d'éléments présentant une différence d'électronégativité $> 0{,}3$.	☐	☐
15.	Une liaison covalente présente toujours un certain pourcentage de caractère ionique.	☐	☐
16.	Dans un édifice polyatomique, il y a toujours un atome central. Celui-ci est choisi en fonction de l'électronégativité de l'élément correspondant.	☐	☐

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

17. Les atomes d'hydrogène sont toujours des atomes périphériques attachés à l'atome central. ☐ ☐

18. Dans un édifice polyatomique, lorsqu'il est impossible de proposer une structure de Lewis univoque, on fait appel au concept de résonance. ☐ ☐

19. Dans une structure de Lewis, les paires d'électrons sont d'abord distribuées sur l'atome central, et ensuite seulement sur les atomes périphériques. ☐ ☐

20. Lorsqu'il existe plusieurs formes limites d'une structure de Lewis, on choisit celle qui accorde l'électronégativité de l'atome avec sa charge formelle. ☐ ☐

21. La somme des charges formelles d'un édifice polyatomique doit toujours être nulle. ☐ ☐

22. Pour que tous les atomes d'une structure polyatomique puissent obéir à la règle de l'octet, on peut être amené à déplacer des paires non-liantes vers l'atome central et former des liaisons multiples. ☐ ☐

23. Lorsque la position des liaisons doubles est incertaine, on choisit une des formes limites pour représenter la molécule. ☐ ☐

24. Les radicaux libres sont des entités moléculaires qui obéissent « de facto » à la règle de l'octet. ☐ ☐

25. Des liaisons doubles sont toujours plus courtes que des liaisons simples et demandent plus d'énergie pour être rompues. ☐ ☐

Copyright © 2015 Dunod.

Réponses

1. **Faux.** Ce sont les atomes qui se conservent au cours des réactions chimiques. Les molécules réorganisent leurs atomes entre elles.
Exemple :
$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$

2. **Vrai.** Lorsque deux atomes se rapprochent, les protons chargés positivement dans le noyau de chaque atome se repoussent entre eux, et il en est de même pour les électrons. Ces forces de répulsion sont contrebalancées par les forces d'attraction qui s'exercent entre un proton d'un atome et un électron d'un autre atome. Lorsqu'un minimum d'énergie potentielle est atteint, les atomes sont dans un état stable qui correspond à la formation d'une liaison chimique.

3. **Faux.** On récupère de l'énergie lorsqu'une liaison se forme (environ $-437\ kJ \cdot mol^{-1}$ dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'hydrogène). C'est pour rompre une liaison qu'il faut fournir de l'énergie (environ $+437\ kJ \cdot mol^{-1}$ dans le cas de la molécule de dihydrogène).

4. **Faux.** Seuls les électrons des orbitales externes, aussi appelés électrons valenciels peuvent, lors d'un choc entre deux molécules, se réorganiser pour former de nouvelles liaisons chimiques. Les électrons du cœur ne participent pas à la liaison.

5. **Vrai.** Pour autant que les atomes appartiennent l'un aux métaux, l'autre aux non-métaux et que le $\Delta\chi > 1{,}7$. Deux non-métaux forment entre eux une liaison covalente.

6. **Vrai.** Pour que la liaison soit polarisée, il faut que la différence d'électronégativité entre les deux atomes soit supérieure à 0,3. Ce n'est pas le cas, par exemple, dans une liaison entre le phosphore et l'hydrogène. Deux atomes identiques peuvent s'associer, la liaison n'est, dans ce cas, pas polarisée.

7. **Vrai.** Les formations de liaisons ioniques et de liaisons covalentes libèrent toutes deux quelques centaines de kilojoules.

8. **Vrai.** La règle de l'octet ne s'applique pas, par exemple, à l'atome d'hydrogène qui ne peut accepter que deux électrons dans son orbitale *s*. De même, le bore et l'aluminium ne possèdent que trois électrons valenciels.

9. **Vrai.** Une liaison de coordination se forme lorsqu'un atome possédant un doublet non-liant met celui-ci en commun avec un atome qui possède une orbitale vide. *Exemple* : $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$. Une fois formées, les liaisons de coordination sont indiscernables des liaisons covalentes normales.

10. **Vrai.** Dans une structure de Lewis, la charge formelle d'un atome se calcule en faisant la différence entre le nombre d'électrons valenciels qu'on trouve sur un atome de cette nature lorsqu'il est libre et le nombre d'électrons de valence qu'on peut associer à cet atome lié. Ce dernier nombre est obtenu en comptant les deux électrons des paires non-liantes appartenant à l'atome et un électron par liaison chimique dans lequel l'atome est engagé.

    Exemple : Dans la molécule de NCl_3, la charge formelle de l'azote est nulle.

    – Dans l'atome libre, l'atome d'azote comporte un doublet non-liant et trois électrons célibataires.
    – Dans l'atome lié, l'atome d'azote possède un doublet non-liant et les trois liaisons apportent chacune un électron ; ce qui fait cinq au total comme dans l'atome libre. Il n'y a donc pas de charge formelle sur l'atome d'azote.

11. **Vrai.** Notamment dans les molécules qui possèdent un nombre impair d'électrons. Par exemple, dans la molécule de NO_2 (17 électrons), l'atome d'azote est entouré au départ de cinq électrons. Le déplacement d'une paire externe permet à l'atome d'azote de s'entourer de sept électrons, le déplacement de deux paires externe entoure l'atome d'azote de neuf électrons. Cette représentation est impossible puisque l'azote

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

appartient à la deuxième période et ne peut donc étendre sa coque valencielle.

12. **Faux.** Le carbone est doublement lié à chacun des atomes d'oxygène. Les deux doubles liaisons apportent chacune deux électrons ; ce qui en fait quatre au total, comme dans l'atome libre. La charge formelle du carbone est donc nulle.

13. **Vrai.** Il y a un doublet non-liant sur l'atome d'oxygène et les trois liaisons O—H apportent chacune un électron. Il y a cinq électrons de valence dans l'atome lié au lieu de six comme dans l'atome libre. L'atome d'oxygène lié a perdu un électron, il est donc porteur d'une charge positive.

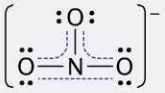
14. **Vrai.** Lorsque la différence d'électronégativité est inférieure à 0,3, on considère que la liaison est covalente pure (elle contient moins de 5 % de caractère ionique). Entre 0,3 et 1,7, les liaisons sont considérées comme polarisées. Au-delà de 1,8, les liaisons possèdent plus de 50 % de caractère ionique et sont considérées comme ioniques.

15. **Vrai.** Voir fiche 4. Le composé ionique par excellence, NaCl ($\Delta\chi$ = 2,25), ne possède en fait que ± 70 % de caractère ionique, les 30 % restant sont de la covalence. CsF ($\Delta\chi$ = 3,3) possède ± 95 % de caractère ionique, il reste néanmoins 5 % de covalence.

16. **Vrai.** Dans la majorité des cas, l'atome central est celui auquel est associée l'électronégativité la plus faible. Les oxacides sont une exception (*Exemple* : HClO).

17. **Faux.** Les atomes d'hydrogène sont toujours des atomes périphériques mais ils ne sont pas toujours attachés à l'atome central. Dans les oxacides, les atomes d'hydrogène sont fixés sur les atomes d'oxygène. Exemple : dans H_3PO_4, les trois atomes d'hydrogène sont fixés sur trois des atomes d'oxygène et non sur l'atome de phosphore.

18. **Vrai.** Lorsque la position d'une liaison double peut se faire de façon équivalente à différents endroits, on génère des formes limites. Celles-ci sont fictives et aucune d'elles ne correspond à la structure réelle de la molécule ou de l'ion. On choisit une structure intermédiaire, qu'on appelle hybride de résonance pour constituer le « portrait-robot » de la particule. *Exemple* : NO_3^- est représenté par un hybride de résonance.

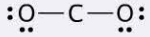


19. **Faux.** C'est le contraire : les électrons sont placés par paires non-liantes sur les atomes externes (sauf H) en respectant la règle de l'octet. Ensuite, s'il reste des électrons, on les place sur l'atome central si ce dernier appartient à la 3e période et peut dépasser l'octet.

20. **Vrai.** Un atome électronégatif (comme le chlore ou le fluor qui attirent les électrons vers eux dans une liaison covalente) essaie d'acquérir une charge négative plutôt que positive.

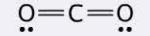
21. **Faux.** La somme des charges formelles est nulle dans les édifices polyatomiques non chargés (molécules). Dans les ions polyatomiques, la somme des charges formelles doit être égale à la charge portée par l'édifice. *Exemple* : dans NO_3^-, la charge formelle de l'azote est +1, celles des trois atomes d'oxygène sont 1 × 0 et 2 × (–1). Au total, +1 + 0 + 2 × (–1) = –1 (la charge portée par l'anion).

22. **Vrai.** Dans la structure de Lewis « initiale », la molécule de CO_2 se représente comme suit :



Le nombre total d'électrons de valence est de 16. Quatre électrons servent à former les deux liaisons simples, il reste douze électrons à répartir, sous forme de doublets non-liants, sur les atomes périphériques. Dans ces conditions, les deux atomes d'oxygène sont entourés de huit électrons (une paire liante et trois paires non-liantes). L'atome de carbone est entouré de quatre électrons (deux paires liantes). La coque valencielle est donc incomplète.

Dans la structure :



Cette fois, les deux atomes d'oxygène sont entourés de huit électrons (une liaison simple, une liaison double et deux doublets non-liants). L'atome de carbone est entouré de huit électrons (deux liaisons simples et deux liaisons doubles).

Copyright © 2015 Dunod.

23. **Faux.** Les formes limites sont fictives, elles ne représentent en aucun cas la molécule ou l'ion. La particule doit se représenter par un hybride de résonance. Son existence est confirmée expérimentalement. En effet, dans l'hybride, les longueurs des liaisons sont intermédiaires entre celles des liaisons simples et celle des liaisons doubles.

24. **Faux.** Les radicaux libres sont des espèces qui ne peuvent pas obéir à la règle de l'octet, elles sont toujours déficitaires d'un électron ; ce qui les rend particulièrement réactives, l'électron célibataire cherchant à s'apparier.

25. **Faux.** Dans le cas du carbone, la longueur d'une liaison double vaut 134 pm, celle d'une liaison simple vaut 154 pm. Les énergies sont respectivement de 615 $kJ \cdot mol^{-1}$ pour la double liaison ($\sigma + \pi$) et 347 $kJ \cdot mol^{-1}$ pour la simple. Ces valeurs montrent qu'une liaison π est plus fragile qu'une liaison simple σ.

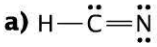
Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

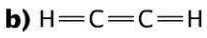
Exercices

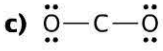
1. Décrivez les interactions qui se créent lorsque deux atomes de fluor se rapprochent l'un de l'autre pour former une liaison simple.

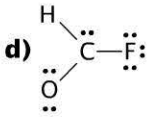
2. Sachant que l'énergie de liaison H—I vaut –299,0 kJ · mol^{-1}, quelle quantité d'énergie (kJ · mol^{-1}) en excès pourra-t-on récupérer si un photon de longueur d'onde égale à 254 nm est utilisé pour rompre la liaison dans H—I ?

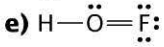
3. Les structures de Lewis suivantes sont incorrectes, expliquez pourquoi.

a) 

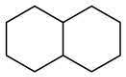
b) 

c) 

d) 

e) 

4. Le naphtalène ($C_{10}H_8$) est une molécule organique qui présente le squelette de liaisons simples suivant :



Dessinez deux formes limites de l'hybride de résonance de cette molécule et représentez l'hybride de résonance.

5. Expliquez la différence entre électronégativité et affinité électronique.

6. L'hybride de résonance est parfois comparé à une mule qui résulte du croisement d'un cheval avec un âne. Une deuxième analogie consiste à comparer l'hybride à un rhinocéros qui serait issu du croisement entre un dragon et une licorne. Laquelle de deux analogies vous paraît la plus correcte ?

7. En vous servant uniquement de la position des éléments dans le tableau périodique, disposez les éléments de chaque ensemble selon l'ordre croissant probable de leur électronégativité :

a) I, Rb, Sb

b) Cl, P, Sb

c) Cs, Li, Na

d) C, O, Ga

e) B, F, N

8. Comment le pourcentage de caractère ionique d'une liaison est-il relié à la différence d'électronégativité entre les deux atomes liés ?

9. En phase gazeuse, NaCl a un moment dipolaire de 9,001 Debyes et la distance reliant l'atome de chlore à l'atome de sodium est de 236,1 pm. Calculez, en vous servant de la relation $\mu = Q \times r$, le pourcentage de caractère ionique de la liaison entre le chlore et le

Copyright © 2015 Dunod.

sodium dans la molécule de NaCl. (Ces notions seront revues en détail dans le chapitre 4 consacré à la géométrie moléculaire.)

10. Sachant que le pourcentage de caractère ionique de la liaison dans la molécule de HCl gazeux est de 18,5 %, et que la longueur de la liaison est de 127,5 pm, calculez la valeur du moment dipolaire (en Debye) du HCl gazeux. (Ces notions seront revues en détail dans le chapitre 4 consacré à la géométrie moléculaire.)

11. Quelle liaison est la plus forte : une liaison S—S ou une liaison Se—Se ? Expliquez.

12. Décrivez la différence entre le comportement de Na–O–H et celui de CH_3–O–H en solution aqueuse. Laquelle des deux solutions sera la meilleure conductrice d'électricité ?

13. Établissez les structures de Lewis des composés suivants : HNO_2, NOCl, ion ammonium, ion phosphate, ion perchlorate, ozone, ion sulfite, SCl_6, H_2CO, $AlCl_3$, CH_2Cl_2, $HCONH_2$, $HClO_3$, H_2SO_4, $S_2O_3^{2-}$, IF_4^-, $HCOO^-$

a) Indiquez pour chaque composé les diverses structures possibles et donnez la valeur de la charge formelle des différents atomes.

b) Représentez les formes limites ainsi que l'hybride de résonance, si nécessaire.

14. Assignez une charge formelle à chaque atome des structures limites de la molécule de monoxyde de diazote.

15. Proposez deux structures limites équivalentes de l'ion hydrogénocarbonate, puis écrivez l'hybride de résonance.

16. Donnez trois exemples de composés qui n'obéissent pas à la règle de l'octet. Expliquez.

17. Combien de paires d'électrons non-liantes trouve-t-on dans les structures suivantes ? Indiquez-les dans la structure de Lewis.

$$HCl,\ H_2S,\ CH_4,\ NH_3,\ ICl_2^-,\ OH^-,\ Cl^-,\ RCOOH$$

18. La molécule d'AlI_3 ne respecte pas la règle de l'octet au niveau de l'aluminium. Dessinez trois structures de résonance qui permettraient, à la fois à l'aluminium et à l'iode, d'obéir à la règle de l'octet. Quelle serait dans ce cas la charge formelle des atomes ?

19. Ni le CO_2, ni le SO_2 ne se dimérisent. Par contre, NO_2 se dimérise en N_2O_4. Expliquez pourquoi en vous servant des structures de Lewis.

20. Identifiez les familles auxquelles X pourrait appartenir dans les composés suivants :

$$XF_2,\ X_3PO_4,\ X_2(SO_4)_3,\ X_2O_3,\ Na_2X,\ XPO_4,\ MgX$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. Les liaisons chimiques sont des forces électriques qui reflètent l'équilibre existant entre forces d'attraction (entre charges de signes opposés) et forces de répulsion (entre charges de mêmes signes). Les répulsions s'exercent entre d'une part les électrons d'atomes différents ($e^- - e^-$) et d'autre part entre les protons ($p^+ - p^+$) de ces deux atomes. Les forces d'attraction s'exercent entre le proton d'un atome et les électrons de l'autre atome.

L'énergie potentielle tend vers 0 lorsque les deux atomes sont à une distance infinie l'un de l'autre. Ensuite, au fur et à mesure de leur rapprochement, l'énergie potentielle diminue, la résultante des forces d'attraction étant supérieure à la résultante des forces de répulsion.

L'énergie continue à décroître jusqu'à ce que les deux types de force s'équilibrent.

L'énergie d'interaction est inférieure à celle des atomes isolés.

Si on essayait de rapprocher les deux noyaux à des distances inférieures, on serait confronté à des répulsions très importantes.

2. Calculons l'énergie émise par une mole de photons à 254 nm :

$$E_{\text{chimique}} = h \cdot \nu \cdot N_A = h \cdot \frac{c}{\lambda} \cdot N_A$$

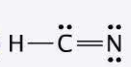
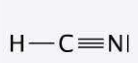
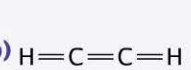
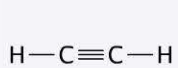
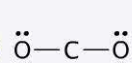
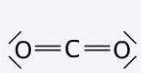
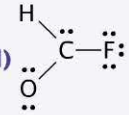
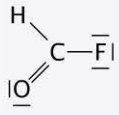
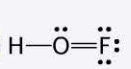
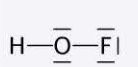
$$= 6{,}625 \cdot 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s} \times \frac{3{,}00 \cdot 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{254 \cdot 10^{-9}\ \text{m}} \times 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{chimique}} = 471\,210\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 471{,}2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'énergie de liaison H—I vaut $-299{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'énergie de dissociation de la liaison H—I vaut $+ 299{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

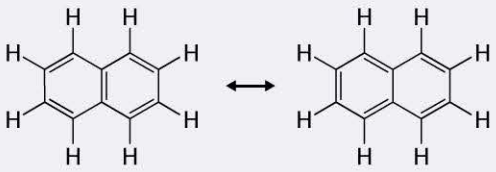
La quantité d'énergie en excès sera donc égale à $471{,}2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 299{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 172{,}2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.

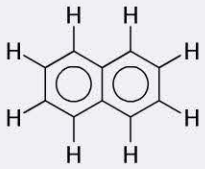
Structure incorrecte	Structure correcte	Explication
a) 		Le nombre d'électrons de valence est incorrect : e^- de valence = 1 × 5 e^-(N) + 1 × 1 e^-(H) + 1 × 4 e^-(C) = 10 e^- Or, dans la structure proposée, nous comptons six paires d'électrons, soit 12 e^-.
b) 		Le nombre d'électrons de valence est incorrect : e^- de valence = 1 × 5 e^-(N) + 1 × 1 e^-(H) + 1 × 4 e^-(C) = 10 e^- Or, dans la structure proposée, nous comptons six paires d'électrons, soit 12 e^-.
c) 		L'atome de carbone a quatre électrons de valence. Le nombre total d'électrons de valence est donc incorrect. De plus, aucun atome n'obéit à la règle de l'octet.
d) 		Dans la structure proposée, l'atome d'oxygène n'obéit pas à la règle de l'octet, et les charges formelles des atomes d'oxygène et de carbone ne sont pas nulles.
e) 		L'atome de fluor dépasse l'octet. Or, il fait partie de la 2e période et ne peut étendre son octet. Les charges formelles des atomes d'oxygène et de fluor ne sont pas nulles.

Copyright © 2015 Dunod.

4. Voici deux formes limites de l'hybride de résonance du naphtalène ($C_{10}H_8$) :



Hybride de résonance :



Le cercle au centre d'un cycle symbolise la délocalisation des électrons sur les six atomes de carbone.

5. L'électronégativité est une notion introduite par L. Pauling pour décrire l'aptitude dont dispose un atome pour s'attirer les électrons de la liaison covalente dans laquelle il est impliqué. L'affinité électronique est l'énergie qu'il faut fournir à un atome gazeux pour qu'il puisse prendre un électron et se transformer en anion gazeux.
$A(g) + 1\ e^- \rightarrow A^-(g)$

6. La deuxième analogie paraît plus correcte puisque le dragon et la licorne correspondent à des animaux fictifs, c'est-à-dire qui n'existent pas, contrairement à l'âne et au cheval. Ceci correspond parfaitement à la notion de formes limites en chimie. On ne trouvera jamais la molécule sous une de ses formes extrêmes, mais bien toujours sous la forme de son hybride de résonance.

7. L'électronégativité croît de gauche à droite au sein d'une période et de bas en haut au sein d'une famille
→ ordre croissant probable de leur électronégativité :

a) tous ces éléments sont dans la 5e période ; leur nombre atomique Z est respectivement 53, 37 et 51, d'où la séquence d'électronégativité : Rb < Sb < I

b) Z(Cl) = 17 ; Z(P) = 15 ; Z(Sb) = 51
P et Sb sont dans la même famille.
P et Cl sont dans la même période.

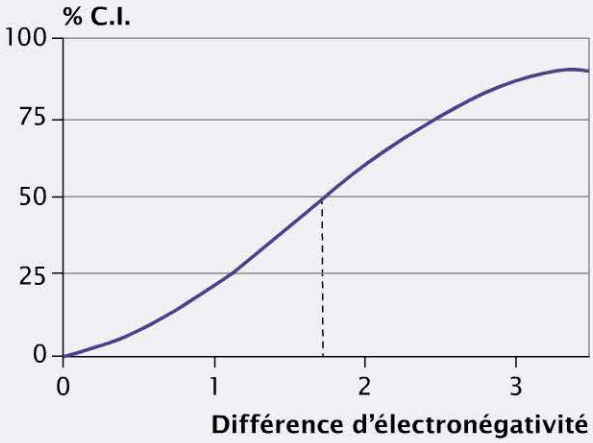
→ Sb < P < Cl

c) Tous ces éléments sont dans la même famille, avec Z(Cs) = 55, Z(Li) = 3 et Z(Na) = 11, d'où la séquence : Cs < Na < Li

d) Comme Ga est le plus bas dans le tableau périodique (Z = 31) et à gauche de C et de O, il aura l'électronégativité la plus basse. C et O sont dans la même période, et Z(C) = 6 et Z(O) = 8
→ Ga < C < O

e) Tous ces éléments sont dans la 2e période ; leur nombre atomique Z est respectivement 5, 9 et 7, d'où la séquence d'électronégativité : B < N < F

8. Si on porte en graphique le pourcentage de caractère ionique en fonction de la différence d'électronégativité entre deux atomes, on obtient une courbe sigmoïde dont on peut tirer les informations suivantes :



- seront considérées comme covalentes normales pures, les liaisons qui présentent moins de 20 % de caractère ionique et affichent dès lors une différence d'électronégativité ($\Delta\chi$) inférieure à 0,3.
- entre 20 et 50 %, soit $0,3 \leq \Delta\chi \leq 1,7$, les liaisons afficheront un caractère polarisé de plus en plus marqué.
- au-delà de 50 % de caractère ionique, soit une différence d'électronégativité supérieure à 1,7, les liaisons seront considérées comme essentiellement ioniques.

9. Données : μ = 9,001 Debyes = $2,997.10^{-29}$ C · m *(conversion grâce* à la Table 1 des *Tables de constantes)*

r = 236,1 pm = $236,1 \cdot 10^{-12}$ m

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

D'après la relation donnée dans l'énoncé :
$\mu = Q \times r$

$$Q = \frac{\mu}{r} = \frac{2{,}997 \cdot 10^{-29}\ \text{C} \cdot \text{m}}{236{,}1 \cdot 10^{-12}\ \text{m}}$$
$$= 1{,}269 \cdot 10^{-19}\ \text{C}$$

Pour NaCl :

$$\%\ \text{de caractère ionique} = \frac{Q}{\text{charge totale d'un électron}}$$

$$\%\ \text{C.I.} = \frac{1{,}269 \cdot 10^{-19}\ \text{C}}{1{,}60 \cdot 10^{-19}\ \text{C}} = 0{,}793 \quad \text{soit } 79{,}3\ \%$$

10. D'après la relation :

Q = % de C.I. × charge totale d'un électron
$= 0{,}185 \times 1{,}60 \cdot 10^{-19}\ \text{C} = 2{,}96 \cdot 10^{-20}\ \text{C}$

Le moment dipolaire du HCl gazeux vaut donc :
$\mu = Q \times r = 2{,}96 \cdot 10^{-20}\ \text{C} \times 127{,}5 \cdot 10^{-12}\ \text{m}$
$= 3{,}78 \cdot 10^{-30}\ \text{C} \cdot \text{m} = 1{,}13$ Debye

Conversion grâce à la Table 1 des Tables de constantes.

11. Les atomes S et Se font partie de la même famille (VIa).

Néanmoins, l'atome Se est plus gros que l'atome S. Par conséquent, le recouvrement des orbitales atomiques pour réaliser la liaison est moins efficace et la liaison Se—Se est donc plus fragile que la liaison S—S.

12. Entre Na et O, $\Delta\chi = 3{,}5 - 0{,}9 = 2{,}6$. Cette liaison est donc à caractère ionique ; en solution aqueuse, NaOH(*s*) se dissocie entièrement en $Na^+(aq)$ et $OH^-(aq)$.

$\Delta\chi$ entre C et O = 3,5 – 2,6 = 0,9. La liaison C—O dans CH_3OH est covalente polarisée et ne se dissocie pas en solution aqueuse.

La solution qui conduit le mieux l'électricité sera, par conséquent, la solution aqueuse de NaOH qui sera constituée d'ions de charges opposées.

13.

Conseil méthodologique

Afin de n'oublier aucun électron de valence, suivez toujours ces différentes étapes.

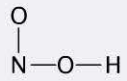
Nitrite d'hydrogène : HNO_2

– Pour commencer, on calcule le nombre d'électrons de valence :

$1 \times 1\ e^-\ (H) + 1 \times 5\ e^-\ (N) + 2 \times 6\ e^-\ (O) = 18\ e^-$

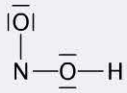
– On choisit habituellement, comme atome central, l'atome qui, hormis l'hydrogène, possède la plus petite électronégativité, soit l'atome d'azote.
Dans les oxacides, les atomes d'hydrogène sont fixés sur des atomes d'oxygène (sauf pour H_3PO_3).

On soustrait 2 e^- par liaison envisagée, soit 6 e^- :

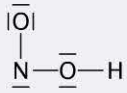


Il reste ainsi (18 – 6 =) 12 e^- à placer.

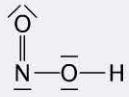
Les électrons restants sont distribués en paires libres sur les atomes périphériques de manière à respecter la règle de l'octet, à l'exception de l'atome d'hydrogène qui ne peut porter plus de 2 e^- au total.



– S'il reste des paires libres, celles-ci se placent sur l'atome central.



L'atome d'azote n'obéit pas à la règle de l'octet. Dans ce cas, on peut déplacer un doublet libre de l'atome d'oxygène et former une double liaison.



Charges formelles	N	CF = 5 e^- – 5 e^- = 0
	O (double liaison)	CF = 6 e^- – 6 e^- = 0
	O (simple liaison)	CF = 6 e^- – 6 e^- = 0
	H	CF = 1 e^- – 1 e^- = 0

Copyright © 2015 Dunod.

Chlorure de nitrosyle : NOCl

– Pour commencer, on calcule le nombre d'électrons de valence :
1 × 5 e^- (N) + 1 × 6 e^- (O) + 1 × 7 e^- (Cl) = 18 e^-

– On choisit comme atome central l'atome qui possède la plus petite électronégativité.

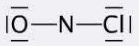
O N Cl

– On soustrait 2 e^- par liaison envisagée, soit 4 e^- :

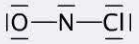
O—N—Cl

Il reste ainsi (18 – 4 =) 14 e^- à placer.

– Les électrons restants sont distribués en paires libres sur les atomes périphériques de manière à respecter la règle de l'octet.



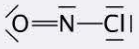
– La paire d'électrons restante est placée sur l'atome central.



– L'atome d'azote n'obéit pas à la règle de l'octet. Dans ce cas, on peut déplacer un doublet libre d'un atome périphérique et former une double liaison. À ce stade, un problème se pose : faut-il déplacer une paire de l'atome d'oxygène ou une paire de l'atome de chlore ?

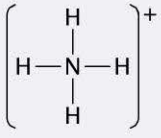
Le calcul des charges formelles va aider à répondre à cette question. Dans la structure ci-dessus :
O : CF = 6 e^- – 7 e^- = –1
Cl : CF = 7 e^- – 7 e^- = 0

Déplacer un doublet d'électrons de l'atome d'oxygène et former une double liaison avec l'atome d'azote annule les charges formelles de tous les atomes :



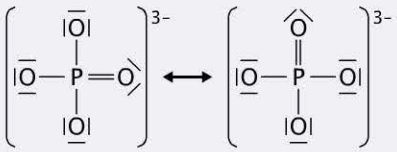
Charges formelles	N	CF = 5 e^- – 5 e^- = 0
	O	CF = 6 e^- – 6 e^- = 0
	Cl	CF = 7 e^- – 7 e^- = 0

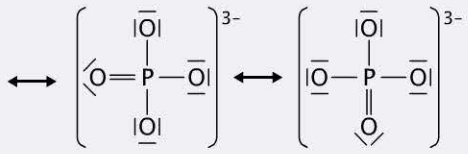
Ion ammonium : NH_4^+



Charges formelles	N	CF = 5 e^- – 4 e^- = +1
	H	CF = 1 e^- – 1 e^- = 0

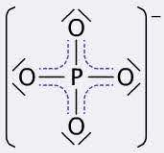
Ion phosphate : PO_4^{3-}



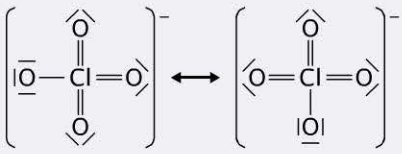


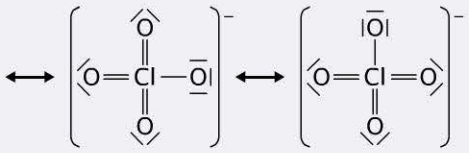
Charges formelles	P	CF = 5 e^- – 5 e^- = 0
	O (double liaison)	CF = 6 e^- – 6 e^- = 0
	O (simple liaison)	CF = 6 e^- – 7 e^- = –1

Hybride de résonance :



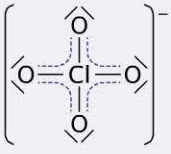
Ion perchlorate : ClO_4^-





Charges formelles	Cl	CF = 7 e^- – 7 e^- = 0
	O (double liaison)	CF = 6 e^- – 6 e^- = 0
	O (simple liaison)	CF = 6 e^- – 7 e^- = –1

Hybride de résonance :



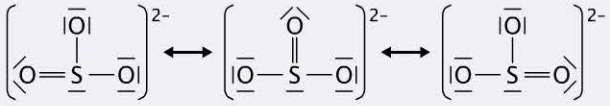
Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Trioxygène : O_3

Charges formelles	O (double liaison)	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	O(central)	CF = 6 e⁻ – 5 e⁻ = +1
	O(simple liaison)	CF = 6 e⁻ – 7 e⁻ = –1

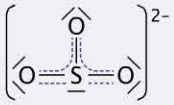
Hybride de résonance :

Ion sulfite : SO_3^{2-}



Charges formelles	S	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	O (double liaison)	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	O (simple liaison)	CF = 6 e⁻ – 7 e⁻ = –1

Hybride de résonance :



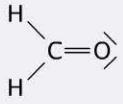
Hexachlorure de soufre : SCl_6

Charges formelles	S	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	Cl	CF = 7 e⁻ – 7 e⁻ = 0

Méthanal : H_2CO

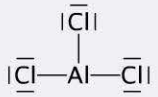
Conseil méthodologique

H_2CO n'est pas un oxacide : les deux atomes d'hydrogène se fixent sur l'atome central (C).



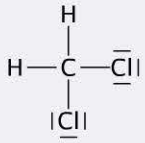
Charges formelles	C	CF = 4 e⁻ – 4 e⁻ = 0
	O	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	H	CF = 1 e⁻ – 1 e⁻ = 0

Trichlorure d'aluminium : $AlCl_3$



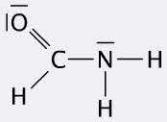
Charges formelles	Al	CF = 3 e⁻ – 3 e⁻ = 0
	Cl	CF = 7 e⁻ – 7 e⁻ = 0

Dichlorométhane : CH_2Cl_2



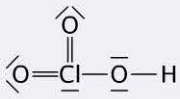
Charges formelles	C	CF = 4 e⁻ – 4 e⁻ = 0
	Cl	CF = 7 e⁻ – 7 e⁻ = 0
	H	CF = 1 e⁻ – 1 e⁻ = 0

Formamide : $HCONH_2$



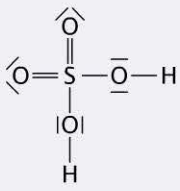
Charges formelles	C	CF = 4 e⁻ – 4 e⁻ = 0
	O	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	N	CF = 5 e⁻ – 5 e⁻ = 0
	H	CF = 1 e⁻ – 1 e⁻ = 0

Chlorate d'hydrogène : $HClO_3$



Charges formelles	Cl	CF = 7 e⁻ – 7 e⁻ = 0
	O (double liaison)	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	O (simple liaison)	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	H	CF = 1 e⁻ – 1 e⁻ = 0

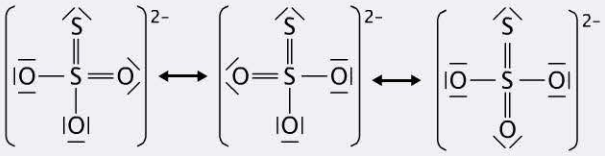
Sulfate d'hydrogène : H_2SO_4



Copyright © 2015 Dunod.

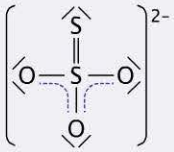
Charges formelles	S	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	O (double liaison)	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	O (simple liaison)	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	H	CF = 1 e⁻ – 1 e⁻ = 0

Ion thiosulfate : $S_2O_3^{2-}$



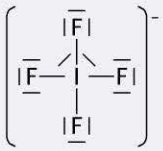
Charges formelles	S	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	O (double liaison)	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	O (simple liaison)	CF = 6 e⁻ – 7 e⁻ = –1

Hybride de résonance :



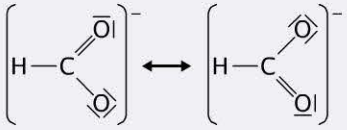
Ion trifluoroiodato : IF_4^-

(Cette nomenclature un peu particulière est celle d'un ion complexe).



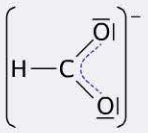
Charges formelles	I	CF = 7 e⁻ – 8 e⁻ = –1
	F	CF = 7 e⁻ – 7 e⁻ = 0

Ion méthanoate : $HCOO^-$



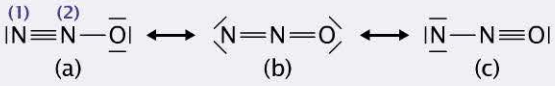
Charges formelles	C	CF = 4 e⁻ – 4 e⁻ = 0
	O (double liaison)	CF = 6 e⁻ – 6 e⁻ = 0
	O (simple liaison)	CF = 6 e⁻ – 7 e⁻ = –1

Hybride de résonance :



14. Monoxyde de diazote : N_2O

Cette molécule peut être représentée par trois formes limites de l'hybride de résonance :



Forme (a) :

Atomes	N(1)	N(2)	O
NEV at. libre	5	5	6
NEV at. lié	5	4	7
CF	0	+1	–1

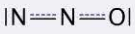
Forme (b) :

Atomes	N(1)	N(2)	O
NEV at. libre	5	5	6
NEV at. lié	6	4	6
CF	–1	+1	0

Forme (c) :

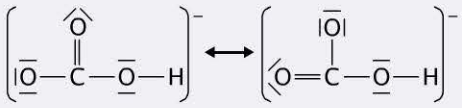
Atomes	N(1)	N(2)	O
NEV at. libre	5	5	6
NEV at. lié	7	4	5
CF	–2	+1	+1

Hybride de résonance :

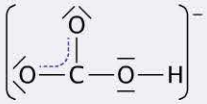


15. Ion hydrogénocarbonate (ou bicarbonate) : HCO_3^-

Formes limites de l'hybride de résonance :



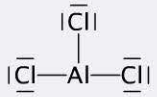
Hybride de résonance :



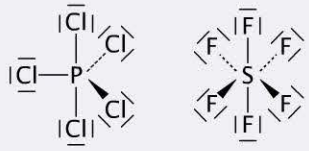
16. Voici trois exemples de composés qui n'obéissent pas à la règle de l'octet.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

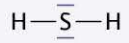
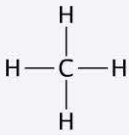
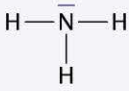
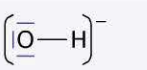
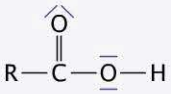
– pas d'octet pour l'atome d'aluminium dans $AlCl_3$:



– Dans PCl_5 et SF_6, les atomes de phosphore et de soufre sont entourés de plus de huit électrons (accroissement de la coque valencielle) comme ce peut être le cas pour certains éléments à partir de la 3e période (WWW) :

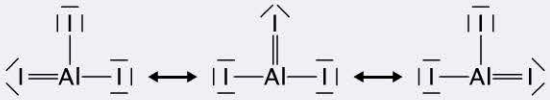


17.

Formule	Structure de Lewis	Nombre de paires non-liantes
HCl		3
H_2S		2
CH_4		0
NH_3		1
ICl_2^-		9
OH^-		3
Cl^-		4
RCOOH		4

18. La molécule d'AlI_3 présente un octet incomplet au niveau de l'aluminium.

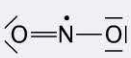
Voici trois structures de résonance qui permettraient, à la fois, à l'aluminium et à l'iode d'obéir à l'octet :



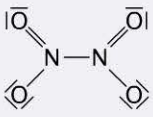
Charges formelles	Al	CF = 3 e⁻ – 4 e⁻ = –1
	I(double liaison)	CF = 7 e⁻ – 6 e⁻ = +1
	I(simple liaison)	CF = 7 e⁻ – 7 e⁻ = 0

19. CO_2 et SO_2 ne présentent pas d'électron non apparié dans leur structure de Lewis :

Par contre, NO_2 présente un électron célibataire :



Afin d'apparier cet électron, NO_2 dimérise en N_2O_4 :



Copyright © 2015 Dunod.

20.

Composés	Famille	Exemples
XF_2	IIa (2) IIb (12)	CaF_2 ZnF_2
X_3PO_4	Ia (1) Ib (11)	Na_3PO_4 Ag_3PO_4
$X_2(SO_4)_3$	IIIa (13) IIIb (3) VIb (6) VIII (7) etc.	$Al_2(SO_4)_3$ $Sc_2(SO_4)_3$ $Cr_2(SO_4)_3$ $Mn_2(SO_4)_3$
X_2O_3	IIIa (13) Va (15) IIIb (3) …	Al_2O_3 N_2O_3
Na_2X	VIa	Na_2S
XPO_4	IIIa (13) IIIb (3) …	$AlPO_4$ $ScPO_4$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Copyright © 2015 Dunod.

Schéma de synthèse : La molécule

Fiche 1 : Liaisons chimiques

Forces d'attraction – forces de répulsion

Fiche 4 : Électronégativité de Pauling

$\Delta\chi$ versus % de caractère ionique

Fiche 8 : Longueurs et énergies de liaison

Fiche 2 : Méthode de Lewis

- Règle de l'octet
- Liaisons ioniques
- Liaisons covalentes

Fiche 3 : Concept de charges formelles

CF = NEV atome libre − NEV atome lié

Fiche 5 : Construction des édifices polyatomiques

$H_2O - HClO_3 - COCl_2 - NO_3^-$

Fiche 7 : Exceptions à la règle de l'octet

- Nombre impair d'électrons
- Déficit en électrons
- Extension de la coque valencielle

Fiche 6 : Hybride de résonance

Plus petite quantité de matière qui se conserve au cours d'un changement d'état

La géométrie moléculaire

4

- Molécule
- liaison covalente pure
- liaison covalente polarisée
- dipôle
- moment dipolaire
- structure de Lewis
- orbitales hybrides
- hybridation *sp*
- sp^2
- sp^3
- sp^3d
- sp^3d^2
- recouvrement axial
- recouvrement latéral
- liaison σ
- liaison π
- angles de liaison
- théorie du lien de valence
- géométrie de répulsion
- structure réelle ou géométrie moléculaire

Dans ce chapitre, nous abordons la représentation tridimensionnelle (représentation 3D) des molécules. Cet aspect n'est pas envisagé par la théorie de Lewis mais correspond néanmoins à une réalité physique aux enjeux importants.

La géométrie moléculaire s'attache à la forme spatiale des molécules observée lorsque le nombre d'atomes dépasse deux. C'est la géométrie d'une molécule (forme de la molécule) qui conditionne son comportement vis-à-vis des molécules voisines, qu'elles soient de même nature ou non. La géométrie va permettre de comprendre l'existence des différents états de la matière, qui seront décrits dans le chapitre 5.

Copyright © 2015 Dunod.

Fiche 1

Les molécules diatomiques

Lorsque la molécule ne contient que deux atomes, la géométrie ne peut être que linéaire. Néanmoins, la différence d'électronégativité qui existe entre les deux atomes peut conférer à la molécule une certaine polarité.

– Dans le cas de la molécule de H_2, comme les deux atomes possèdent la même électronégativité, la densité électronique entre les deux atomes est répartie de façon symétrique. La liaison est définie comme une liaison **covalente normale pure** et non polarisée (voir chapitre 3, fiche 4). On dit que la molécule est **non polaire** ou **apolaire**.

– Dans la molécule de HCl, comme l'atome de chlore est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, il attire plus fortement les électrons de la liaison. La liaison est alors **covalente normale polarisée** et la molécule est **polaire**. Dans une molécule polaire, les atomes sont porteurs de fractions de charges ou charges partielles (δ^+ et δ^-) situées respectivement sur les deux atomes de la liaison : δ^+ sur l'atome le moins électronégatif et δ^- sur l'atome le plus électronégatif. Cette séparation de charges partielles génère un dipôle, auquel est associée une grandeur appelée moment dipolaire (μ) qu'on peut, par ailleurs, déterminer expérimentalement.

Le **dipôle** se représente par un vecteur dirigé dans le sens de l'attraction des électrons et est caractérisé par un moment dipolaire.

Attention : le moment dipolaire a une direction différente en chimie et en physique. Dans HCl, le sens du vecteur va de l'atome d'hydrogène vers l'atome de chlore (du δ^+ vers le δ^-), tandis qu'en physique, le vecteur se dirige du δ^- vers le δ^+.

Le **moment dipolaire** (μ) d'une molécule est égal au produit de l'intensité de la charge (δ) et de la distance (r) qui sépare les centres respectifs des charges positive et négative.

$$\mu = |\delta| \times r$$

L'unité du moment dipolaire est le Coulomb × mètre (C · m). On l'exprime également en Debye (D).

$$1\ \text{D} = 3{,}33 \cdot 10^{-30}\ \text{C} \cdot \text{m}$$

Une molécule polaire est susceptible de s'orienter dans un champ électrique.

Fiche 2

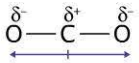
Les molécules polyatomiques

Lorsque la molécule est polyatomique, sa polarité éventuelle résulte de la combinaison vectorielle de tous les dipôles associés à chacune des liaisons de la molécule. Ainsi, si la géométrie permet de placer les atomes externes de façon à entraîner, en les sommant, l'annulation de tous les dipôles de liaison, la molécule sera non polaire. Au contraire, si la géométrie ne permet pas aux dipôles de s'annuler, la molécule sera polaire.

Copyright © 2015 Dunod.

Pour déterminer la polarité d'une molécule, on peut évidemment mesurer expérimentalement la valeur de son moment dipolaire (μ_{exp}).

Exemple n° 1 : Le moment dipolaire mesuré pour la molécule de CO_2 est égal à 0. Or, la différence d'électronégativité calculée pour les deux liaisons C—O est égale à 0,9 et les deux liaisons sont polarisées :

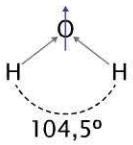


$\chi_C = 2,6$
$\chi_O = 3,5$
$\Delta\chi = 0,9$
$\mu_{exp} = 0$

La molécule doit être linéaire. C'est en effet la seule façon d'annuler les deux vecteurs et d'obtenir un moment dipolaire résultant (μ_{exp}) nul.

Exemple n° 2 : Pour la molécule de H_2O, le moment dipolaire mesuré est égal à $6,146 \cdot 10^{-30}$ C · m.

Les deux liaisons O—H sont polarisées :



$\chi_O = 3,5$
$\chi_H = 2,2$
$\Delta\chi = 1,3$
$\mu_{exp} = 6,146 \cdot 10^{-30}$ C·m

En plaçant les deux liaisons O—H à 104,5° l'une de l'autre, le vecteur résultant (flèche bleue) est égal à la valeur du moment dipolaire trouvée expérimentalement.

Si on ne dispose pas de la valeur expérimentale du moment dipolaire d'une molécule, on peut néanmoins prédire sa géométrie en prenant en compte la disposition spatiale des orbitales que l'atome central met en jeu pour former les liaisons dans lesquelles se trouvent les électrons de valence non-liants.

Méthode

Il faut procéder en plusieurs étapes :

1) Établir la structure de Lewis de la molécule (voir chapitre 3, fiche 5).

2) Prédire la géométrie (ou figure) de répulsion des orbitales que l'atome central doit présenter pour placer toutes les paires d'électrons qui l'entourent, en comptabilisant les doublets liants impliqués dans les liaisons simples et les doublets libres ou non-liants.

Pour ce faire, on peut être amené à hybrider l'atome, c'est-à-dire à réorganiser ses orbitales.

Attention, dans une double ou triple liaison, seul un doublet d'électrons est considéré comme liant.

3) Vérifier l'existence éventuelle de dipôles pour chacune des liaisons envisagées, en comparant l'électronégativité des atomes concernés.

4) Déterminer, d'après la disposition spatiale des liaisons, si les vecteurs dipolaires se combinent (s'additionnent) pour créer un moment dipolaire résultant positif ou si, au contraire, ils s'annulent.

Fiche 3

L'hybridation

La structure électronique d'un atome ne suffit pas à expliquer la formation de molécules. Ainsi, l'atome de C présente, dans le CH_4, quatre liaisons équivalentes qui ne peuvent

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

s'expliquer à partir de sa configuration électronique : $2s^2\ 2p^2$. On a donc recours à la **théorie de l'hybridation** qui propose un réarrangement des orbitales atomiques de l'atome central et une disposition spatiale de celles-ci, compatible avec les angles de liaisons mesurés expérimentalement.

On envisagera cinq types d'hybridation :

– sp
– sp^2
– sp^3
– sp^3d
– sp^3d^2

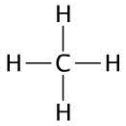
Il existe des hybridations plus complexes qui ne seront pas considérées dans cet ouvrage.

Fiche 4

L'hybridation sp^3

Envisageons la molécule de CH_4.

1) On établit la structure de Lewis.

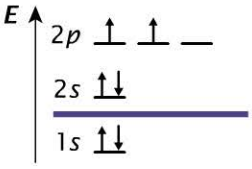


2) On remarque qu'il y a autour de l'atome central (C) quatre doublets liants (quatre liaisons simples).

L'atome de carbone doit donc prévoir de s'entourer de quatre orbitales équivalentes en énergie afin de pouvoir placer ces quatre paires d'électrons.

3) Pour concevoir ces quatre **orbitales atomiques**, on commence par établir la configuration électronique de l'atome de carbone ainsi que son diagramme orbital.

$$C : 6\ e^- : 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$$

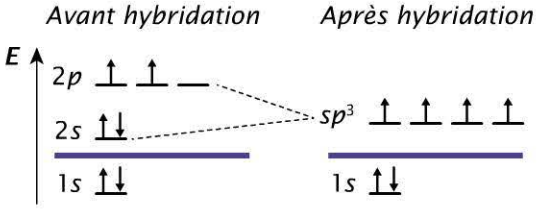


Comme les quatre orbitales de la coque valencielle ne sont pas équivalentes en énergie ($2s \neq 2p$), l'atome procède à un réarrangement de ces orbitales pour former la molécule. Ce processus porte le nom d'**hybridation**.

La ligne horizontale bleue sépare le cœur de l'atome de sa coque valencielle.

Pour pouvoir former la molécule de CH_4, l'atome de carbone crée, en fusionnant l'orbitale $2s$ et les trois orbitales $2p$, **quatre** nouvelles orbitales, appelées **orbitales hybrides sp^3**. Ces orbitales atomiques possèdent le même niveau d'énergie (intermédiaire entre $2s$ et $2p$) et les quatre électrons valenciels s'y répartissent en respectant les règles de Hund et de Pauli (voir chapitre 2, fiche 10). Ces quatre orbitales atomiques hybrides adoptent une disposition spatiale tétraédrique, de manière à minimiser les répulsions électrostatiques entre les paires d'électrons.

Copyright © 2015 Dunod.

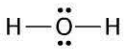


En répartissant les quatre électrons valenciels de l'atome de carbone dans les quatre nouvelles orbitales atomiques hybrides sp^3, on obtient quatre orbitales sp^3 qui contiennent chacune un électron célibataire.

Les quatre orbitales atomiques hybrides sp^3 se dirigent vers les sommets d'un tétraèdre. Les angles théoriques idéaux sont de 109,4°.

Envisageons la molécule d'H_2O.

1) On établit la structure de Lewis.

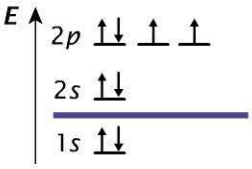


2) On remarque qu'il y a autour de l'atome central (O) :
– deux doublets liants (deux liaisons simples) ;
– deux doublets non-liants.

L'atome d'oxygène doit donc prévoir de s'entourer de quatre orbitales équivalentes en énergie afin de pouvoir placer ces quatre paires d'électrons.

3) Pour concevoir ces quatre **orbitales atomiques**, on commence par établir la configuration électronique de l'atome d'oxygène ainsi que son diagramme orbital.

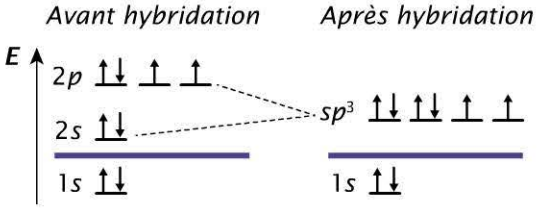
$$O : 8\ e^- : 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$$



Comme les quatre orbitales de la coque valencielle ne sont pas équivalentes en énergie ($2s \neq 2p$), l'atome procède à un réarrangement de ces orbitales pour former la molécule (hybridation de l'atome).

Les électrons sont représentés par des flèches dirigées vers le haut ou vers le bas, symbolisant le spin de l'électron. Le sens est aléatoire. Cependant, lorsqu'ils sont deux dans une orbitale, les électrons doivent être appariés, c'est-à-dire de spin opposé (↑↓).

Pour pouvoir former la molécule d'H_2O, l'atome d'oxygène crée, en fusionnant l'orbitale $2s$ et les trois orbitales $2p$, **quatre** nouvelles orbitales, appelées **orbitales hybrides sp^3**. Ces orbitales atomiques possèdent le même niveau d'énergie (intermédiaire entre $2s$ et $2p$) et les six électrons valenciels s'y répartissent en respectant les règles de Hund et de Pauli (voir chapitre 2, fiche 10). Ces quatre orbitales atomiques hybrides adoptent une disposition spatiale tétraédrique, de manière à minimiser les répulsions électrostatiques entre les paires d'électrons.



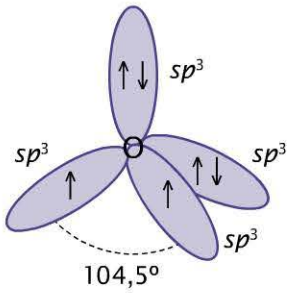
Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

En répartissant les six électrons valenciels de l'atome d'oxygène dans les quatre nouvelles orbitales atomiques hybrides sp^3, on obtient :

– deux orbitales sp^3 qui contiennent chacune un électron célibataire ;

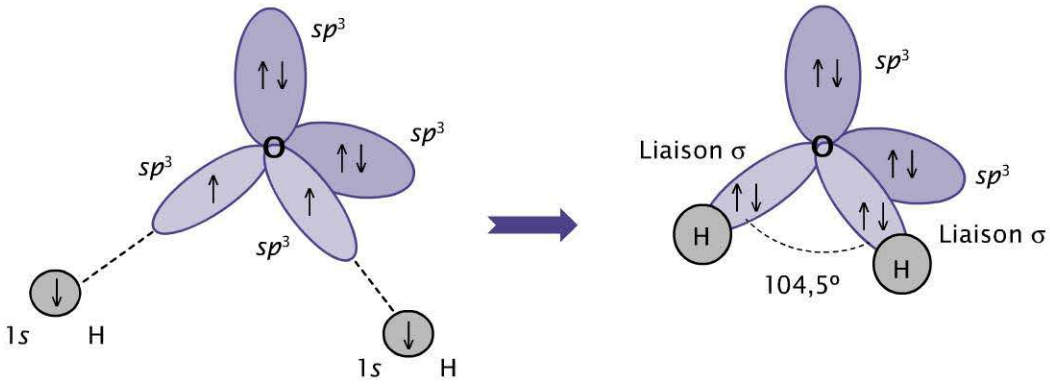
– deux orbitales sp^3 qui contiennent chacune un doublet d'électrons libres.

Les quatre orbitales atomiques hybrides sp^3 se dirigent vers les sommets d'un tétraèdre. Les angles théoriques idéaux de 109,4° de cette structure géométrique (comme ceux observés dans la molécule de CH_4) ne sont cependant pas respectés dans le cas de l'eau. La différence provient du fait que les orbitales hybrides contenant des paires d'électrons non-liantes exercent des répulsions plus fortes que les orbitales hybrides contenant des électrons célibataires. En conséquence, l'angle entre les deux orbitales hybrides possédant un seul électron se referme et adopte la valeur de 104,5°.



Pour former la molécule d'eau, les deux orbitales atomiques hybrides sp^3 qui contiennent chacune un électron se rapprochent de l'orbitale atomique 1*s* de deux atomes d'hydrogène. Lors du rapprochement, en glissant le long d'un axe passant par les deux noyaux, les orbitales sp^3 de l'atome d'O et 1*s* de l'atome d'H commencent à se chevaucher et fusionnent. Les noyaux se placent à une distance correspondant à la formation d'une liaison covalente.

Cette fusion porte le nom de **recouvrement électronique**. Ce recouvrement, défini comme **AXIAL** (car selon l'axe de la liaison), permet de former une **liaison simple** ou **liaison σ** qui constitue une région de densité électronique élevée contenant deux électrons de spins opposés (règle de Pauli). Elle contribue à maintenir, au voisinage l'un de l'autre, les deux noyaux chargés positivement. Cette description des liaisons correspond à la théorie du lien de valence.



L'hybridation sp^3 est une hybridation courante qu'on rencontre aussi, par exemple, dans l'ammoniac (NH_3) et dans tous les alcanes (composés organiques saturés).

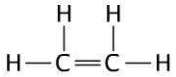
Il existe d'autres types d'hybridation impliquant l'orbitale *s* et les orbitales *p*.

Copyright © 2015 Dunod.

L'hybridation sp^2

Envisageons la molécule d'éthène (C_2H_4).

1) On établit la structure de Lewis.

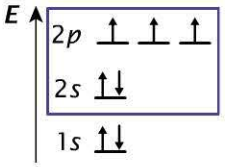


2) Il y a deux atomes centraux identiques (C) et chacun d'eux s'entoure de :
– trois doublets électroniques liants (trois liaisons simples) ;
– un doublet électronique qui constitue la double liaison.

Comme seuls les doublets liants comptent pour prédire la géométrie de la molécule, chaque atome de carbone doit prévoir trois orbitales équivalentes, capables d'accepter les trois paires électroniques liantes.

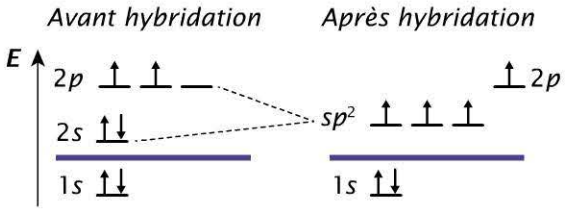
3) Pour constituer ces trois orbitales atomiques, on établit la configuration électronique de l'atome de carbone ainsi que son diagramme orbital.

$$C : 6\ e^- : 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$$



Comme les quatre orbitales de la coque valencielle ne sont pas équivalentes en énergie, l'atome procède à un réarrangement de ces orbitales et s'hybride.

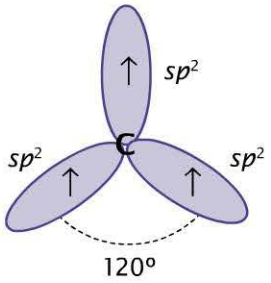
Pour pouvoir former la molécule de C_2H_4, chaque atome de carbone doit créer, en fusionnant l'orbitale $2s$ et deux des trois orbitales $2p$, **trois** nouvelles orbitales, appelées **orbitales atomiques hybrides sp^2**. Ces orbitales ont le même niveau d'énergie (intermédiaire entre $2s$ et $2p$) et les électrons s'y répartissent en respectant les règles de Hund et de Pauli. Elles adoptent une disposition spatiale triangulaire plane, de manière à minimiser les répulsions électrostatiques entre les paires d'électrons. Une des orbitales $2p$ de l'atome de carbone ne participe pas à l'hybridation, elle garde la même énergie et se place perpendiculairement au plan constitué par les trois orbitales hybrides.



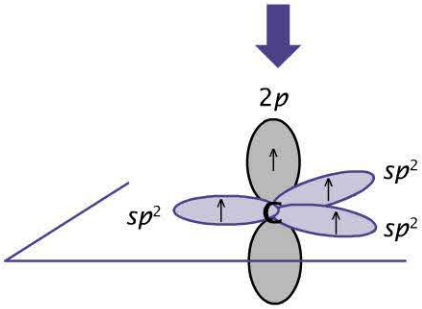
Après hybridation, les quatre électrons valenciels se répartissent : trois dans les nouvelles orbitales hybrides sp^2 et un dans l'orbitale $2p$ restante (non hybridée).
– Les trois orbitales atomiques sp^2 contiennent chacune un électron célibataire.
– L'orbitale $2p$ non hybridée contient, elle aussi, un électron célibataire.

Les trois hybrides sp^2 sont dirigées vers les sommets d'un triangle. Les angles idéaux sont de 120°, l'angle de liaison peut cependant se refermer si une des orbitales contient un doublet électronique libre (WWW).

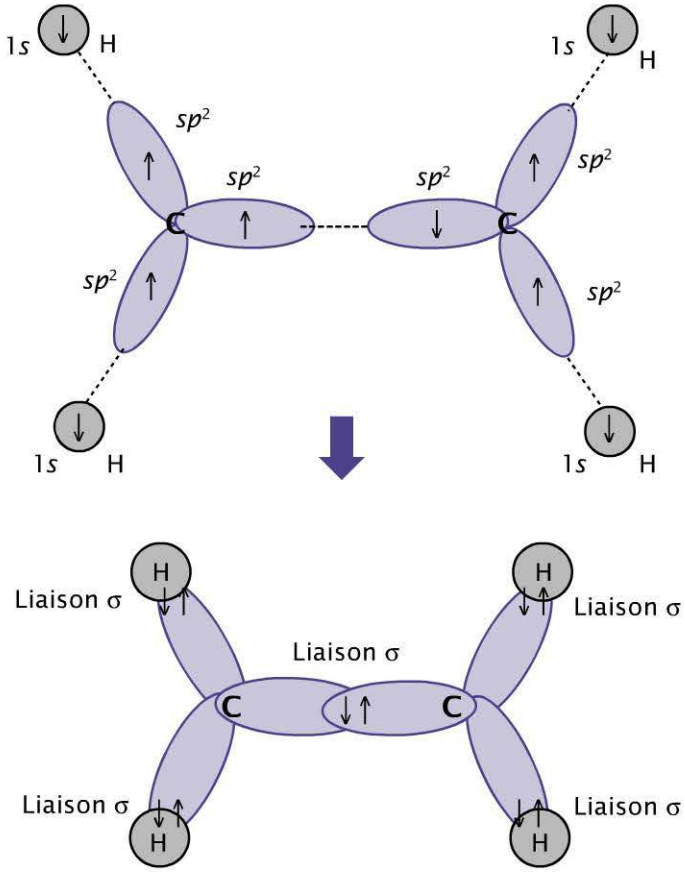
Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



L'orbitale 2*p* non hybridée conserve son niveau d'énergie, elle contient un électron célibataire et est dirigée perpendiculairement aux trois orbitales hybrides.



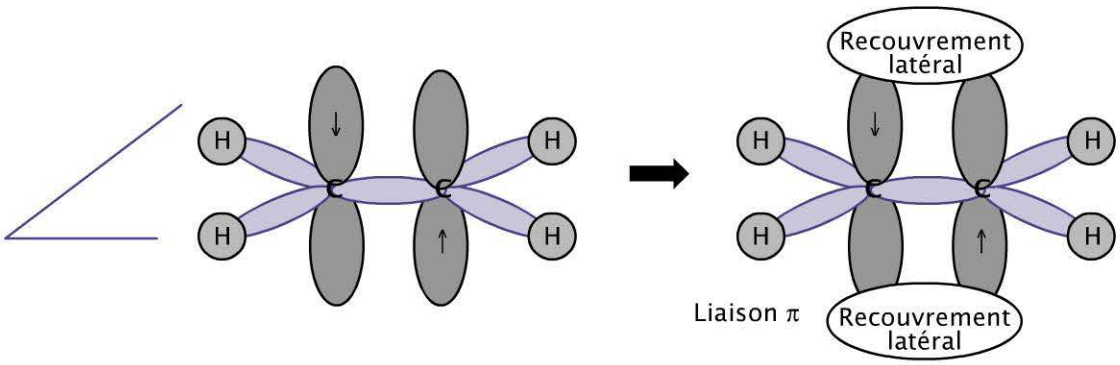
Pour former la molécule de C_2H_4, l'une des trois orbitales atomiques hybrides sp^2 d'un atome de carbone effectue un recouvrement **AXIAL** avec l'une des orbitales hybrides sp^2 de l'autre atome de carbone. Il se forme ainsi une liaison simple σ entre les deux atomes de carbone. Les deux orbitales atomiques sp^2 arestantes de chaque atome de carbone assurent chacune un recouvrement axial avec une orbitale 1*s* d'un atome d'hydrogène, formant ainsi quatre liaisons simples σ.



Sur chaque atome de carbone, il reste une orbitale 2*p* non hybridée. Elles contiennent chacune un électron.

Copyright © 2015 Dunod.

Comme les six atomes sont situés dans un plan, ces deux orbitales 2*p* se positionnent perpendiculairement à ce plan et parallèlement entre elles. Elles assurent un **recouvrement LATÉRAL** qui correspond à la formation d'une **liaison π.** La liaison π se compose de deux lobes situés de part et d'autre du plan contenant les six atomes.



Contrairement aux liaisons simples σ qui permettent une libre rotation entre deux atomes liés, lorsque deux atomes sont liés par une liaison double, la libre rotation est empêchée par la présence des orbitales 2*p* qui, pour garder un recouvrement optimal, doivent rester parfaitement parallèles entre elles. La molécule est donc plane.

Un composé dans lequel se forment une liaison σ et une liaison π entre deux atomes, est un composé qui comporte une double liaison ou **insaturation**. Le composé est qualifié d'« insaturé ». Tous les alcènes sont des composés insaturés qui possèdent une ou plusieurs doubles liaisons.

Fiche 6

L'hybridation *sp*

On peut décrire la liaison triple de manière similaire à la liaison double.

Envisageons la molécule d'éthyne (C_2H_2).

1) On établit la structure de Lewis.

$$H - C \equiv C - H$$

2) Il y a deux atomes centraux identiques (C), chacun d'eux s'entoure de :
– deux doublets électroniques liants (deux liaisons simples)
– deux doublets électroniques qui constituent la triple liaison

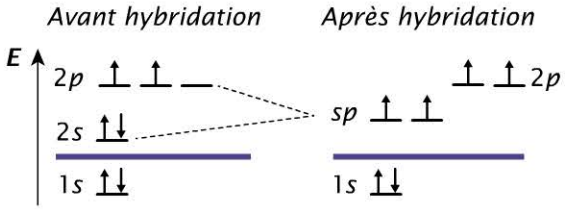
Comme seuls les doublets liants comptent, chaque atome de carbone doit donc prévoir deux orbitales atomiques équivalentes, qui lui permettront de placer les deux paires électroniques liantes.

3) Pour établir la géométrie, on définit la configuration électronique de l'atome de carbone et son diagramme orbital.

$$C : 6\ e^- : 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$$

L'atome de carbone s'hybride.

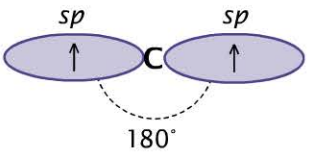
Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



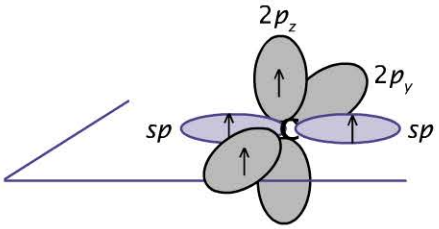
Pour pouvoir former la molécule de C_2H_2, chaque atome de carbone crée, en fusionnant l'orbitale 2*s* et l'une des trois orbitales 2*p* (p_x, p_y, p_z au choix), **deux** nouvelles **orbitales atomiques hybrides *sp*** qui contiennent chacune un électron. Elles sont situées au même niveau d'énergie, intermédiaire entre 2*s* et 2*p*. Deux orbitales 2*p* restantes de l'atome de carbone ne participent donc pas à l'hybridation.

Les quatre électrons valenciels de l'atome de carbone se distribuent dans les nouvelles orbitales atomiques *sp* et dans chacune des orbitales 2*p* non hybridées, à raison de un électron par orbitale.

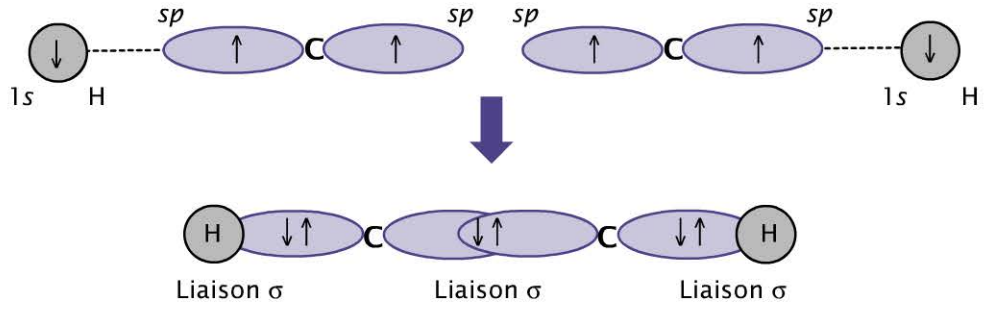
Pour minimiser les répulsions entre paires électroniques, les deux orbitales hybrides *sp* se placent à 180° l'une de l'autre.



Les deux orbitales 2*p* non hybridées conservent leur niveau d'énergie. Elles sont perpendiculaires entre elles et à l'axe des deux orbitales hybrides *sp*. Elles contiennent chacune un électron célibataire.

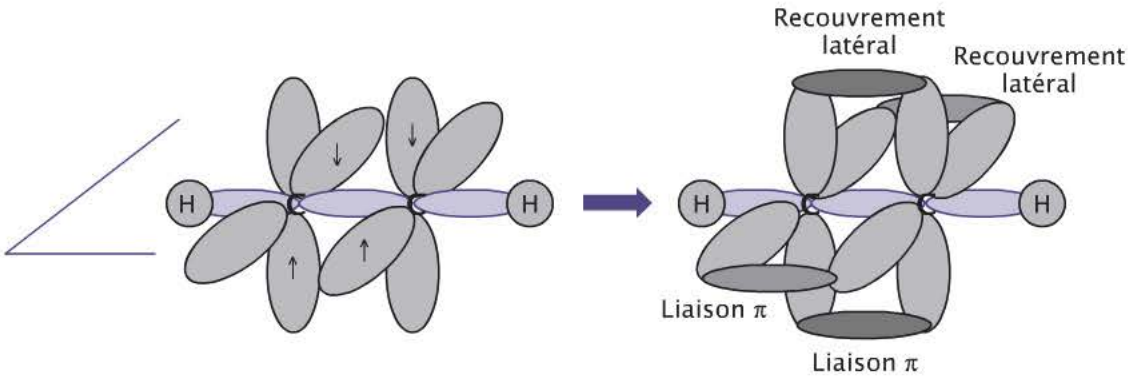


Pour former la molécule de C_2H_2, l'une des orbitales atomiques hybrides *sp* d'un atome de carbone se recouvre avec l'une des orbitales atomiques hybrides *sp* de l'autre atome de carbone. Ces orbitales forment, par recouvrement axial, une liaison simple σ entre les deux atomes. L'orbitale atomique *sp* restante assure, pour chaque atome de carbone, un recouvrement axial avec l'orbitale 1*s* d'un atome d'hydrogène et la formation d'une liaison simple σ. Le spin des électrons dans les orbitales est aléatoire.



Il reste, sur chacun des atomes de carbone, deux orbitales 2*p* non hybridées contenant chacune un électron. Elles sont parallèles entre elles, deux à deux, et forment deux liaisons π par recouvrement latéral.

Copyright © 2015 Dunod.



La liaison covalente triple est constituée d'une liaison σ et de deux liaisons π. La molécule est linéaire.

Une liaison triple est également appelée **insaturation** et le composé est dit « insaturé ». Tous les alcynes sont des composés insaturés qui possèdent une ou plusieurs liaisons triples.

Fiche 7

Les hybridations sp^3d et sp^3d^2

Pour les éléments de la 3e période, il existe des hybridations plus complexes qui s'adaptent à des structures qui ont une couche de valence étendue, c'est-à-dire plus de huit électrons valenciels. On fait appel dans ce cas aux orbitales de type *d*.

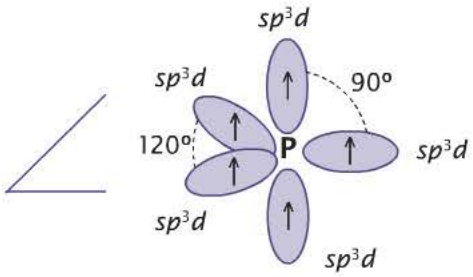
– Si une des cinq orbitales *d* se combine à une orbitale *s* et à trois orbitales *p* de l'atome, il se forme cinq **orbitales atomiques hybrides sp^3d,** dans lesquelles peuvent se placer cinq paires d'électrons.

Ces orbitales sont dirigées dans l'espace vers les sommets d'une bipyramide à base triangulaire (figure de répulsion minimale).

– Si deux des cinq orbitales *d* se combinent à l'orbitale *s* et aux trois orbitales *p*, il se forme six **orbitales atomiques hybrides sp^3d^2**, dans lesquelles peuvent se répartir six paires d'électrons.

Ces orbitales sont dirigées dans l'espace vers les sommets d'un octaèdre.

Exemple n° 1 : Envisageons la molécule de PCl_5.
L'atome central est le phosphore, de configuration électronique : [Ne] $3s^2\ 3p^3\ 3d^0$.
Après hybridation, les cinq électrons de valence sont placés chacun dans une orbitale atomique hybride sp^3d. Les cinq orbitales sp^3d sont équivalentes en énergie.

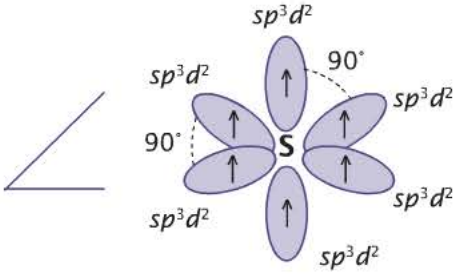


Hybridation sp^3d : trois des cinq orbitales hybrides sp^3d se trouvent dans un plan et les deux autres sont perpendiculaires à ce plan.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Dans le plan, les angles entre les orbitales hybrides sont de 120°. Ils sont de 90° entre les orbitales hybrides du plan et celles qui leur sont perpendiculaires.

Exemple n°2 : Envisageons la molécule de SF_6.
L'atome central est le soufre, de configuration électronique : [Ne] $3s^2\ 3p^4\ 3d^0$.
Après hybridation, les six électrons de valence se placent chacun dans une orbitale atomique hybride sp^3d^2. Les six orbitales sp^3d^2 sont équivalentes en énergie.



Hybridation sp^3d^2 : quatre orbitales hybrides sp^3d^2 se placent dans un plan et les deux autres sont perpendiculaires à ce plan.

Les angles entre les six orbitales hybrides sont tous de 90°.
Il existe d'autres types d'hybridation, citons sp^2d, sp^3d^3…
Nous n'avons dans le cas présent considéré que l'hybridation de l'atome central. Dans les cas où l'atome central est lié à d'autres atomes que l'hydrogène (CF_4, CH_2Cl_2, PCl_5 et SF_6…), il serait nécessaire d'envisager également une hybridation pour les atomes périphériques.
Il est important de bien distinguer les notions de géométrie (ou figure) de répulsion et de géométrie moléculaire.
– La **géométrie** ou **figure de répulsion** décrit la disposition spatiale des électrons de valence autour d'un noyau central. Elle découle des forces de répulsion que les paires électroniques liantes exercent les unes sur les autres.
– La **géométrie moléculaire** décrit la disposition réelle des atomes périphériques liés à l'atome central, suite à une modification des angles de liaison résultant de la présence de doublets électroniques non-liants.

La géométrie moléculaire et la géométrie (ou figure) de répulsion sont identiques si toutes les paires d'électrons sont des paires liantes. Si la structure contient une ou plusieurs paires de doublets non-liants, la répulsion exercée par ces dernières déforme quelque peu la structure moléculaire en réduisant les angles théoriquement prévus entre les liaisons. Dans ce cas, la géométrie moléculaire n'est plus identique à la géométrie de répulsion.

Exemple n° 1 : Dans la molécule de NH_3, l'atome d'azote central s'hybride sp^3. Trois des orbitales atomiques hybrides contiennent chacune un électron célibataire, une des orbitales hybrides contient un doublet non-liant. Dans la molécule, cette paire électronique non-liante exerce une force de répulsion qui oblige les trois atomes d'hydrogène à se rapprocher les uns des autres. Les angles idéaux de 109,4° ne sont plus respectés. Les angles se referment jusqu'à une valeur de 107,0°. La structure ne correspond plus à une géométrie tétraédrique « normale » mais adopte une géométrie pyramidale à base triangulaire (voir QCM n° 20).

Exemple n° 2 : Dans la molécule d'eau, la présence de deux doublets non-liants sur l'atome d'oxygène hybridé sp^3 réduit l'angle entre les deux atomes d'hydrogène, qui passe de 109,4° à 104,5°. La molécule est coudée (voir QCM n° 18).

Copyright © 2015 Dunod.

Fiche 8

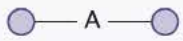
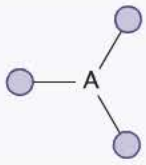
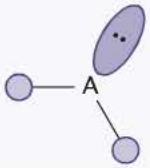
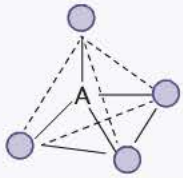
Hybridation et géométrie moléculaire

Les hybridations les plus courantes sont reprises dans le tableau ci-dessous :

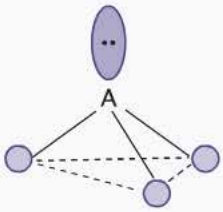
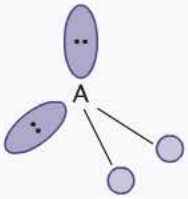
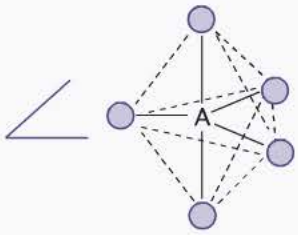
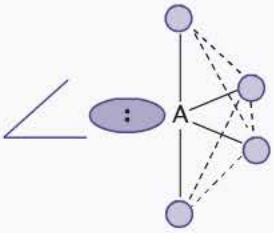
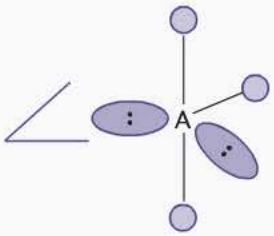
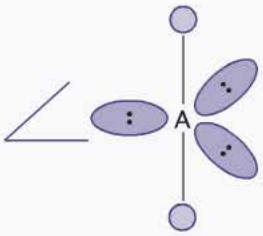
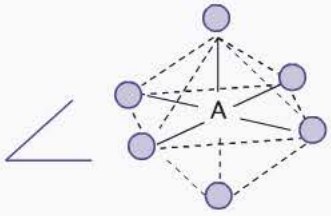
Orbitales hybrides	Géométrie de répulsion	Géométrie moléculaire	Exemples
sp	linéaire		$BeCl_2$
***sp*²**	triangulaire plane si 1 doublet e^- libres	triangulaire plane angulaire	$AlCl_3$ SO_2
***sp*³**	tétraédrique si 1 doublet e^- libres si 2 doublets e^- libres	tétraédrique pyramidale à base triangulaire angulaire	CH_4 NH_3 H_2O
sp*³*d	bipyramidale à base triangulaire si 1 doublet e^- libres si 2 doublets e^- libres si 3 doublets e^- libres	bipyramidale à base triangulaire à bascule en forme de T linéaire	PCl_5 SF_4 ClF_3 XeF_2
***sp*³*d*²**	Octaédrique si 1 doublet e^- libres si 2 doublets e^- libres	octaédrique pyramidale à base carrée plane carrée	SF_6 BrF_5 XeF_4

Fiche 9

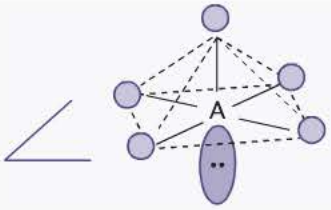
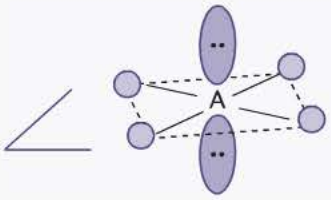
Représentation des géométries moléculaires

	*sp* : Linéaire	Angle : 180°
	*sp*² : Triangulaire plane	Angles : 120°
	*sp*² : Angulaire	Angles : < 120°
	*sp*³ : Tétraédrique	Angles : 109,4°

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

	sp^3 : Pyramidale à base triangulaire	Angles : 107°
	sp^3 : Angulaire	Angles : 104,5°
	sp^3d : Bipyramidale à base triangulaire	Angles : 90° – 120° – 180°
	sp^3d : À bascule	Angles : 90° – 120° – 180°
	sp^3d : En forme de T	Angles : 90°
	sp^3d : Linéaire	Angle : 180°
	sp^3d^2 : Octaédrique	Angles : 90° – 180°

Copyright © 2015 Dunod.

	sp^3d^2 : Pyramidale à base carrée	Angles : 90°
	sp^3d^2 : Plane carrée	Angles : 90°

A : atome central qui a subi l'hybridation.
◯ : atomes externes, aussi appelés ligands.

Rappelons que :

– l'hybridation est un processus théorique basé sur des calculs complexes de mécanique quantique ;

– le choix de l'hybridation à envisager pour un composé doit évidemment concorder avec les observations expérimentales (par exemple, l'existence d'un moment dipolaire) ;

– lorsqu'on ne dispose pas de ces données expérimentales, on doit alors prédire l'hybridation la plus probable.

Il existe une autre approche pour envisager la formation de liaisons qui est fondée, elle aussi, sur la mécanique quantique : il s'agit de la théorie des orbitales moléculaires. D'après cette théorie, toutes les orbitales atomiques des atomes de la molécule sont impliquées et les électrons sont placés dans les orbitales moléculaires construites à partir des orbitales atomiques.

Les orbitales moléculaires, dont la description résulte de la mécanique quantique, décrivent les régions d'une molécule où la probabilité de trouver les électrons est élevée. Cette approche ne sera pas développée dans ce chapitre, elle est cependant utile car elle permet de concilier certaines propriétés physiques avec des caractéristiques structurelles (par exemple la présence d'une double liaison dans la molécule de O_2 et le caractère paramagnétique de cette dernière) (WWW).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Entraînement

QCM

Molécules polaires

1. **Laquelle des molécules suivantes est la mieux représentée par un hybride de résonance ?**

- ❑ a. BF_3
- ❑ b. Cl_2O
- ❑ c. CH_3Cl
- ❑ d. NH_4^+
- ❑ e. ClO_3^-

2. **Quelle molécule n'est pas une exception à la règle de l'octet ?**

- ❑ a. OF_2
- ❑ b. $AlCl_3$
- ❑ c. BeI_2
- ❑ d. ClO_2
- ❑ e. BBr_3

Hybridation et géométrie moléculaire

3. **Parmi les molécules CS_2, F_2, C_2Cl_4, CO, HCN, lesquelles possèdent une triple liaison ?**

- ❑ a. CS_2 et F_2
- ❑ b. F_2 et C_2Cl_4
- ❑ c. C_2Cl_4 et HCN
- ❑ d. CO et CS_2
- ❑ e. HCN et CO

4. **Quel composé ne possède pas de liaison π ?**

- ❑ a. CO_2
- ❑ b. C_2H_4
- ❑ c. CN^-
- ❑ d. C_6H_6
- ❑ e. CCl_4

5. **De combien de paires d'électrons l'atome de soufre doit-il s'entourer dans la molécule de SF_4 ?**

- ❑ a. 4 paires d'électrons
- ❑ b. 5 paires d'électrons
- ❑ c. 6 paires d'électrons
- ❑ d. 8 paires d'électrons
- ❑ e. 10 paires d'électrons

6. **Dans quelle molécule l'atome central est-il hybridé *sp* ?**

- ❑ a. H_2S
- ❑ b. CS_2
- ❑ c. Cl_2O
- ❑ d. NH_3
- ❑ e. SO_2

7. **Quelle est l'hybridation de l'atome d'azote dans l'ion nitrate NO_3^- ?**

- ❑ a. sp
- ❑ b. sp^2
- ❑ c. sp^3
- ❑ d. sp^3d
- ❑ e. sp^3d^2

Copyright © 2015 Dunod.

8. **Lorsque l'atome central présente l'hybridation sp^3d, laquelle des propositions ci-dessous est impossible ?**

- ❑ a. Il peut n'y avoir aucun doublet sur cet atome.
- ❑ b. Il peut y avoir un doublet non-liant sur cet atome.
- ❑ c. Il peut y avoir deux doublets non-liants sur cet atome.
- ❑ d. Il peut y avoir trois doublets non-liants sur cet atome.
- ❑ e. Il peut y avoir quatre doublets non-liants sur cet atome.

9. **Dans la molécule de CO_2, l'hybridation de l'atome de carbone et celle des atomes d'oxygène sont respectivement :**

- ❑ a. C : sp^2, O(1) : sp^2, O(2) : sp^2
- ❑ b. C : sp, O(1) : sp^2, O(2) : sp^2
- ❑ c. C : sp, O(1) : sp, O(2) : sp^2
- ❑ d. C : sp, O(1) : sp, O(2) : sp
- ❑ e. C : sp^2, O(1) : sp, O(2) : sp

10. **À quelle hybridation est associée une structure carrée plane ?**

- ❑ a. sp^3
- ❑ b. sp^2d
- ❑ c. sp^2
- ❑ d. sp^3d
- ❑ e. sp^3d^2

11. **La géométrie de la molécule de PF_3 est :**

- ❑ a. carrée plane
- ❑ b. triangulaire plane
- ❑ c. bipyramidale à base triangulaire
- ❑ d. pyramidale à base triangulaire
- ❑ e. tétraédrique

12. **La géométrie de l'ion sulfate SO_4^{2-} est :**

- ❑ a. pyramidale à base triangulaire
- ❑ b. carrée plane
- ❑ c. triangulaire plane
- ❑ d. tétraédrique
- ❑ e. en forme de T

13. **Laquelle des structures moléculaires suivantes n'est pas plane ?**

- ❑ a. C_6H_6
- ❑ b. SO_3
- ❑ c. CF_4
- ❑ d. XeF_4
- ❑ e. C_2H_4

14. **La géométrie de l'ion carbonate CO_3^{2-} est :**

- ❑ a. carrée plane
- ❑ b. pyramidale à base triangulaire
- ❑ c. tétraédrique
- ❑ d. triangulaire plane
- ❑ e. en forme de T

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

15. **Dans l'ion BF_6^{3-}, on observe les angles de valence suivants :**

- ❑ a. Tous les angles sont de 90°.
- ❑ b. Trois angles, respectivement de 90, 120 et 180°.
- ❑ c. Quatre angles de 90° et 2 angles de 180°.
- ❑ d. Trois angles de 180°.
- ❑ e. Quatre angles de 120° et 1 angle de 180°.

16. **La géométrie de la molécule de XeF_2 est :**

- ❑ a. coudée
- ❑ b. triangulaire plane
- ❑ c. bipyramide à base triangulaire
- ❑ d. en bascule
- ❑ e. linéaire

17. **Parmi les composés suivants, lequel n'a pas une structure tétraédrique ?**

- ❑ a. NF_4^+
- ❑ b. SF_4
- ❑ c. $BeCl_4^{2-}$
- ❑ d. BF_4^-
- ❑ e. $AlCl_4^-$

18. **Dans laquelle des molécules triatomiques suivantes les liaisons forment-elles un angle de 116,5° ?**

- ❑ a. H_2O
- ❑ b. OF_2
- ❑ c. CO_2
- ❑ d. O_3
- ❑ e. N_2O

19. **Laquelle des molécules suivantes est non polaire bien que ses liaisons soient polarisées ?**

- ❑ a. HCl
- ❑ b. H_2O
- ❑ c. SO_2
- ❑ d. NO_2
- ❑ e. SO_3

20. **Parmi les molécules suivantes, lesquelles ont un moment dipolaire non nul ? H_2S, NH_3, CS_2, BF_3, PF_5, XeO_3**

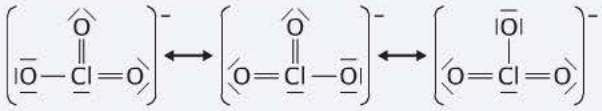
- ❑ a. H_2S, CS_2, PF_5
- ❑ b. NH_3, BF_3, XeO_3
- ❑ c. H_2S, NH_3, XeO_3
- ❑ d. H_2S, BF_3, PF_5
- ❑ e. CS_2, PF_5, XeO_3

Copyright © 2015 Dunod.

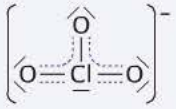
Réponses

Molécules polaires

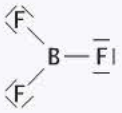
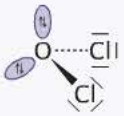
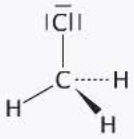
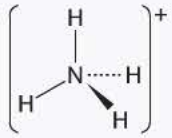
1. **e.** La seule molécule représentée par un hybride de résonance est ClO_3^- :
- formes limites de l'hybride de résonance :



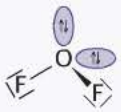
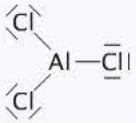
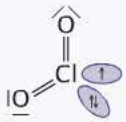
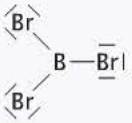
- hybride de résonance :



Les autres molécules ne sont pas représentées par un hybride de résonance :

	BF_3	Cl_2O	CH_3Cl	NH_4^+
Structure de Lewis				

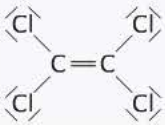
2. **a.** Afin d'identifier la molécule obéissant à la règle de l'octet, représentons toutes les propositions :

	OF_2	$AlCl_3$	BeI_2	ClO_2	BBr_3
Structure de Lewis					
Règle de l'octet	respectée	non respectée (déficit en e^- sur Al)	non respectée (déficit en e^- sur Be)	non respectée (extension de l'octet sur Cl)	non respectée (déficit en e^- sur B)

OF_2 n'est donc pas une exception à la règle de l'octet.

Hybridation et géométrie moléculaire

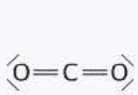
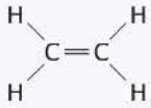
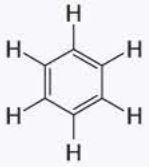
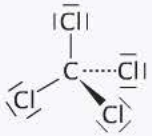
3. **e.** Afin d'identifier les molécules possédant une triple liaison, représentons toutes les propositions :

	CS_2	F_2	C_2Cl_4	CO	HCN
Structure de Lewis					

HCN et CO contiennent une triple liaison.

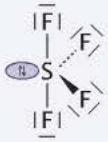
Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

4. **e.** Afin d'identifier le composé ne possédant pas de liaison π, représentons toutes les propositions :

	CO_2	C_2H_4	CN^-	C_6H_6	CCl_4
Structure de Lewis					

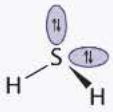
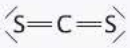
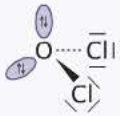
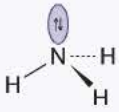
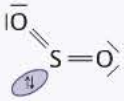
Le seul composé ne possédant pas de liaison π, c'est-à-dire de liaison multiple, est CCl_4.

5. **b.** Représentons la molécule de SF_4 :



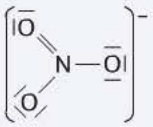
L'atome de soufre est entouré de cinq paires d'électrons, quatre paires liantes et une paire non-liante.

6. **b.** Afin d'identifier la molécule dans laquelle l'atome central est hybridé *sp*, représentons la figure de répulsion de toutes les propositions :

H_2S	CS_2	Cl_2O	NH_3	SO_2
				

L'atome central est hybridé *sp* s'il forme une liaison σ avec un autre atome et porte un doublet d'électrons non-liants, ou deux liaisons σ avec deux atomes différents. Ce dernier cas de figure est rencontré dans la molécule CS_2.

7. **b.** Représentons l'ion nitrate NO_3^- :



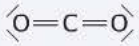
L'atome d'azote forme trois liaisons σ avec les atomes d'oxygène grâce à ses trois orbitales atomiques hybrides sp^2 et forme une liaison π grâce à son orbitale $2p$ non hybridée qui contient un électron.

8. **e.** Si 4 orbitales sur 5 formées par hybridation sp^3d contiennent chacune 1 doublet non-liant, il ne reste qu'une orbitale pour assurer une liaison σ avec un atome voisin. Cette configuration ne se rapporte donc pas à celle d'une molécule possédant un atome central.

Les autres propositions sont possibles :

Orbitales hybrides	Géométrie de répulsion	Géométrie moléculaire	Exemples
sp^3d	bipyramidale à base triangulaire	bipyramidale à base triangulaire	PCl_5
	si 1 doublet e^- libres	à bascule	SF_4
	si 2 doublets e^- libres	en forme de T	ClF_3
	si 3 doublets e^- libres	linéaire	XeF_2

9. **b.** Dans la molécule de CO_2 :



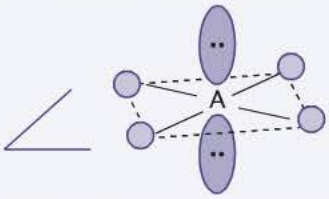
deux orbitales atomiques hybrides *sp* de l'atome de carbone fusionnent avec une orbitale atomique hybride sp^2 de chaque atome d'oxygène. Les deux autres orbitales atomiques hybrides sp^2 de chaque atome d'oxygène contiennent les doublets non-liants d'électrons. Chaque atome d'oxygène possède donc une orbitale *p* non hybridée réalisant une liaison π avec une des orbitales *p* non hybridées de l'atome de carbone.

Copyright © 2015 Dunod.

L'hybridation de l'atome de carbone et celle des atomes d'oxygène sont respectivement :

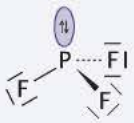
$$\underset{sp^2}{O}=\underset{sp}{C}=\underset{sp^2}{O}$$

10. **e.** Une structure plane carrée est issue d'une hybridation sp^3d^2 de l'atome central.

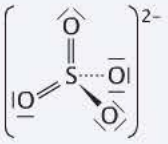


Elle est obtenue lorsque deux des six orbitales hybrides contiennent un doublet électronique non-liant.

11. **d.** La figure de répulsion de la molécule de PF_3 est tétraédrique mais l'une des orbitales contient un doublet d'électrons non-liant ; les atomes occupent les sommets d'une pyramide à base triangulaire :

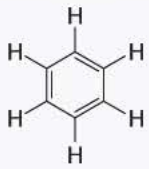
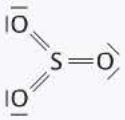
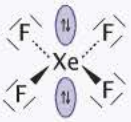
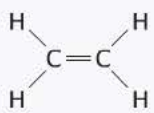


12. **d.** L'atome central de soufre est entouré de quatre liaisons σ. La géométrie de l'ion sulfate SO_4^{2-} est tétraédrique :

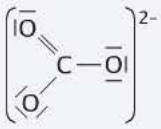


13. **c.** L'atome central de carbone est entouré de quatre liaisons σ. La molécule CF_4 est tétraédrique :

Toutes les autres molécules sont planes :

	C_6H_6	SO_3	XeF_4	C_2H_4
Structure de Lewis				
Géométrie	hexagonale plane (C hybridés sp^2)	triangulaire plane	plane carrée	plane (C hybridés sp^2)

14. **d.** L'atome central de carbone est entouré de trois liaisons σ. La géométrie de l'ion carbonate CO_3^{2-} est triangulaire plane :

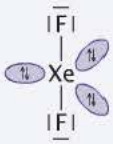


L'atome de carbone est hybridé sp^2.

15. **a.** Représentons l'ion BF_6^{3-} :

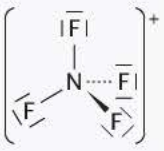
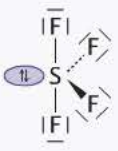
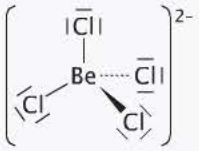
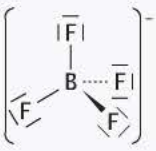
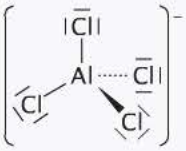
L'atome central de bore est entouré de six liaisons σ. La géométrie moléculaire est octaédrique et tous les angles de valence sont de 90°.

16. **e.** La figure de répulsion de la molécule de XeF_2 est bipyramidale à base triangulaire mais sa géométrie (agencement des atomes entre eux) est linéaire :



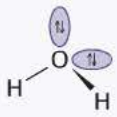
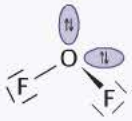
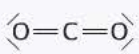
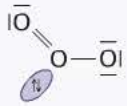
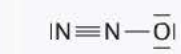
Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

17. **b.** Afin d'identifier les structures tétraédriques, représentons toutes les propositions :

	NF_4^+	SF_4	$BeCl_4^{2-}$	BF_4^-	$AlCl_4^-$
Liaisons σ	4	4	4	4	4
Doublets non-liants	0	1	0	0	0
Structure de Lewis					

SF_4 n'a pas une structure tétraédrique mais une figure de répulsion bipyramidale à base triangulaire et une géométrie moléculaire à bascule.

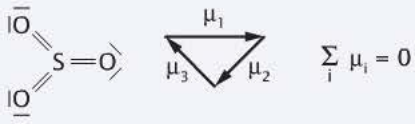
18. **d.** Afin d'identifier la molécule triatomique formant un angle de liaison de 116,5°, représentons toutes les propositions :

	H_2O	OF_2	CO_2	O_3	N_2O
Structure de Lewis					
Liaisons σ	2	2	2	3	2
Doublets non-liants	2	2	0	1	0
Figure de répulsion	tétraédrique	tétraédrique	linéaire	triangulaire plane	linéaire
Angle théorique	109°	109°	180°	120°	180°

Lorsqu'une ou plusieurs orbitales hybrides de l'atome central sont occupées par un doublet non-liant, ces dernières exercent une répulsion plus forte que les orbitales contenant des électrons célibataires ; la molécule « se referme » et les angles réels sont plus petits que les angles idéaux. Parmi les molécules proposées, seule la molécule triatomique de O_3 peut présenter un angle de valeur 116,5° (légèrement inférieure à 120° à cause du doublet non-liant).

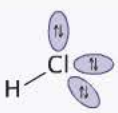
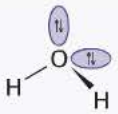
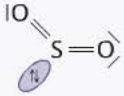
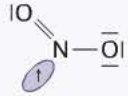
19. **e.** Pour qu'une molécule composée de liaisons polarisées soit non polaire, il faut que ses liaisons soient symétriques. Ainsi, les différents vecteurs liés aux liaisons polarisées s'annulent et le moment dipolaire résultant est nul.

La molécule SO_3 présente des liaisons polarisées : $\Delta\chi = 3{,}5(O) - 2{,}6(S) = 0{,}9$.
Cependant, sa géométrie triangulaire plane annule tous ces vecteurs et la molécule est finalement non polaire :



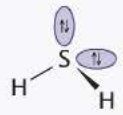
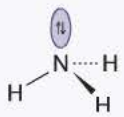
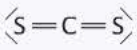
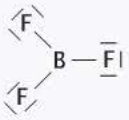
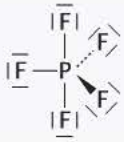
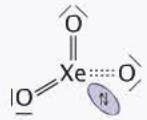
$\sum_i \mu_i = 0$

Les autres molécules proposées ne présentent aucune symétrie dans leur géométrie :

	HCl	H_2O	SO_2	NO_2
Structure de Lewis				

Copyright © 2015 Dunod.

20. **c.** Une molécule a un moment dipolaire non nul si ses liaisons sont covalentes polarisées ($\Delta\chi > 0{,}3$) et si ces liaisons ne sont pas disposées de manière symétrique dans la géométrie moléculaire.

H_2S	NH_3	CS_2	BF_3	PF_5	XeO_3
					
$\Delta\chi = 2{,}6 - 2{,}2 = 0{,}4$	$\Delta\chi = 3{,}0 - 2{,}2 = 0{,}8$	$\Delta\chi = 2{,}6 - 2{,}6 = 0{,}0$	$\Delta\chi = 4{,}0 - 2{,}0 = 2{,}0$	$\Delta\chi = 4{,}0 - 2{,}15 = 1{,}85$	$\Delta\chi = 3{,}5 - 2{,}6 = 0{,}9$
Liaisons légèrement polarisées *et* molécule non symétrique	Liaisons polarisées *et* molécule non symétrique	Liaisons non polarisées *et* molécule symétrique	Liaisons polarisées *mais* molécule symétrique	Liaisons polarisées *mais* molécule symétrique	Liaisons polarisées *et* molécule non symétrique
Polaire	**Polaire**	Apolaire	Apolaire	Apolaire	**Polaire**

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Entraînement

Vrai ou faux

		Vrai	Faux
1.	C'est la différence d'électronégativité entre les atomes d'une liaison qui confère à une molécule diatomique son caractère polaire ou non.	☐	☐
2.	Dans les molécules diatomiques polaires, les atomes sont porteurs de charges.	☐	☐
3.	Lorsqu'une molécule est polyatomique, son caractère polaire ou non résulte de la combinaison vectorielle des dipôles associés à chacune des liaisons.	☐	☐
4.	Le moment dipolaire est exprimé en coulombs par mètre ($C \cdot m^{-1}$). Par commodité, on l'exprime souvent en Debyes (D).	☐	☐
5.	Il faut toujours passer par une structure de Lewis pour pouvoir établir la disposition spatiale des liaisons dans un édifice polyatomique.	☐	☐
6.	Pour prédire la géométrie de répulsion des orbitales que l'atome central se construit pour placer toutes les paires d'électrons qui l'entourent, on comptabilise les doublets liants impliqués dans les liaisons σ et les doublets libres ou non-liants.	☐	☐
7.	Dans la molécule d'H_2O, on remarque qu'il y a autour de l'atome central : - deux doublets liants (2 liaisons σ) _ deux doublets libres Pour former la molécule, l'atome d'oxygène doit donc s'entourer de deux orbitales.	☐	☐
8.	L'hybridation des orbitales résulte de la combinaison des orbitales atomiques d'un atome appartenant à une même couche électronique de manière à former de nouvelles orbitales atomiques qui permettent de placer, dans un plan, les liaisons entre atomes.	☐	☐
9.	L'orientation des orbitales dans l'espace dépend des répulsions électrostatiques qu'exercent les paires électroniques liantes σ et non-liantes entre elles.	☐	☐
10.	La molécule d'ammoniac (NH_3) présente une structure trigonale plane car l'atome d'azote central y est entouré de trois liaisons σ.	☐	☐
11.	La présence d'une paire électronique non-liante dans un édifice polyatomique déforme la géométrie de celui-ci.	☐	☐
12.	L'hybridation qui fait appel à des orbitales *d* est un modèle qui permet aux chimistes d'expliquer la structure et les propriétés de tous les édifices polyatomiques.	☐	☐
13.	Les quatre orbitales hybrides sp^3 se dirigent toujours vers les sommets d'un tétraèdre.	☐	☐

Copyright © 2015 Dunod.

14. Le recouvrement électronique de deux orbitales atomiques, s'il est axial, permet de former une liaison simple σ. Le recouvrement latéral permet de former une liaison π. ☐ ☐

15. Dans une même structure moléculaire, il peut y avoir des angles de liaisons différents. ☐ ☐

16. La liaison π est obtenue par recouvrement latéral de deux orbitales *p* vides de la coque valencielle. ☐ ☐

17. Les orbitales sp^2 sont au nombre de trois et ne peuvent jamais contenir de doublets non-liants. ☐ ☐

18. L'hybridation sp^3d d'un atome central peut donner naissance à quatre structures spatiales différentes. ☐ ☐

19. La figure en T de la molécule de BrF_3 possède un doublet non-liant sur l'atome central. ☐ ☐

20. La géométrie carrée plane est issue d'une hybridation sp^3d. ☐ ☐

21. La géométrie pyramidale à base carrée est issue d'une hybridation sp^3d^2. ☐ ☐

22. Une molécule linéaire possède toujours un atome central hybridé *sp*. ☐ ☐

23. La molécule de SO_3 est coudée. ☐ ☐

24. La molécule de BF_3 possède un moment dipolaire résultant non nul. ☐ ☐

25. La molécule de OF_4 n'existe pas. ☐ ☐

26. Dans la molécule de PCl_4^+, l'atome de phosphore est hybridé sp^3. ☐ ☐

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. **Vrai.** Dans la molécule de H—Br par exemple, l'électronégativité du brome vaut 2,85 et celle de l'hydrogène 2,2. La différence d'électronégativité $\Delta\chi = 0{,}65$. La liaison qui se forme est une liaison covalente polarisée. La molécule possède un moment dipolaire non nul et le dipôle se représente par un vecteur dirigé de l'atome d'hydrogène vers l'atome de brome.

   H ⟶ Br

2. **Faux.** Dans les molécules diatomiques polaires, les atomes sont porteurs de fractions de charges. Dans le cas de HCl, la fraction de charge δ^+ placée sur l'atome d'hydrogène ne présente que 17 % d'une charge positive complète, soit 17 % de caractère ionique. Sur l'atome de chlore, on trouve 17 % d'une charge négative. Cette séparation de charge génère un dipôle.

   δ^+ δ^-
   H—Cl

   δ = 17 % de la charge portée par 1 e^-, soit 17 % de $1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C ou $0{,}27 \cdot 10^{-19}$ C

3. **Vrai.** Pour que la molécule soit polaire, il faut que la somme des vecteurs dipolaires de chaque liaison ait une résultante non nulle. C'est le cas de la molécule d'H_2O. Si les vecteurs dipolaires sont disposés de manière à s'annuler, la molécule est non polaire ; c'est le cas de la molécule de CO_2.

4. **Faux.** Le moment dipolaire μ est exprimé en coulombs mètres (C · m). Il était anciennement exprimé en Debyes (D).

   $\mu = Q \times r$; soit le produit d'une charge (en Coulombs) × la distance (en m)

5. **Vrai.** Il faut toujours établir la structure de Lewis de la molécule avant de pouvoir proposer une disposition spatiale des liaisons. La structure de Lewis indique en effet le nombre de paires d'électrons dont doit s'entourer l'atome central. Ce nombre conditionne le nombre d'orbitales à envisager. Celles-ci doivent se disposer dans l'espace de manière à minimiser les répulsions électrostatiques entre paires électroniques.

6. **Vrai.** Pour prédire la géométrie de répulsion des orbitales que l'atome central doit « construire » pour placer toutes les paires d'électrons qui l'entourent, on comptabilise les doublets liants impliqués dans les liaisons σ et les doublets libres ou non-liants. S'il y a une double liaison dans l'édifice, comme les électrons de la liaison π ne sont pas dans l'axe qui sépare les deux atomes, ils ne sont pas indispensables au maintien des deux atomes ensemble et n'influencent donc pas la géométrie de la molécule.

7. **Faux.** Comme l'atome d'oxygène doit placer dans l'espace deux doublets liants (deux liaisons σ) et deux doublets libres, il doit prévoir quatre orbitales hybrides sp^3.

8. **Faux.** L'hybridation des orbitales d'un atome central est le résultat de la combinaison des orbitales atomiques de manière à former de nouvelles orbitales qui permettent de placer, dans l'espace, les liaisons entre les atomes. Seule l'hybridation sp^2 place les orbitales dans un plan.

9. **Vrai.** L'orientation des orbitales hybrides dans l'espace dépend des répulsions électrostatiques qu'exercent les paires électroniques liantes σ et les paires non-liantes. Dans l'ammoniac par exemple, la présence d'un doublet non-liant dans une des quatre orbitales sp^3 et exerce une plus grande répulsion qui a pour effet de refermer les angles de liaisons. Ils sont de 107,0°. Comme l'orbitale contenant un doublet électronique libre n'est pas dirigée vers un autre atome, elle occupe un plus grand volume dans l'espace qu'une orbitale liante. La paire non-liante peut donc exercer une répulsion électrostatique plus importante. Cette orbitale repousse les orbitales liantes.

10. **Faux.** Dans la molécule d'ammoniac (NH_3), l'atome d'azote est entouré de trois liaisons σ et d'un doublet libre. L'hybridation de l'atome d'azote est sp^3, la structure tétraédrique idéale est modifiée par la présence du doublet non-liant. Les angles de liaison

Copyright © 2015 Dunod.

sont de 107,0° et la géométrie moléculaire est pyramidale à base triangulaire.

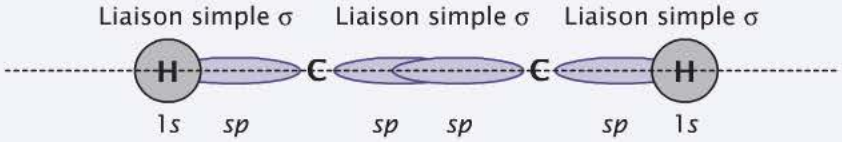
11. **Vrai.** Les forces de répulsion entre le doublet libre et les électrons liants ont pour effet de rapprocher les doublets liants les uns des autres ; ce qui explique la valeur des angles de liaisons qui est légèrement inférieure à celle des angles prévus par la géométrie de répulsion. *Exemple* : CH_4 possède des angles de 109,4°, l'ammoniac NH_3, qui dispose d'une paire d'électrons non-liante présente des angles de 107,0°.

12. **Faux.** L'hybridation qui fait appel aux orbitales *d* est un modèle qui permet aux chimistes d'expliquer la structure et les propriétés des édifices polyatomiques dont l'atome central appartient à la troisième période ou plus. Il existe de nombreux édifices basés sur des hybridations ne faisant appel qu'à des orbitales *s* et *p*.

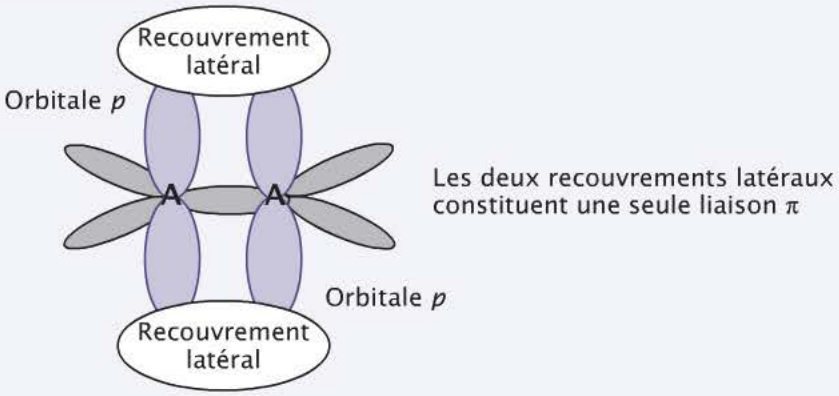
13. **Vrai.** Les quatre orbitales hybrides sp^3 sont toujours dirigées vers les sommets d'un tétraèdre. Si la structure possède un doublet libre, la géométrie est une pyramide à base triangulaire. Si la structure possède deux doublets libres, la géométrie est angulaire.

14. **Vrai.** Le recouvrement électronique axial résulte de la combinaison de deux orbitales hybrides, ou d'une orbitale hybride et d'une orbitale atomique. Les orbitales se dirigent l'une vers l'autre selon un axe et on observe la formation d'une liaison simple σ.

Dans le cas de C_2H_2 :

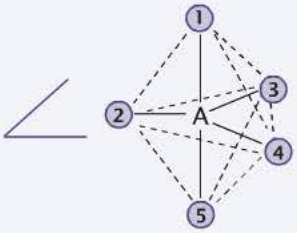


Le recouvrement latéral résulte de la combinaison de deux orbitales *p* non hybridées et permet de former une liaison π.



Recouvrement latéral de deux orbitales *p* non hybridées.

15. **Vrai.** Dans une même structure moléculaire, il peut y avoir des angles de liaison différents.
Exemple : Dans la structure bipyramidale à base triangulaire :
- l'angle entre l'atome 1 et l'atome 5 est de 180° ;
- l'angle entre l'atome 1 et les atomes 2,3 et 4 est de 90° ;
- les angles entre les atomes 2,3 et 4 sont de 120°.

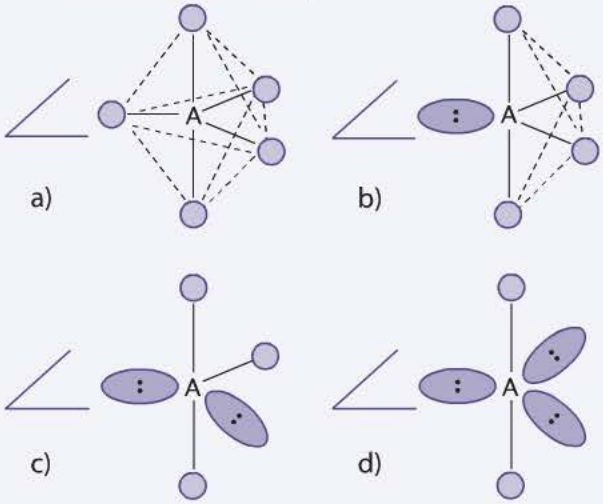


Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

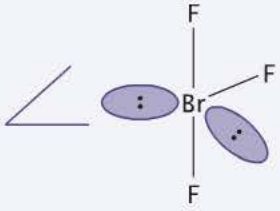
16. **Faux.** La liaison π est obtenue par recouvrement latéral de deux orbitales *p* qui doivent nécessairement contenir chacune un électron célibataire. Il n'y a pas de liaison possible sans électrons.

17. **Faux.** Les orbitales hybrides sp^2 sont effectivement au nombre de trois, dont l'une forme une liaison σ avec un atome voisin. L'une des deux autres orbitales, ou les deux, peuvent contenir un doublet non-liant.

18. **Vrai.** L'hybridation sp^3d d'un atome central peut donner naissance à quatre structures spatiales différentes suivant que l'orbitale hybride participe à une liaison σ ou qu'elle contienne un doublet d'électrons non-liant :
a) une structure de bipyramide à base triangulaire (5 liaisons σ) ;
b) une structure en bascule (4 liaisons σ et un doublet non-liant) ;
c) une structure en T (3 liaisons σ et 2 doublets non-liants) ;
d) une structure linéaire (2 liaisons σ et 3 doublets non-liants).

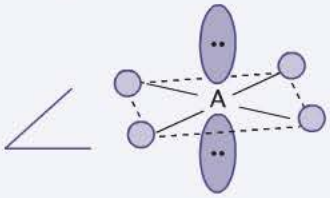


19. **Faux.** La structure en T de la molécule de BrF_3 possède deux doublets non-liants sur l'atome central. En effet, dans la structure de Lewis de cette molécule, on doit placer 3×7 e^- pour les atomes de fluor et 7 e^- pour l'atome de brome, soit au total 28 électrons. Trois liaisons σ Br—F monopolisent six électrons. Il en reste 22 à placer, soit 11 paires de doublets libres. Placer trois doublets sur chacun des atomes de fluor consomme neuf paires. Les deux paires restantes se placent sur l'atome de brome. L'atome de brome appartient à la troisième période et n'a donc aucun problème à étendre son octet (10 e^- au lieu de 8).

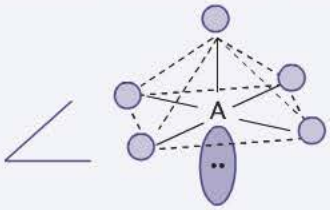


L'hybridation du Br est sp^3d.
La molécule est en forme de T.

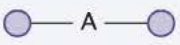
20. **Faux.** La géométrie plane carrée est issue d'une hybridation sp^3d^2 de l'atome central. Elle est obtenue lorsque deux des six orbitales hybrides contiennent un doublet électronique non-liant.



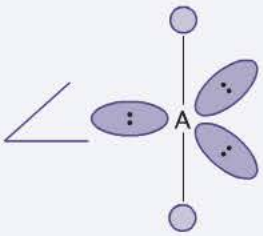
21. **Vrai.** La géométrie pyramidale à base carrée est issue d'une hybridation sp^3d^2. Elle est obtenue lorsqu'une des six orbitales hybrides contient un doublet électronique non-liant :



22. **Faux.** Une molécule linéaire peut résulter d'un atome central hybridé *sp* mais aussi d'un atome central hybridé sp^3d si trois des cinq orbitales hybrides contiennent un doublet d'électrons non-liant.



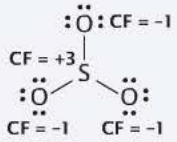
Hybridation *sp*



Hybridation sp^3d

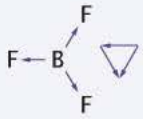
Copyright © 2015 Dunod.

23. **Faux.** La molécule de SO_3 est triangulaire plane. La molécule de SO_3 possède 24 électrons (3×6 e^- pour les atomes d'oxygène et 1×6 e^- pour le soufre), soit 24 e^- au total. Trois liaisons σ S—O monopolisent six électrons. Il en reste 18 à placer, soit neuf paires de doublets non-liants. En plaçant trois doublets sur chacun des atomes d'oxygène, on utilise les neuf paires.



Pour annuler les charges formelles sur le soufre, on doit délocaliser trois paires non-liantes des atomes d'oxygène entre l'atome de soufre et les atomes d'oxygène. Cette délocalisation conduit à une formule où toutes les charges formelles sont nulles :

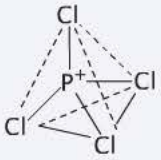
24. **Faux.** La molécule de BF_3 possède un moment dipolaire résultant nul. L'atome de bore s'hybride sp^2 et place donc ses trois liaisons à 120° l'une de l'autre, dans un plan. L'addition des trois vecteurs « dipôles » permet à ceux-ci de s'annuler.



Les vecteurs s'annulent et le moment dipolaire est égale à 0.

25. **Vrai.** La molécule de OF_4 n'existe pas. En effet, on doit placer dans la structure de Lewis de cette molécule : 4×7 e^- pour les atomes de fluor et 6 e^- pour l'atome d'oxygène, soit au total 34 électrons.
Quatre liaisons σ O—F monopolisent huit électrons. Il en reste 26 à placer soit 13 doublets libres.
En plaçant trois doublets sur chacun des atomes de fluor, on consomme 12 paires, la 13e devrait se placer sur l'atome d'oxygène. C'est impossible, l'atome de O serait de cette manière entouré de 10 électrons. Or il appartient à la deuxième période et doit impérativement respecter la règle de l'octet.

26. **Vrai.** Pour établir la structure de Lewis de la molécule de PCl_4^+, on compte 5 e^- pour le phosphore et 4×7 e^- pour les atomes de chlore, soit au total 33 électrons. Comme l'édifice porte une charge positive, il faut soustraire 1 e^- ; il reste donc au total 32 e^-.
Quatre liaisons σ P—Cl monopolisent huit électrons. Il en reste 24 à placer, soit 12 doublets libres. Placer trois doublets sur chacun des atomes de fluor utilise les douze paires dont on dispose. L'atome de phosphore doit se constituer quatre orbitales hybrides et s'entoure de quatre liaisons dans l'espace. Il fait appel aux quatre orbitales hybrides sp^3.



Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exercices

1. Les moments dipolaires et les longueurs de liaison sont donnés pour les deux molécules suivantes :

Molécule	Moment dipolaire (D)	Longueur de liaison (pm)
HF	1,82	91,7
BrF	1,29	175,6

Calculez la valeur approximative du pourcentage de caractère ionique de la liaison dans ces deux molécules.

2. Dessinez :

a) l'ion cyanate NCO^- (l'oxygène porte la charge négative)

b) l'ion isocyanate OCN^- (l'azote porte la charge négative)

3. Quelle molécule réagira le plus facilement avec O_2 : CO ou NO ?

4. Dans la molécule d'ozone (O_3), les deux atomes d'oxygène périphériques sont équivalents.

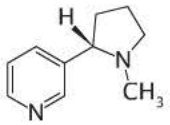
a) S'il existe des formes limites, dessinez-les.

b) Représentez l'hybride de résonance et indiquez quel type d'orbitale permet la délocalisation des électrons π.

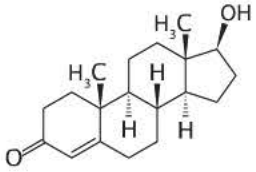
c) Indiquez l'hybridation des trois atomes d'oxygène dans la molécule.

d) Combien d'électrons π sont-ils concernés par la délocalisation ?

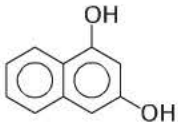
5. Combien de liaisons σ et de liaisons π trouve-t-on dans les molécules suivantes ?



Nicotine

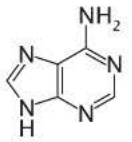


Testostérone

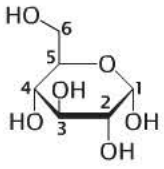


1,3-dihydroxynaphtalène

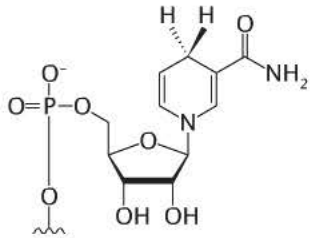
6. Complétez, à l'aide de doublets électroniques non-liants, les formules suivantes :



Adénine



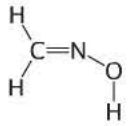
Glucose



Partie de la molécule de NADH

Copyright © 2015 Dunod.

7. Soit la molécule ci-dessous :



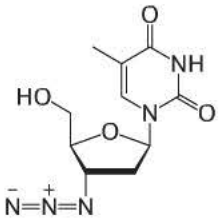
a) Complétez la figure en ajoutant les doublets non-liants.

b) Prévoyez l'hybridation de chacun des atomes concernés.

8. La molécule d'IF_7 a une structure de bipyramide pentagonale. Cinq atomes de fluor sont équatoriaux, deux sont axiaux. Représentez la molécule dans l'espace.

Quel type d'hybridation envisageriez-vous pour l'atome d'iode central ?

9. Indiquez l'hybridation des atomes de carbone et d'azote dans la molécule suivante :



AZT

10. Considérez les trois espèces moléculaires suivantes : NO_2, NO_2^+ et NO_2^-

a) Quelle espèce est paramagnétique ?

b) Prévoyez l'angle de liaison théorique dans les espèces NO_2^+ et NO_2^-.

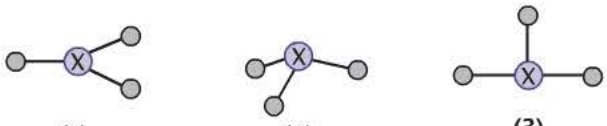
c) L'angle de liaison dans NO_2 est de 134° ; proposez une explication pour cette valeur d'angle.

11. Dessinez en trois dimensions les molécules suivantes :
H_2O_2, N_2O, $HClO_3$, N_2O_4, CH_3CN et SO_2Cl_2

12. Expliquez pourquoi la molécule de XeF_2 est linéaire alors que la molécule d'OF_2 est coudée.

13. Expliquez pourquoi la molécule de BCl_3 a une structure plane et présente des angles de 120°, alors que la molécule de PCl_3 est pyramidale avec des angles de 100°.

14. Les figures suivantes représentent trois formes spatiales possibles pour une molécule de type XF_3.



(1) (2) (3)

a) Dessinez sur chaque structure les orbitales non-liantes impliquées (s'il y en a) et décrivez la figure de répulsion.

b) Indiquez, pour chaque structure, l'hybridation de l'atome central et la géométrie résultante.

c) Le(s)quel(s) des éléments suivants pourrai(en)t représenter X dans la structure (2) : Li, B, N, Al, P, Cl ?

d) Donnez le nom d'un élément qui pourrait représenter X respectivement dans la structure (1) et la structure (3).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

15. Considérez la réaction suivante : $BF_3 + NH_3 \rightarrow F_3B{-}NH_3$

Décrivez (si nécessaire) les changements d'hybridation que subissent les atomes de bore et d'azote au cours de cette réaction.

16. Dans une structure bipyramidale à base triangulaire (hybridation sp^3d), pourquoi les paires électroniques non-liantes occupent-elles préférentiellement les positions équatoriales plutôt que axiales ?

17. Représentez toutes les orbitales nécessaires à la construction de la molécule de CO_2.

18. Serait-il possible qu'une orbitale $2p_x$ d'un atome forme une liaison π avec une orbitale $2p_y$ d'un atome adjacent ?

19. Dessinez un diagramme illustrant la façon dont des orbitales p peuvent former une liaison σ et des liaisons π. Indiquez la liaison la plus forte des deux.

20. Bien que la liaison N-F soit beaucoup plus polaire que la liaison N-H, le composé NF_3 a un moment dipolaire plus petit que NH_3. Expliquez cette apparente contradiction.

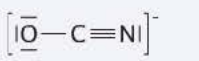
Copyright © 2015 Dunod.

Réponses

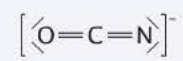
1. Le moment dipolaire doit tout d'abord être converti en C · m (voir Table 1 des Tables de constantes).

HF	BrF
$\mu = 1{,}82\ \text{D} \times 3{,}33 \cdot 10^{-30}\ \text{C} \cdot \text{m} \cdot \text{D}^{-1}$ $= 6{,}06 \cdot 10^{-30}\ \text{C} \cdot \text{m}$	$\mu = 1{,}29\ \text{D} \times 3{,}33 \cdot 10^{-30}\ \text{C} \cdot \text{m} \cdot \text{D}^{-1}$ $= 4{,}30 \cdot 10^{-30}\ \text{C} \cdot \text{m}$
D'après la relation : $\mu = Q \times r$ $\rightarrow\ Q = \frac{\mu}{r}$	
$Q = \frac{6{,}06 \cdot 10^{-30}\ \text{C} \cdot \text{m}}{91{,}7 \cdot 10^{-12}\ \text{m}} = 6{,}61 \cdot 10^{-20}\ \text{C}$	$Q = \frac{4{,}30 \cdot 10^{-30}\ \text{C} \cdot \text{m}}{175{,}6 \cdot 10^{-12}\ \text{m}} = 2{,}45 \cdot 10^{-20}\ \text{C}$
Le pourcentage de caractère ionique se calcule selon l'équation : $\%\ \text{de caractère ionique} = \frac{Q}{\text{charge totale d'un électron}}$	
$\% = \frac{6{,}61 \cdot 10^{-20}\ \text{C}}{1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{C}} = 0{,}413$ soit 41,3 %	$\% = \frac{2{,}45 \cdot 10^{-20}\ \text{C}}{1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{C}} = 0{,}153$ soit 15,3 %

2. **a)** Dans l'ion cyanate, la charge négative est portée par l'atome d'oxygène (CF = 6 – 7 = -1) :



b) Dans l'ion isocyanate, la charge négative est portée par l'atome d'azote (CF = 5 – 6 = -1) :



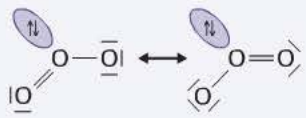
L'ion cyanate se lie à un radical ou à un ion par l'atome d'oxygène alors que l'ion isocyanate se lie par l'atome d'azote.

3. NO sera plus réactif que CO à cause de la présence d'un électron célibataire sur l'atome d'azote :

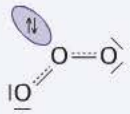
Comme O_2, le radical NO est paramagnétique. *Remarque*: le paramagnétisme de O_2 n'est pas mis en évidence par la théorie du lien de valence.

4. Soit la molécule d'ozone (O_3) :

a) Formes limites de l'hybride de résonance :



b) Hybride de résonance :



c) La délocalisation des électrons se fait grâce à l'orbitale *p* non hybridée de chacun des trois atomes d'oxygène. Tous les atomes sont hybridés sp^2.

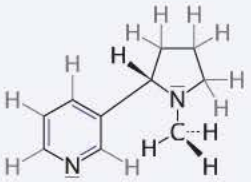
d) Deux électrons (soit une paire) sont concernés par la délocalisation.

5. Afin de comptabiliser le nombre de liaisons σ et π, les trois molécules doivent être représentées en formule développée (ajout des atomes, des doublets non-liants et des liaisons en gris) :

Conseil méthodologique

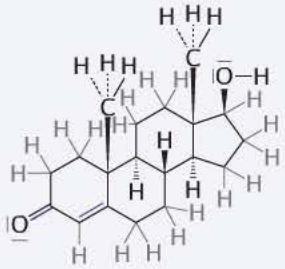
Veillez à ce que les atomes soient toujours entourés de huit électrons.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



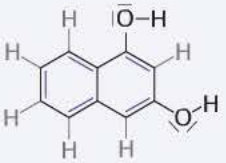
Nicotine

- 27 liaisons σ
- 3 liaisons π



Testostérone

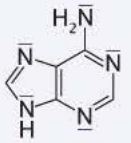
- 52 liaisons σ
- 2 liaisons π



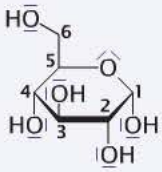
1,3-dihydroxynaphtalène

- 21 liaisons σ
- 5 liaisons π

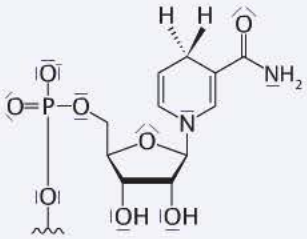
6.



Adénine

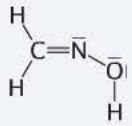


Glucose



Partie de la molécule de NAΔH

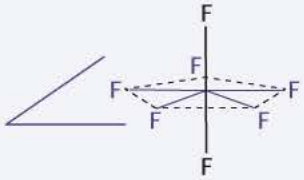
7. **a)**



b) Les atomes d'hydrogène ne sont jamais hybridés.

L'atome de carbone et l'atome d'azote sont hybridés sp^2 (trois liaisons σ pour le carbone, deux liaisons σ et un doublet d'électrons non-liant pour l'azote) et l'atome d'oxygène est hybridé sp^3 (deux liaisons σ et deux doublets d'électrons non-liants).

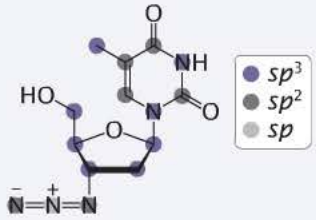
8. La molécule d'IF_7 a une structure de bipyramide pentagonale : cinq atomes de fluor sont équatoriaux (dans le même plan, en bleu) et deux sont axiaux :



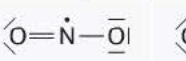
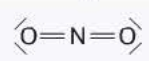
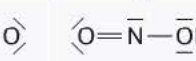
Pour cette molécule, l'atome d'iode devrait former sept orbitales hybrides.

Nous proposons d'inclure dans l'hybridation sp^3d^2 une orbitale *d* supplémentaire pour l'atome d'iode. Une hybridation envisageable pour IF_7 serait alors sp^3d^3.

9. Hybridation des atomes de carbone et d'azote :



10. **a)** Afin d'identifier l'espèce paramagnétique, représentons les molécules en structure de Lewis (si un hybride de résonance est nécessaire, une forme limite suffit).

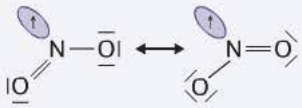
NO_2	NO_2^+	NO_2^-
		

Seule NO_2 présente un électron célibataire. NO_2 est donc paramagnétique et s'orientera dans un champ magnétique.

b) L'atome d'azote de NO_2^+ est hybridé *sp*. L'angle de liaison est de 180°.
L'atome d'azote de NO_2^- est hybridé sp^2. L'angle de liaison théorique est de 120°.

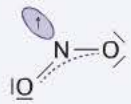
c) L'atome d'azote de NO_2 est hybridé sp^2 et l'angle théorique de la liaison est 120°.

Copyright © 2015 Dunod.



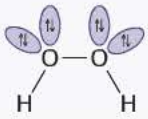
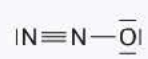
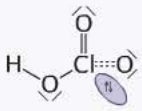
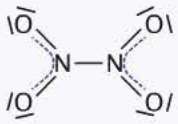
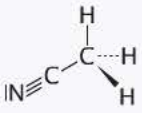
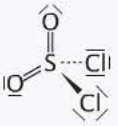
L'occupation d'une orbitale hybride par un électron célibataire n'altère pas l'angle de liaison.

Par contre, la délocalisation des électrons entre les deux liaisons N-O élargit l'angle de liaison :

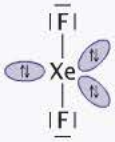
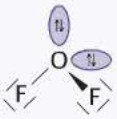


Par conséquent, l'angle de liaison dans NO_2 est légèrement supérieur à 120°.

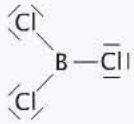
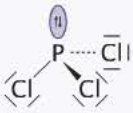
11.

H_2O_2 	N_2O 
$HClO_3$ 	N_2O_4 
CH_3CN 	SO_2Cl_2 

12. Les molécules XeF_2 et OF_2 diffèrent par l'hybridation de l'atome central :

	XeF_2	OF_2
Structure en trois dimensions		
Liaisons σ	2	2
Doublets non-liants	3	2
Hybridation de l'atome central	sp^3d	sp^3
Figure de répulsion	bipyramidale à base triangulaire	tétraédrique
Géométrie moléculaire	linéaire	coudée

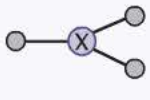
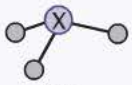
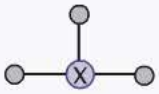
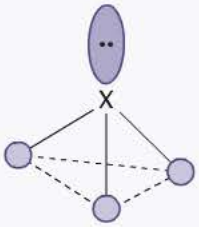
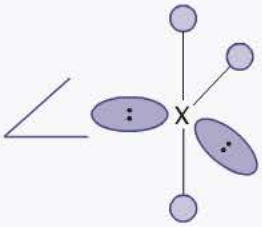
13. Les molécules BCl_3 et PCl_3 diffèrent par l'hybridation de l'atome central :

	BCl_3	PCl_3
Structure en trois dimensions		
Liaisons σ	3	3
Doublets non-liants	0	1
Hybridation de l'atome central	sp^2	sp^3
Figure de répulsion	triangulaire plane	tétraédrique
Géométrie moléculaire	triangulaire plane	pyramidale à base triangulaire
Angles de liaison	120°	100° (1)

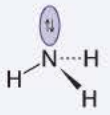
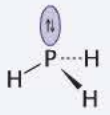
(1) 109,4° en théorie mais rétrécissement des angles de liaison à cause du doublet d'électrons non-liants sur l'atome central

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

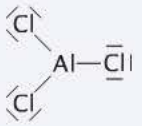
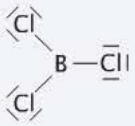
14.

	 (1)	 (2)	 (3)
a) Figure de répulsion	Triangulaire plane	Tétraédrique	Bipyramidale à base triangulaire
Dessin des orbitales non-liantes	Il n'y a pas d'orbitale non-liante dans ce cas.		
b) Hybridation de l'atome X	sp^2	sp^3	sp^3d
Géométrie résultante	Triangulaire plane	Pyramidale à base triangulaire	Forme en T

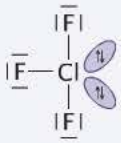
c) L'azote (N) et le phosphore (P) pourraient donner la structure (2) :

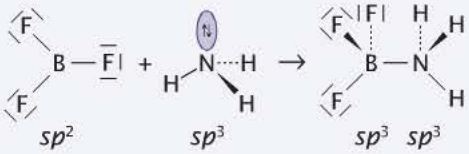
d) L'aluminium (Al) et le bore (B) pourraient donner la structure (1) :

Le chlore (Cl) pourrait donner la structure (3) :

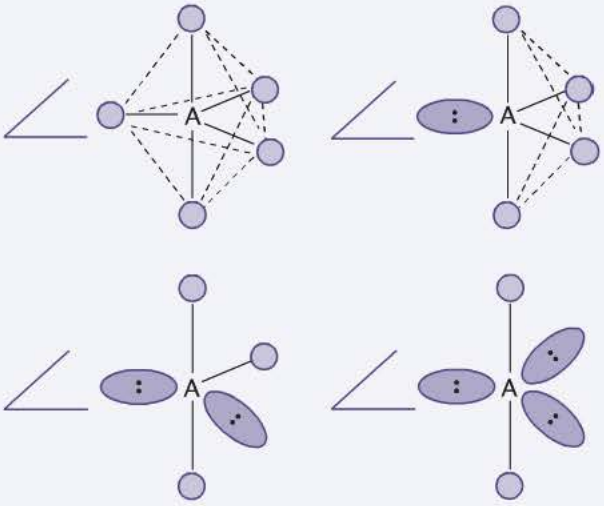


15. Représentons les réactifs et le produit de l'équation en trois dimensions :



Au cours de la réaction, l'atome d'azote reste hybridé sp^3 alors que l'atome de bore change d'hybridation pour pouvoir s'entourer de quatre liaisons σ (l'atome sp^2 devient sp^3).

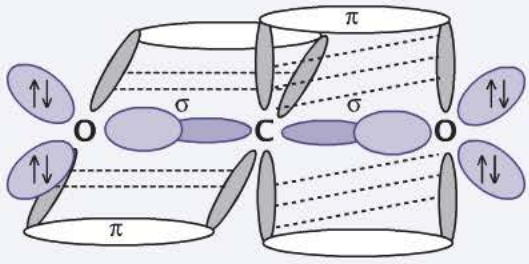
16. Dans une structure bipyramidale à base triangulaire (hybridation sp^3d), les paires électroniques non-liantes occupent préférentiellement les positions équatoriales plutôt que axiales :

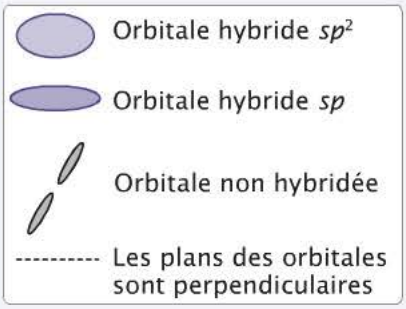


Ce remplissage des orbitales hybrides est dû aux interactions possibles (répulsions) entre électrons liants et non-liants. Les répulsions sont plus fortes pour des paires d'électrons se trouvant à 90° que pour des paires d'électrons situées à 120°. Afin de minimiser ces répulsions, les paires non-liantes d'électrons sont placées en position équatoriale avec des angles entre les orbitales hybrides de 120°.

Copyright © 2015 Dunod.

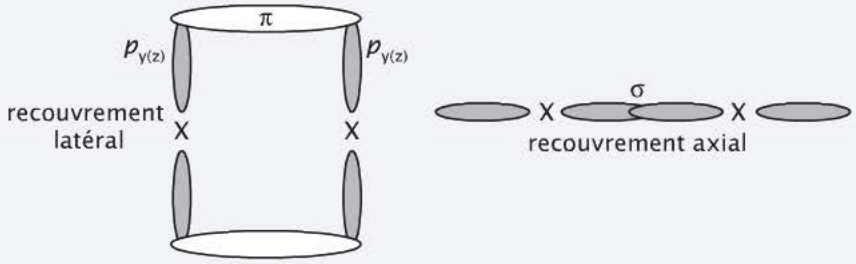
17. La molécule de CO_2 :





18. Une orbitale $2p_x$ d'un atome ne peut, en aucun cas, former une liaison π avec une orbitale $2p_y$ d'un atome adjacent car les orbitales p participant à ce type de liaison doivent impérativement être parallèles entre elles.

19. Les orbitales p peuvent former des liaisons σ ou des liaisons π entre deux atomes (X) :



Les liaisons σ sont formées par recouvrement axial des orbitales p_x tandis que les liaisons π sont formées par recouvrement latéral des orbitales p_y *et* p_z. Les liaisons σ sont plus fortes que les liaisons π car la densité électronique est située entre les noyaux des deux atomes liés.

20. Les molécules NF_3 et NH_3 sont toutes deux pyramidales à base triangulaire :

La liaison N-F est plus polarisée que la liaison N-H :
$-\Delta\chi = 4{,}0(F) - 3{,}0(N) = 1{,}0$
$-\Delta\chi = 3{,}0(N) - 2{,}2(H) = 0{,}8$

Dans NH_3, le moment dipolaire est dirigé vers N alors que dans NF_3, le moment dipolaire est dirigé vers les atomes de fluor :

Dans les deux molécules, la paire d'électrons non-liants sur l'atome d'azote contribue au moment dipolaire total.

Dans NH_3, la polarité résultant de la présence du doublet non-liant renforce la polarité des liaisons N-H alors que dans NF_3, la polarité résultant de la présence du doublet non-liant annihile en partie la polarité des liaisons N-F. Par conséquent, NF_3 a un moment dipolaire plus petit que NH_3.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Copyright © 2015 Dunod.

Schéma de synthèse : La géométrie moléculaire

Fiche 1 : Molécules diatomiques

- Moment dipolaire : $\mu = Q \times r$
- Molécules polaires
- Molécules non polaires

Fiche 2 : Molécules polyatomiques

- polaires
- non polaires
- hybridation

Fiche 3 : Hybridation

Fiche 4 : Hybridation sp^3

- Liaisons simples σ
- Géométrie tétraédrique
- Angles de 109,4°

Fiche 5 : Hybridation sp^2

- Liaison double : 1 σ et 1 π
- Géométrie plane triangulaire
- Angles de 120°

Fiche 6 : Hybridation sp

- 1 liaison triple : 1 σ et 2 π
- 2 liaisons doubles : 2 σ et 2 π
- Géométrie linéaire
- Angles de 180°

Fiche 7 : Hybridation sp^3d et sp^3d^2

Extension de la coque valencielle

- sp^3d

Géométrie bipyramidale à base triangulaire
Angles de 90° et 120°

- sp^3d^2

Géométrie octaédrique
Angles de 90°

Fiche 8 : Hybridation et géométrie moléculaire

Fiche 9 : Représentation des géométries moléculaires

Les états de la matière

5

MOTS-CLÉS

- Interactions moléculaires
- forces de Van der Waals
- liaisons hydrogène
- loi de Boyle-Mariotte
- loi de Charles et Gay-Lusssac
- loi d'Avogadro
- gaz parfaits
- gaz réels
- équation de Van der Waals
- théorie cinétique des gaz
- distribution de Maxwell-Boltzmann
- liquides
- tension de vapeur
- tension superficielle
- viscosité
- cristaux
- solides amorphes
- maille élémentaire
- réseaux cristallins
- solides moléculaires
- solides ioniques
- solides covalents
- solides métalliques
- diagrammes de phases
- variance

Dans l'atmosphère, l'eau existe sous trois états (ou phases) distincts : solide, liquide et gazeux. La vapeur d'eau n'est pas visible à température ambiante mais lorsque la température baisse, en se liquéfiant, elle forme des gouttelettes (rosée des plantes et vapeur d'eau sur les lunettes). Par grand froid, l'eau liquide se solidifie en neige et en glace.

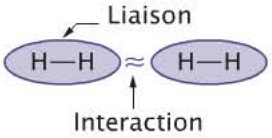
Nous allons montrer que ces trois états, qui peuvent par ailleurs coexister, sont le résultat de l'intensité des interactions électrostatiques qui s'établissent entre les molécules. Ces interactions, aussi appelées forces inter- ou intramoléculaires, peuvent être, selon le cas, négligeables (comme dans les gaz) ou, au contraire, très importantes (comme dans les solides).

Les forces intermoléculaires sont les forces que les molécules exercent les unes sur les autres : leur intensité est fonction de la nature des molécules mises en présence. Il s'agit **des forces de Van der Waals** et **des liaisons hydrogène**.

Copyright © 2015 Dunod.

Les dipôles moléculaires

Les **forces de Van der Waals** sont des interactions de nature électrostatique qui s'exercent entre des **dipôles**. Attention à ne pas confondre les forces d'interaction entre molécules et les forces qui contribuent à maintenir les atomes « ensembles » au sein d'une molécule et qui peuvent être des liaisons covalentes, ioniques ou métalliques.



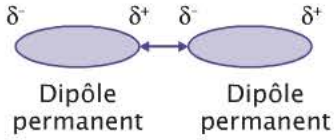
Il peut y avoir plusieurs types de forces d'interaction car trois types de dipôles peuvent se créer dans les molécules. Rappelons qu'un dipôle peut être représenté par un vecteur. Il résulte d'une séparation de charge qui s'opère à la suite d'une répartition inégale des électrons entre des atomes liés par covalence.

Les dipôles peuvent être :
– **permanents** ;
– **induits** ;
– **instantanés**.

Dipôles permanents (d_p)

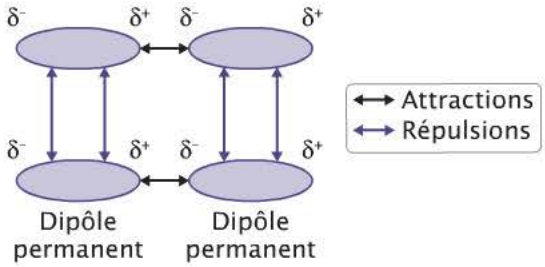
Un **dipôle permanent** est présent dans toute molécule dont la géométrie ne permet pas d'annuler les vecteurs dipolaires associés aux différentes liaisons qui se forment dans l'espace entre les atomes. Ces moments dipolaires résultent d'une différence d'électronégativité ($\Delta\chi$) entre les atomes de la liaison. Additionnés, ils peuvent donner un dipôle résultant, caractérisé par une valeur non nulle de moment dipolaire souvent exprimé en Debye.

Les dipôles permanents s'alignent de sorte que l'extrémité positive du dipôle d'une molécule soit orientée vers l'extrémité négative du dipôle de la molécule voisine.



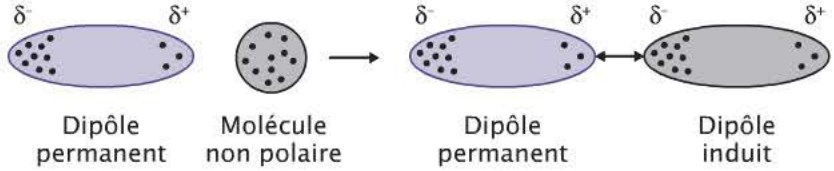
Cet alignement est partiellement détruit par le mouvement thermique aléatoire des molécules, plus particulièrement à l'état liquide et gazeux. C'est Keesom (1902) qui a décrit les interactions résultant de l'existence de dipôles permanents, présents dans toutes les molécules polaires. Par conséquent, les forces d'interactions qui s'exercent entre dipôles de ce type sont appelées **forces de Keesom**. Ces forces d'attraction faibles (de $\approx$ 1 à 20 kJ · mol^{-1}) peuvent être contrecarrées par des forces de répulsion qui s'exercent entre les régions des dipôles ayant des charges de même signe, lorsque les molécules se rapprochent l'une de l'autre.

Copyright © 2015 Dunod.



Dipôles induits (d_i)

Debye (1920) a montré que, lorsqu'un dipôle permanent s'approche d'une molécule non polaire qui ne présente initialement pas de séparation de charge, il se forme dans cette dernière un **dipôle induit**, résultant de la déformation du nuage électronique de la molécule sous l'action du dipôle permanent voisin. Ce rapprochement génère une force d'interaction entre le dipôle permanent et le dipôle induit, appelée **force de Debye**.

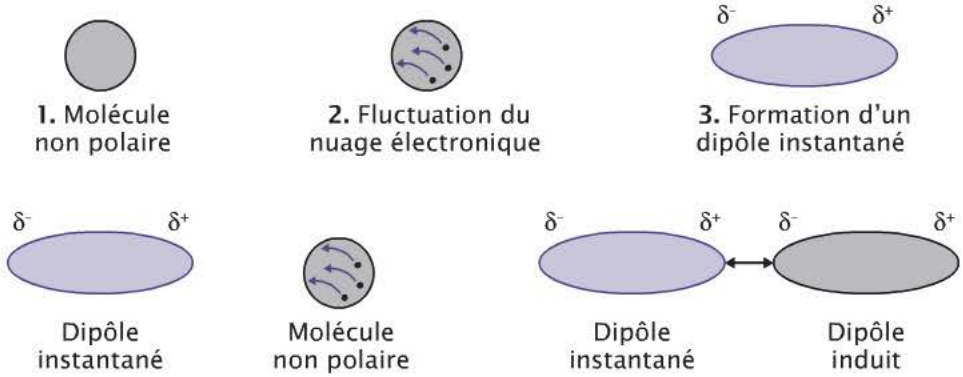


La déformation du nuage électronique de la molécule initialement non polaire est réversible : elle disparaît lorsque le dipôle permanent s'éloigne. L'aptitude d'un nuage électronique à se déformer dépend d'une grandeur appelée polarisabilité (WWW).

Dipôles instantanés (d_{inst})

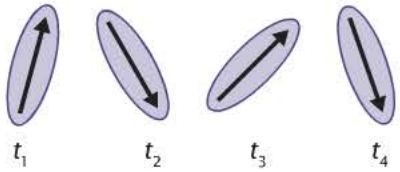
Il existe enfin des **dipôles instantanés** dont l'origine est décrite ci-dessous.

En moyenne, dans un atome ou une molécule, la densité de charge électronique associée aux électrons est répartie uniformément dans une région entourant le (ou les) noyau(x). Cependant, les densités électroniques des atomes et des molécules peuvent fluctuer. En effet, la localisation réelle des électrons peut, à tout moment, suite aux « mouvements » de ceux-ci, être décentrée ; ce qui engendre l'apparition d'un dipôle appelé « instantané ». Ce dipôle fluctue en fonction du « mouvement » des électrons et est capable à son tour d'induire des dipôles dans les molécules voisines. Une interaction entre les deux dipôles peut alors s'établir selon la séquence suivante :



Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Dans une molécule non polaire, les dipôles instantanés fluctuent avec le temps.



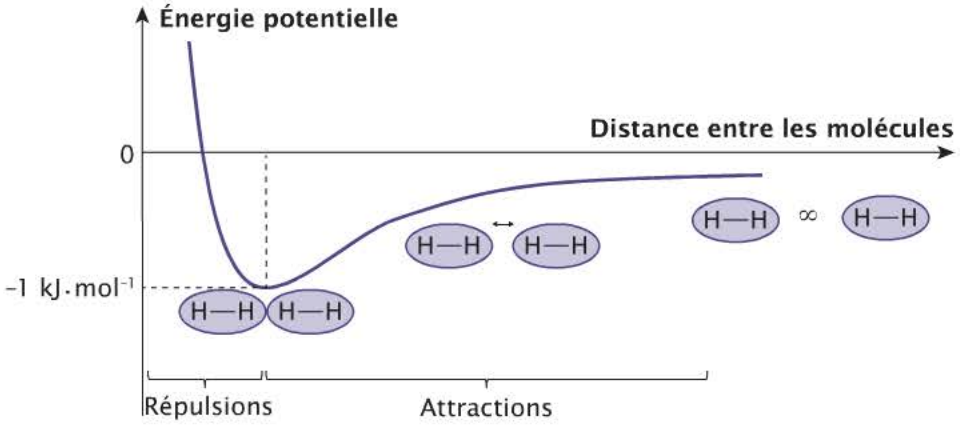
Mais en moyenne, la molécule est « neutre ».

Les forces entre les dipôles instantanés et les dipôles induits sont appelées **forces de dispersion de London**. Les forces de dispersion de London (1937) s'exercent sur toutes les molécules, aussi bien entre molécules polaires qu'entre molécules non polaires puisqu'elles sont associées au « mouvement électronique ».

Fiche 2

Les forces de Van der Waals

La résultante des forces d'interactions dipolaires (**Keesom**, **Debye**, **London**) est représentée dans le diagramme de Lennard-Jones. Elle adopte un profil énergétique dont l'allure générale est comparable à celui proposé par Heitler-London pour décrire la liaison chimique dans une molécule de H_2 :



Cependant, sur l'axe des abscisses, la distance interatomique est remplacée par la distance intermoléculaire et la profondeur du puits de potentiel ainsi que la distance d'équilibre n'ont rien de comparables :

– $\pm$ 400 kJ · mol^{-1} pour la formation ou la rupture d'une liaison chimique ;

– seulement une vingtaine de kJ · mol^{-1} pour une interaction de Van der Waals (1 kJ · mol^{-1} entre deux molécules de H_2).

La profondeur du puits de potentiel peut être calculée par trois expressions différentes selon le type d'interactions envisagées (Keesom, Debye ou London).

Ces potentiels dépendent selon les cas de : la constante de Boltzmann (k), de la constante diélectrique du milieu (qui reflète la capacité d'un solvant à pouvoir séparer des charges de signe opposé), de la polarisabilité des molécules (α), de la valeur des moments dipolaires permanents (μ), des énergies de première ionisation (I), de la distance entre les

Copyright © 2015 Dunod.

molécules (r) et de la température (T). Elles représentent les **forces (ou interactions) de Van der Waals** (voir chapitre 2, fiche 14).

La contribution attractive du potentiel d'interaction entre deux molécules est donnée par l'expression :

$$E_P\text{VdW} = -\frac{E_p\text{Debye} + E_p\text{Keesom} + E_p\text{London}}{r^6}$$

L'augmentation abrupte de l'énergie potentielle qui se produit lorsque deux molécules s'approchent à une distance inférieure à leur distance d'équilibre est attribuée au chevauchement des orbitales et à la répulsion des noyaux et des électrons périphériques des molécules.

Dans le tableau ci-dessous, sont données, à titre d'exemple, quelques contributions relatives (unités non S.I.) des trois termes de Van der Waals pour quelques composés à 25 °C :

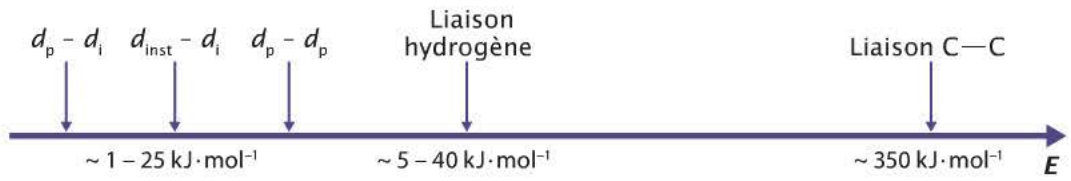
Particule	E_pKeesom	E_pDebye	E_pLondon
Ar	0	0	50
N_2	0	0	58
C_6H_6	0	0	1 086
HCl	22	6	106
H_2O	190	11	38
HCN	1 277	46	111

La force d'attraction intermoléculaire, qui dérive du potentiel d'interaction de Van der Waals, est appelée force de Van der Waals. C'est donc une force de très courte portée qui varie en $1/r^7$ (WWW).

Exemple : Si la distance r qui sépare deux molécules est doublée, la force est divisée par 2^7, soit 128.

Les interactions de Van der Waals sont responsables de la **cohésion de la matière**. Elles influencent les températures de changement d'état (ébullition, fusion…) et la solubilité des composés.

En résumé :



Fiche 3

Les liaisons ou ponts hydrogène

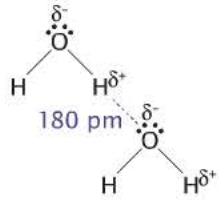
Les **liaisons hydrogène** sont des interactions qui se créent entre :

– un atome d'hydrogène impliqué dans une liaison fortement polarisée, qui le rend porteur d'une fraction de charge positive ou charge partielle (δ^+) ;

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

– un petit atome d'une molécule voisine, porteur d'un doublet d'électrons libres (paire non-liante) et de forte électronégativité (souvent N, O ou F).

Exemple :



Comme l'atome d'hydrogène impliqué dans une liaison polarisée est partiellement déficient en électron, un atome voisin de petite taille, porteur d'un doublet libre, peut s'approcher assez aisément du noyau de l'hydrogène et ainsi partager, avec lui, une partie de sa densité électronique pour créer **des liaisons hydrogène** ou **ponts H**. Dans l'eau, les liaisons hydrogène sont « intermoléculaires », mais il existe également des liaisons hydrogène « intramoléculaires » qui s'établissent entre différentes parties d'une même molécule (protéines).

Les liaisons hydrogène sont responsables des propriétés remarquables de l'eau (voir chapitre 6, fiche 4).

Ce sont des interactions dirigées et fortes, leur énergie peut varier entre 5 et 40 kJ · mol^{-1}.

Elles jouent un rôle important dans la chimie de la santé et de la vie :

– La structure 3D des protéines est en grande partie déterminée par l'existence de ponts hydrogène intramoléculaires qui se forment entre les atomes d'hydrogène et les atomes d'oxygène ou d'azote des acides aminés.

– Les acides nucléiques doivent également leur organisation en double hélice aux ponts hydrogène qui se créent entre les bases azotées de leurs squelettes. Ce sont ces ponts hydrogène qui, par leur clivage et leur reformation aisée, permettent la réplication des brins de l'ADN et la sauvegarde du matériel génétique.

Les liaisons hydrogène s'ajoutent aux forces de Van der Waals pour assurer la cohésion de la matière. L'intensité de toutes ces forces permet d'expliquer, au cas par cas, pourquoi, dans les conditions habituelles de température et de pression, un composé se trouve soit en phase gazeuse, soit sous forme liquide ou solide.

Fiche 4

L'état gazeux

Les gaz sont formés de molécules ou d'atomes qui se maintiennent très éloignés les uns des autres, de sorte que les interactions entre particules peuvent, dans la plupart des cas, être négligées (en particulier à 0 °C et sous 1 atm).

Notons que pour un gaz, la température de 0 °C (273,15 K) est une température élevée et que la pression de 1 atm correspond à une basse pression.

À l'état gazeux, les molécules sont animées en permanence de mouvements aléatoires rapides qui les empêchent d'interagir entre elles. Les gaz occupent l'entièreté du volume qui leur est offert. Ils sont très facilement compressibles ou expansibles.

Copyright © 2015 Dunod.

Dans un gaz, les mouvements des particules (molécules ou atomes) sont des mouvements rectilignes, aléatoires, interrompus par des collisions entre particules ou par des collisions entre les particules et les parois du récipient qui le confine. La vitesse et la direction du mouvement d'une particule, à un moment précis, sont donc imprévisibles. Les collisions sont élastiques, c'est-à-dire qu'elles ne s'accompagnent d'aucune perte d'énergie au moment du choc (conservation de la quantité de mouvement). On considère ainsi que dans un gaz, il y a conservation de l'**énergie cinétique moyenne** des particules.

Dans un **gaz monoatomique**, l'énergie cinétique moyenne des particules est une énergie de translation, directement corrélée à la température du gaz, les particules de gaz se déplaçant plus lentement à basse température qu'à haute température (voir fiche 9). Il s'agit d'une grandeur moyenne car toutes les particules de gaz ne se déplacent pas à la même vitesse et les nombreux chocs élastiques redistribuent, en permanence, l'énergie cinétique entre les particules.

Lorsque les particules de gaz entrent en collision avec les parois du récipient, elles exercent une force sur celles-ci. L'ensemble de ces forces, ramené par unité de surface, définit la pression du gaz (P) :

$$P = \frac{F}{S}$$

F est la force exprimée en Newton, S est la surface exprimée en mètre carré.

L'unité de pression est le Pascal (Pa). Celui-ci est défini comme résultant d'une force d'un Newton qui s'exerce sur une surface d'un mètre carré (WWW).

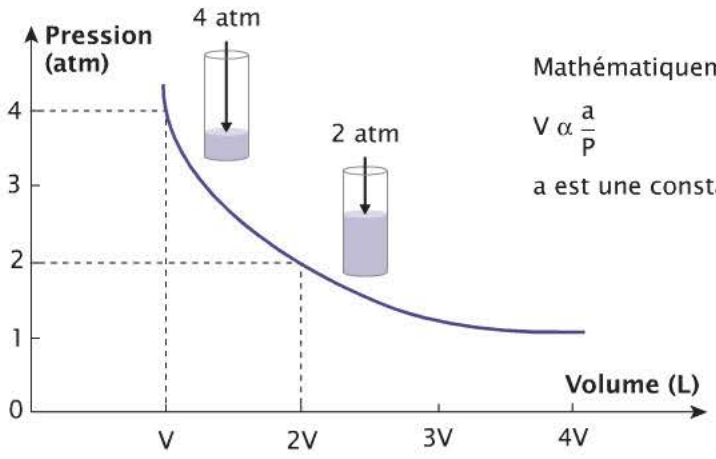
Un gaz est également caractérisé par trois autres grandeurs physiques : sa température (T), son volume (V) et sa quantité de matière (n).

Ces quatre paramètres (P, T, V et n) sont reliés par différentes relations connues sous le nom de loi de Boyle-Mariotte, loi de Charles et Gay-Lussac et loi d'Avogadro.

Fiche 5

La loi de Boyle-Mariotte

La loi de Boyle-Mariotte relie le volume à la pression du gaz : « *À température constante, le volume d'un gaz est inversement proportionnel à sa pression.* »



Mathématiquement :

$V \propto \frac{a}{P}$

a est une constante de proportionnalité

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Les applications de la loi de Boyle-Mariotte sont nombreuses (les mouvements respiratoires par exemple). La valeur exacte de la constante n'a pas besoin d'être connue pour appliquer la loi entre deux volumes de gaz sous des pressions différentes, à température constante :

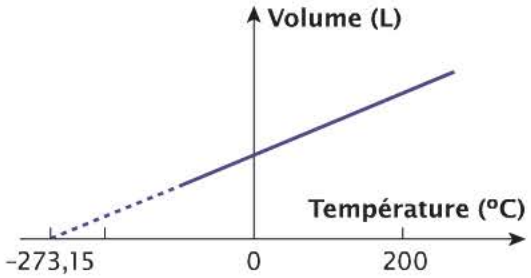
$$P_{\text{initiale}} \cdot V_{\text{initial}} = a = P_{\text{finale}} \cdot V_{\text{final}}$$

Dans cette expression, on peut utiliser les unités de son choix pour exprimer la pression et le volume.

Fiche 6

La loi de Charles et Gay-Lussac

La loi de Charles et Gay-Lussac relie le volume d'un gaz à sa température : « *À pression constante, le volume d'une quantité donnée de gaz est directement proportionnel à sa température.* »



Mathématiquement :

$V \alpha b \cdot T$

b est une constante de proportionnalité

On peut encore exprimer la loi, à pression constante, sous la forme :

$$\frac{V_{\text{initial}}}{T_{\text{initiale}}} = b = \frac{V_{\text{final}}}{T_{\text{finale}}}$$

Par extrapolation, on détermine que le volume du gaz est nul, lorsque la température est de – 273,15 °C. Cette température a été choisie par W. Thompson (Lord Kelvin) comme température du **zéro absolu** et est à l'origine d'une nouvelle échelle de température exprimée en Kelvin (unité S.I.).

Toute température, exprimée en degrés Celsius, peut être transformée en **degrés Kelvin** par l'expression :

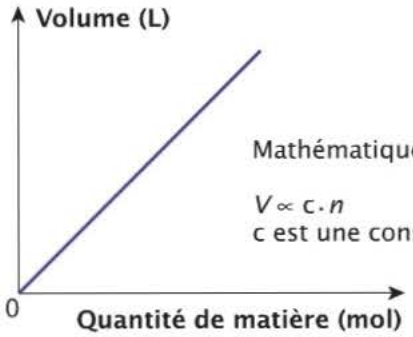
$$T(\text{K}) = T(°\text{C}) + 273{,}15\ °\text{C}$$

Fiche 7

La loi d'Avogadro

La loi d'Avogadro relie le volume d'un gaz à sa quantité de matière : « *À température et pression constantes, le volume d'un gaz est directement proportionnel à la quantité de gaz (exprimée en mol) que contient ce volume.* »

Copyright © 2015 Dunod.



Mathématiquement :

$V \propto c \cdot n$

c est une constante de proportionnalité

Le volume molaire d'un gaz est le volume occupé par une mole de ce gaz à température et pression constantes.

Le volume molaire d'un gaz à 0 °C et sous une pression de 1 atm (~$1 \cdot 10^5$ Pa) est égal à 22,41 L. Ces conditions de pression et de température sont nommées « conditions normales de T et de P » (T.P.N.).

Fiche 8

L'équation d'état des gaz parfaits

Les lois de Boyle-Mariotte, Charles et Gay-Lussac et Avogadro indiquent que le volume d'un gaz (V) est directement proportionnel à sa température en Kelvin (T), à sa quantité de matière (n) et est inversement proportionnel à la pression du gaz (P).

$$V \propto \frac{n \cdot T}{P} \text{ ou encore } \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = \text{constante} = \text{R}$$

La loi des gaz parfaits est représentée par l'équation :

$$P \cdot V = n \cdot \text{R} \cdot T$$

Cette équation est appelée **équation d'état des gaz parfaits** et R, la **constante molaire des gaz parfaits**.

Le **gaz parfait** est un modèle qui décrit le comportement idéal vers lequel tend un gaz réel. On considère dans un gaz parfait, que les molécules de gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que les interactions électrostatiques qui dépendent de la nature du gaz puissent être négligées. Ces conditions sont généralement rencontrées lorsque le gaz se trouve à haute température et sous basse pression.

La constante molaire des gaz parfaits (R) se calcule en remplaçant les différentes variables par leurs valeurs respectives à 0 °C et sous une pression d'1 atm, c'est-à-dire :

$$\text{R} = \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = \frac{1{,}01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times 22{,}41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273{,}15 \text{ K}} = 8{,}314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Lorsque, dans cette expression, la pression est exprimée en atm et le volume en litre, la constante des gaz parfaits est égale à 0,082 L · atm · mol^{-1} · K^{-1}.

L'équation d'état caractérise l'**énergie interne du gaz parfait**, à température et pression constantes. En effet :

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$P \cdot V = \frac{F}{S} \cdot S \cdot d = F \cdot d = \text{Travail} = \text{Énergie}$$

Dans cette expression, F symbolise la force, S une surface et d un déplacement.

Fiche 9

La théorie cinétique des gaz

L'énergie interne d'un gaz parfait est une énergie exclusivement cinétique puisque les molécules ou atomes ne sont pas supposés interagir entre eux, sauf au moment des collisions aléatoires.
À chaque collision, toute molécule de gaz peut acquérir ou perdre de l'énergie. Cependant, à température constante, l'énergie totale de l'ensemble des molécules reste constante. Dans ces conditions, on peut montrer, par un calcul statistique, que la pression exercée par le gaz vaut :

$$P = \frac{1}{3}\frac{N}{V} \cdot m\overline{v^2}$$

V est le volume de N molécules ou atomes ayant chacun une masse m.
$\overline{v^2}$ est la moyenne des vitesses au carré.
Cette équation peut être réécrite sous la forme :

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right)$$

Elle fait ainsi apparaître le terme ($\frac{1}{2}\ m\overline{v^2}$) qui représente l'énergie cinétique moyenne de translation ($\overline{E_{cin}}$) des molécules ou atomes de gaz.
Pour 1 mole de gaz monoatomique, on peut encore écrire :

$$RT = \frac{2}{3} \cdot N_A \cdot \overline{E_{cin}}$$

et montrer que pour une molécule :

$$\overline{E_{cin}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R \cdot T}{N_A} = \frac{3}{2}k \cdot T$$

k est la constante de Boltzmann $(R/N_A) = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$.
Cette expression spécifie que : « *L'énergie cinétique moyenne de translation d'un gaz monoatomique est directement proportionnelle à la température exprimée en Kelvin.* »
Pour un gaz monoatomique, le facteur $^3/_2$ décrit les degrés de liberté de mouvement d'un atome, c'est-à-dire toutes ses possibilités de mouvement dans l'espace, associées à la translation.
Si le gaz est diatomique ou polyatomique, des mouvements moléculaires supplémentaires sont à prendre en considération. Aux mouvements de translation, s'ajoutent des mouvements de rotation et de vibration des molécules.
Ces mouvements supplémentaires modifient la constante de proportionnalité qui lie $\overline{E_{cin}}$ et T : le facteur $^3/_2$ peut devenir $^5/_2$, $^7/_2$… $^N/_2$ selon le degré de complexité de la molécule (N : nombre entier).

Copyright © 2015 Dunod.

Il est impossible de mesurer directement la vitesse d'une molécule en particulier, on ne peut mesurer qu'une grandeur moyenne. Cependant, dans la majorité des cas, une grandeur appelée vitesse quadratique moyenne (v_{quad}) est une meilleure indication de la vitesse des molécules que la moyenne des vitesses.

On la définit de la manière suivante :

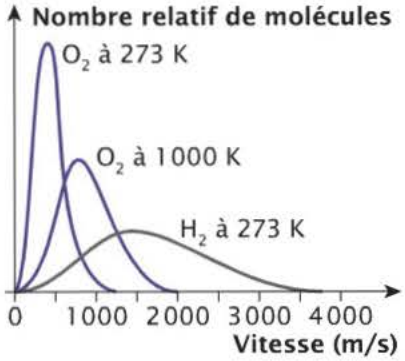
$$v_{quad} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$: **vitesse quadratique moyenne d'une mole de gaz**

Exemple : Si on calcule v_{quad} pour une mole de dihydrogène à 0 °C, on obtient une valeur de 1 836 m · s^{-1} ; ce qui correspond à environ 6 600 km · h^{-1}. (Pour obtenir la vitesse quadratique d'une mole de molécules de H_2, la masse molaire du gaz (M) doit être exprimée en kg.mol^{-1}).

Grâce à cette équation, on voit que la vitesse quadratique moyenne d'un gaz, à température ambiante, est très élevée. Elle est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse molaire (M) et directement proportionnelle à la racine carrée de la température (exprimée en Kelvin). Cette équation s'applique à toutes les molécules.

« La vitesse moléculaire est d'autant plus grande que la masse de la molécule est petite ou que la température est élevée. »

Les courbes obtenues en portant le nombre statistique de molécules d'une substance gazeuse se déplaçant à une vitesse donnée en fonction de cette vitesse sont appelées **courbes de distribution** (des vitesses) **de Maxwell-Boltzmann**.



Dans ce graphique, l'aire sous les trois courbe est la même : on considère une mole de particules. On observe que, lorsque la température augmente, le nombre de particules qui ont des vitesses élevées augmente. On observe également que, plus les particules sont légères, plus leur vitesse moyenne est élevée.

Ce modèle microscopique du gaz, où les particules sont considérées comme des points matériels sans volume propre et au libre parcours moyen élevé (distance parcourue par une molécule entre deux chocs successifs), est encore appelé « **théorie cinétique des gaz** ». Il permet d'expliquer les propriétés physiques observées pour les gaz à l'échelle macroscopique.

Fiche 10

Les gaz réels

En pratique, il arrive fréquemment à basse température (T << 0 °C) et sous haute pression (P >> 1 atm), qu'un gaz n'obéisse plus à la loi des gaz parfaits. En effet, dans ces conditions, il faut prendre en considération le fait que les molécules en se rapprochant les unes des autres, sous l'effet d'une augmentation de pression et en ralentissant sous

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

l'effet d'un abaissement de température, peuvent entrer en interaction les unes avec les autres. Les forces intermoléculaires ne sont alors plus négligeables et le gaz s'éloigne du comportement parfait. On le dit « réel » et il obéit à une relation qu'on dérive de l'équation des gaz parfaits de la façon suivante :

$$\text{Gaz parfaits} : P \cdot V = n \cdot \mathrm{R} \cdot T$$

$$\text{Gaz réels} : (P_{\text{mesurée}} + \mathrm{X}) \cdot (V_{\text{mesuré}} - \mathrm{Y}) = n \cdot \mathrm{R} \cdot T$$

– La pression mesurée est réduite à cause des interactions entre particules qui diminuent le nombre de chocs possibles de ces particules sur les parois du récipient. Par conséquent, on doit l'implémenter d'une quantité X afin de retrouver une grandeur analogue à celle du gaz parfait.

– Comme le volume mesuré est celui du récipient dans lequel se trouve le gaz, il faut prendre en compte le volume propre des particules et ce dernier doit être soustrait.

L'équation d'état des gaz réels, appelée **équation de Van der Waals**, prend la forme suivante :

$$\left(P + \frac{n^2 \mathrm{a}}{V^2}\right) \cdot (V - n\mathrm{b}) = n \cdot \mathrm{R} \cdot T$$

Les paramètres a et b dépendent de la nature du gaz et sont déterminés expérimentalement.

– Le paramètre a est associé aux interactions entre particules de gaz.

– Le paramètre b est associé au volume propre des particules, aussi appelé **covolume**.

Notons qu'à température ambiante (25 °C) et dans des conditions normales de pression (1 atm), on considère que la majorité des gaz obéissent à la loi des gaz parfaits.

Fiche 11

Les mélanges gazeux

Dans un mélange de gaz, en l'absence de réactions chimiques, un gaz individuel n'influence pas la pression des autres gaz présents dans le mélange. Chaque gaz exerce la même pression avant et après mélange.

La pression exercée par un gaz individuel (A) est appelée **pression partielle (p_A)**.

La pression totale d'un mélange gazeux (P_T) est égale à la somme des pressions partielles de chacun des constituants du mélange. Cette loi est connue sous le nom de **loi de Dalton** : $P_T = p_A + p_B + p_C + \ldots$

Considérant que chaque gaz se comporte comme s'il était parfait, on obtient en substituant :

$$P_T = n_A\left(\frac{\mathrm{R} \cdot T}{V}\right) + n_B\left(\frac{\mathrm{R} \cdot T}{V}\right) + n_C\left(\frac{\mathrm{R} \cdot T}{V}\right) + \ldots$$

$$P_T = (n_A + n_B + n_C + \ldots) \cdot \frac{\mathrm{R} \cdot T}{V} = n_T \cdot \frac{\mathrm{R} \cdot T}{V}$$

À température et volume constants, la pression totale est déterminée par la quantité de matière totale du mélange (n_T).

Comme chaque gaz se comporte de façon indépendante, on peut encore écrire :

$$\frac{p_A}{P_T} = \frac{n_A \cdot \mathrm{R} \cdot T \cdot V^{-1}}{n_T \cdot \mathrm{R} \cdot T \cdot V^{-1}} = \frac{n_A}{n_T} = x_A \qquad \text{ou} \qquad p_A = x_a \cdot P_T$$

Copyright © 2015 Dunod.

x_A est appelé **fraction molaire du gaz** : c'est le nombre de moles du gaz A exprimé en fonction du nombre total de moles de l'échantillon.

Exemple : La pression totale de l'air atmosphérique est égale à :

$$P_{air} = 1 \text{ atm} = pN_2 + pO_2 + pH_2O + pCO_2 + pAr + P\text{gaz en traces}$$

Comme on connaît la **composition de l'air : 78 % de N_2, 21 % de O_2**, x % de H_2O + y % de CO_2 + z % de Ar + …

$$P_{air} = 1 \text{ atm} = 0{,}78 \times (1 \text{ atm}) + 0{,}21 \times (1 \text{ atm}) + 0{,}x \times (1 \text{ atm}) + 0{,}y \times (1 \text{ atm}) + 0{,}z \times (1 \text{ atm}) + \ldots$$

Les pressions en H_2O, CO_2 et gaz nobles ne sont pas chiffrées car ces pressions, en particulier, dépendent des conditions atmosphériques (taux d'humidité) et du degré de pollution de l'air.

Fiche 12

L'état liquide

Dans **un liquide**, les molécules ou atomes sont au contact les uns des autres, sans ordre particulier. Les forces intermoléculaires y sont suffisantes pour assurer le maintien des particules dans un volume fixe, capable de s'écouler dans un récipient et d'épouser les formes de celui-ci. La structure du liquide est désordonnée. Le liquide est habituellement peu compressible et peu expansible.

Dans un liquide, les forces intermoléculaires sont importantes. Leur nature et leur intensité varient d'une substance à l'autre. Il est dès lors beaucoup plus difficile de décrire les liquides à l'aide d'une équation d'état générale, comme on peut le faire pour les gaz.

Nous nous intéresserons donc uniquement à quelques propriétés intéressantes des liquides :

– la pression de vapeur ;
– la tension superficielle ;
– la viscosité.

Fiche 13

La pression de vapeur

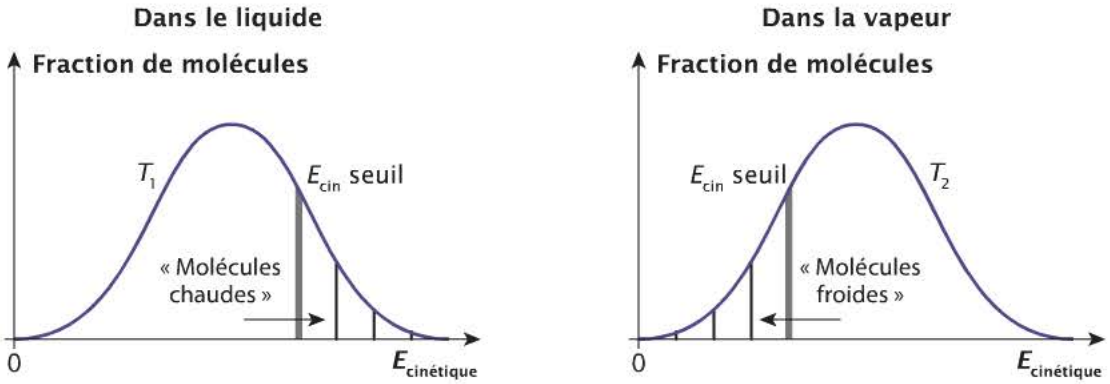
Un liquide exposé à l'air s'évapore au cours du temps en se transformant progressivement en vapeur (WWW). Ce phénomène porte le nom de **vaporisation**.

A l'échelle moléculaire, comme pour les gaz, les molécules à l'état liquide sont, en fonction de leur degré de complexité, animées de mouvements de translation, de rotation et de vibration qui permettent de définir, à une température précise, une énergie cinétique moyenne des molécules.

La courbe de distribution des vitesses ou des énergies cinétiques montre qu'il y a, dans un liquide, à une température donnée, une fraction de molécules dont l'énergie cinétique

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

est supérieure à une énergie seuil. Cette énergie seuil est l'énergie cinétique minimale que doivent posséder les molécules à la surface du liquide pour pouvoir vaincre les forces intermoléculaires exercées par leurs voisines et passer en phase gazeuse. En effet, si ces molécules se trouvent à la surface du liquide et si elles ont une énergie suffisante, elles peuvent échapper à l'attraction des molécules voisines et s'extraire du liquide. Ces molécules énergétiques ou « chaudes » quittent le liquide et passent à l'état de vapeur. Ainsi, avec le temps, si le récipient n'est pas étanche, l'entièreté du liquide finit par se vaporiser.



Si, à une température choisie, le phénomène se produit **dans un milieu fermé**, la vapeur reste au contact du liquide. L'ensemble des molécules de la phase vapeur peut être caractérisé par une courbe de distribution qui montre qu'il existe, cette fois, une fraction de molécules dont l'énergie est inférieure à une énergie seuil et qui n'ont donc pas la possibilité de se maintenir dans la phase vapeur. Ces molécules peu énergétiques ou « froides » vont, à la surface, être réabsorbées par le liquide.

Dès lors, à cette température, deux phénomènes inverses peuvent se produire :
– **la vaporisation** ou passage de la phase liquide → la phase vapeur ;
– **la condensation** ou passage de la phase vapeur → la phase liquide.

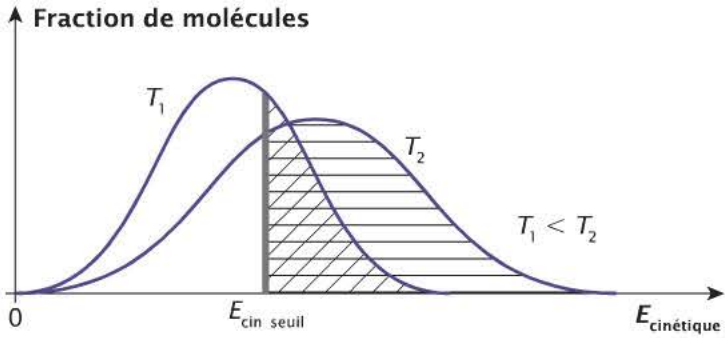
Lorsque ces deux phénomènes inverses ont des vitesses identiques, un équilibre dynamique s'installe entre le liquide et la vapeur :

$$\text{Liquide} \rightleftharpoons \text{Vapeur}$$

L'équilibre est dynamique car, en permanence à l'échelle moléculaire, certaines molécules de liquide quittent la phase vapeur alors qu'une fraction de molécules de vapeur regagne la phase liquide. Lorsque la vitesse de ces deux phénomènes opposés est la même, il y a équilibre. Ce phénomène n'est évidemment pas perceptible à l'échelle macroscopique.

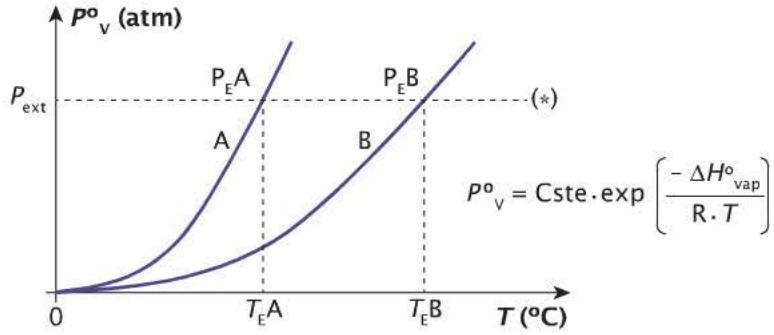
On appelle **pression de vapeur d'un liquide pur (P°_V)**, la pression partielle exercée par la vapeur sur le liquide, à une température définie, lorsqu'on se trouve en milieu fermé et que l'équilibre dynamique est en place. La pression de vapeur dépend de la nature du liquide (interactions moléculaires) et de la température : plus la température est élevée, plus la fraction de molécules « chaudes », c'est-à-dire qui possèdent une énergie supérieure à l'énergie seuil, est importante.

Copyright © 2015 Dunod.



La relation qui lie la pression de vapeur d'un liquide pur à la température est une fonction exponentielle.

Pour deux liquides A et B :



Le $\Delta H°_{vap}$ est **la variation d'enthalpie standard (ou chaleur) de vaporisation**. Il s'agit d'une énergie, qui correspond à la quantité de chaleur que doit absorber une mole de liquide pour se vaporiser à une température et une pression constantes. La variation d'enthalpie standard de vaporisation s'exprime en $kJ \cdot mol^{-1}$ et est toujours positive. En effet, pour que la température du liquide reste constante pendant le processus de vaporisation, le liquide qui s'est refroidi suite au départ de ses molécules « chaudes », doit absorber de la chaleur. On dit que le processus de vaporisation est un processus **endothermique**, car il nécessite un apport d'énergie. Le processus inverse, appelé condensation liquide ou liquéfaction, est, quant à lui, caractérisé par une variation d'enthalpie standard de condensation ($\Delta H°_{cond}$) négative : il s'agit d'un processus **exothermique** qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Dans le diagramme des pressions de vapeur, la ligne pointillée horizontale (*) coupe les courbes de pression de vapeur A et B ; ce qui permet de trouver les points d'ébullition (P_EA, P_EB) des deux liquides (A et B). **Le point d'ébullition** correspond à la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à la pression qui règne au-dessus du liquide, à l'intérieur du récipient fermé. Si la pression est de 1 atm, la température d'ébullition (T_E) est dite normale. Ce paramètre peut servir à identifier un liquide et est dépendant du type d'interactions qui s'exercent entre les molécules de liquide.

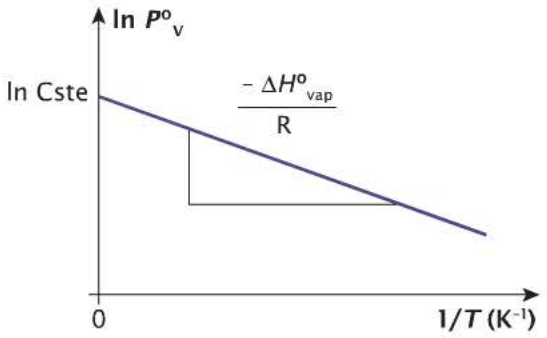
D'après le diagramme ci-dessus, le liquide « A » est plus volatil que le liquide « B » puisqu'à une pression donnée, sa température d'ébullition est plus faible ($T_EA < T_EB$), conséquence de sa variation d'enthalpie standard de vaporisation plus faible. La valeur de cette dernière est obtenue facilement en portant en graphique la relation logarithmique suivante ou **relation de Clausius-Clapeyron** :

$$\ln P°_V = \ln Cste - \frac{\Delta H°_{vap}}{R \cdot T}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Si on place en abscisse $1/T$ et en ordonnée $\ln P^{\circ}_{V}$, on obtient l'équation d'une droite de pente négative, dont le coefficient angulaire vaut $\frac{-\Delta H^{\circ}_{vap}}{R}$.

L'ordonnée à l'origine donne le ln de la Cste et R est la constante des gaz parfaits ($8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).



Le tableau ci-dessous reprend les températures d'ébullition à la pression de 1 atm et les variations d'enthalpie standard de vaporisation de quelques liquides :

Liquide	T_E (°C)	ΔH^{o}_{Vap} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Interactions
n-Pentane	25,8	36,1	London
n-Octane	125,7	41,5	London
Méthanol	65,0	38,0	VdW – ponts H
Ethanol	78,5	43,3	VdW – ponts H
Eau	100,0	44,0	VdW – ponts H

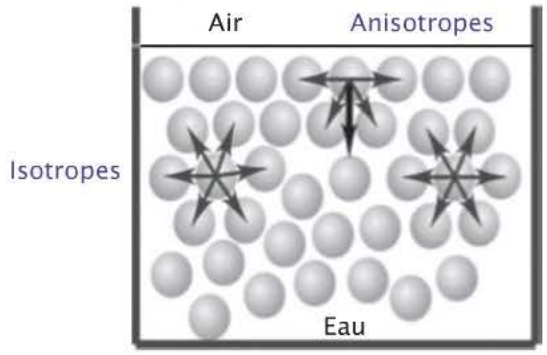
La variation d'enthalpie standard de vaporisation peut être directement corrélée à la nature des interactions qui s'établissent entre les molécules. Plus les interactions au sein du liquide sont importantes, plus ΔH^{o}_{vap} est élevé.

Fiche 14

La tension superficielle

Quelle que soit la nature des forces intermoléculaires dans un liquide pur, les molécules à l'intérieur du liquide sont attirées dans toutes les directions de l'espace par toutes les molécules voisines. La résultante des forces d'attraction dues aux **interactions isotropes** (forces identiques dans toutes les directions) qui s'établissent au sein du liquide est donc plus faible que celle ressentie par les molécules à l'interface eau/air qui, elles, subissent des **forces d'attraction anisotropes** (qui ne sont pas identiques dans toutes les directions). À la surface, les molécules d'énergie plus élevée tendent, dès lors, à diminuer leur propre énergie en essayant de pénétrer dans le liquide ; ceci va avoir pour effet de diminuer la surface du liquide autant que possible, c'est-à-dire de rendre l'aire de la surface minimale (WWW).

Copyright © 2015 Dunod.



Aussi, lorsqu'on veut augmenter la surface d'un liquide, on doit lui fournir de l'énergie. On appelle **tension superficielle** (γ), le travail (en joules) à fournir pour augmenter de 1 mètre carré la surface d'un liquide.

La tension superficielle dépend des forces intermoléculaires comme le montre le tableau ci-dessous :

Liquide	T (°C)	γ (J · m^2)	Forces intermoléculaires
Eau	20	0,0729	Ponts H - VdW
	50	0,0679	Ponts H - VdW
Acide acétique	20	0,0276	Ponts H - VdW
Ethanol	20	0,0223	Ponts H - VdW
Acétone	20	0,0237	VdW
n-Hexane	20	0,0218	London
n-Octane	20	0,0184	London

Les interactions intermoléculaires sont beaucoup plus importantes dans l'eau (deux moles de ponts hydrogène en plus des différentes interactions de Van der Waals) que dans l'acide acétique (VdW et 1 mole de ponts H), l'acétone (VdW), le *n*-hexane et le *n*-octane (uniquement forces de London). Cela se traduit par une valeur de tension superficielle beaucoup plus élevée pour l'eau que pour les autres liquides.

Les forces d'interactions diminuent lorsque la température s'élève et il en va de même pour la tension superficielle dans les liquides. C'est la tension superficielle qui permet de comprendre :

– pourquoi certains objets (aiguille en acier) peuvent flotter sur l'eau ;
– les phénomènes de mouillage (formation de gouttes sphériques) ;
– la formation de ménisque (concave ou convexe) entre un liquide et l'air ;
– les phénomènes de capillarité.

Fiche 15

La viscosité

Dans un liquide, les forces de cohésion entre molécules sont importantes, tant et si bien qu'un liquide va résister à l'écoulement uniforme non turbulent.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La plus ou moins grande propension d'un fluide à s'écouler dépend de la nature du fluide, donc des interactions entre les molécules. Lorsque les interactions sont fortes entre les molécules, le liquide est visqueux et s'écoule difficilement (miel, huile). Au contraire, si les interactions sont faibles, le liquide et l'écoulement sont fluides (eau, éthanol). Comme les interactions perdent de leur efficacité lorsque la température augmente, **la viscosité** (η) d'un liquide diminue lorsque la température s'élève. L'unité de viscosité utilisée actuellement est le Pascal · seconde (appelé anciennement Poiseuille).

Liquide	T (°C)	η (Pa · s)	Forces intermoléculaires
Eau	20	$1{,}002 \cdot 10^{-3}$	Ponts H – VdW
	50	$0{,}547 \cdot 10^{-3}$	Ponts H – VdW
Acétone	20	$0{,}326 \cdot 10^{-3}$	VdW
Méthanol	20	$0{,}590 \cdot 10^{-3}$	Ponts H – VdW
Huile d'olive	20	~ 0,100	London (WWW)

Fiche 16

L'état solide

Dans **un solide**, les particules constitutives peuvent être soit des atomes, soit des molécules, soit des ions. Ces particules (molécules, atomes, ions) sont très proches les unes des autres et les interactions entre elles sont beaucoup plus importantes dans un solide que dans les liquides, leur permettant de s'empiler et de former des agrégats compacts qui confèrent au solide un volume fixe et une forme bien définie. Les particules constitutives ont souvent un degré d'ordre élevé et leur mouvement est limité à quelques vibrations autour d'une position d'équilibre. Les solides sont de ce fait encore plus difficiles à comprimer que les liquides. Leur coefficient d'expansion est très faible.

Les **agrégats** de particules peuvent être tout à fait désorganisés : dans ce cas, le solide est **amorphe.** Il n'a pas de point de fusion net. Si, au contraire, il existe un ordre périodique, le solide est **cristallin**. Il peut aussi exister des solides **polycristallins**, qui sont constitués de petits monocristaux agglomérés et se présentant sous forme de poudre.

Pour les solides cristallins, il existe différents types de cristaux qu'on peut classer en fonction de la géométrie de la maille élémentaire qui les caractérise.

Fiche 17

La maille élémentaire

La **maille élémentaire** est le plus petit arrangement ordonné qu'on peut repérer dans un cristal et qui se répète dans les trois directions de l'espace pour former un réseau tridimensionnel.

Les particules qui constituent le cristal sont, pour la plupart, situées aux sommets d'une maille élémentaire. Ces positions sont appelées « **nœuds du réseau** ». Aussi, les

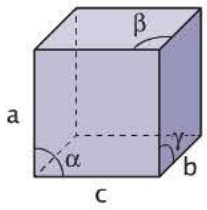
Copyright © 2015 Dunod.

seuls degrés de liberté de mouvement des particules dans un solide cristallin sont des mouvements de vibration autour des nœuds du réseau.

La maille élémentaire est caractérisée par six paramètres :

– trois longueurs (a, b, c) ;

– trois angles (α, β, γ).



Selon les valeurs respectives de ces six paramètres, on distingue les différents types de réseaux cristallins.

Fiche 18

Les réseaux cristallins

On distingue 7 **réseaux cristallins** différents et 14 **réseaux de Bravais** définis selon le degré de symétrie de la maille élémentaire.

Systèmes	Axes	Angles
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tétragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°$ et $\beta \neq 90°$
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$

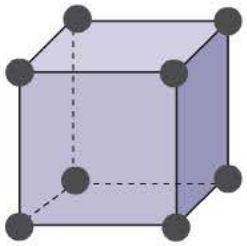
Exemple : au réseau cristallin cubique, correspondent trois réseaux de Bravais :

– **le réseau cubique simple** où seuls les sommets de la maille sont occupés par des particules (atomes, molécules, ions) ;

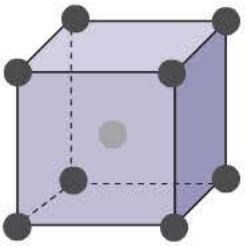
– **le réseau cubique centré** qui contient une particule additionnelle placée au centre de la maille élémentaire ;

– **le réseau cubique à faces centrées** qui contient six particules de plus que le réseau cubique simple et situées chacune au centre d'une face de la maille élémentaire.

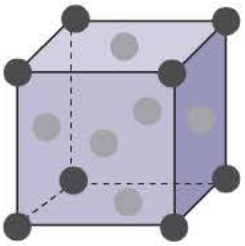
Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.



Cubique simple



Cubique centré



Cubique à faces centrées

À noter, tous les types de réseaux cristallins ne présentent pas des réseaux de Bravais.

Les structures cristallines se déterminent expérimentalement grâce à l'utilisation de rayons X dont la longueur d'onde est comparable aux dimensions de la maille élémentaire (~ 1 Å). Cette technique dite de « diffraction des RX » ne sera pas abordée dans cet ouvrage.

Fiche 19

Les différents types de cristaux

Les solides cristallins, quel que soit le système cristallin auxquels ils appartiennent, peuvent également être classés en fonction du type de particules constitutives qu'on trouve aux nœuds du réseau et en fonction des interactions entre particules.

Les cristaux ioniques

Dans **les cristaux ioniques**, la maille est occupée par des **ions** (cations ou anions) disposés en alternance dans les trois directions de l'espace.

Exemples : NaCl, MgO, KBr…

Dans les cristaux ioniques, les forces de cohésion entre particules sont importantes et sont de nature électrostatiques (forces de Coulomb). Les propriétés physiques de ce type de cristaux se caractérisent comme suit :

– points de fusion élevés ;
– non-conducteurs de l'électricité à l'état solide mais conducteurs en solution ;
– solubles, pour la plupart, dans l'eau, créant des solutions conductrices de l'électricité ;
– cassants.

Les cristaux covalents

Dans **les cristaux covalents**, la maille est occupée par des **atomes**.

Exemples : $C_{diamant}$, $C_{graphite}$, SiO_2 (quartz)…

Les forces de cohésion entre particules sont de nature covalente (liaisons covalentes). Les propriétés physiques de ces cristaux se caractérisent par :

– des points de fusion élevés ;
– une non-conductivité de l'électricité (à l'exception du carbone graphite) ;
– leur insolubilité dans l'eau.

Copyright © 2015 Dunod.

Le diamant et le graphite sont deux **formes allotropiques** du carbone. On dit aussi que le carbone est polymorphe. Dans les deux cas, les mailles élémentaires sont occupées par des atomes de carbone mais, dans le cas du diamant, les atomes de carbone sont hybridés sp^3. Chaque atome de carbone (C) est lié à quatre autres atomes de C selon une disposition tétraédrique. Dans le cas du graphite, les atomes sont hybridés sp^2. Dans ce cas, les atomes de C forment une couche d'atomes. Chaque atome de C est lié à trois atomes de carbones disposés dans un même plan de manière à former une série d'anneaux hexagonaux.

Les cristaux moléculaires

Dans **les cristaux moléculaires**, la maille est occupée par des **molécules**.

Exemples : HCl, $CHCl_3$, CO_2, CCl_4, H_2O, NH_3, CH_3COOH, aspirine, glucose…

Les forces de cohésion entre particules sont de nature dipolaire (forces de Van der Waals et ponts hydrogène). Ils présentent les propriétés physiques suivantes :

– une gamme étendue de points de fusion, qui sont généralement plus faibles que ceux des cristaux covalents et ioniques ;
– pas de conductivité électrique ;
– une solubilité ou insolubilité dans l'eau selon le cas.

Les cristaux métalliques

Dans **les cristaux métalliques**, la maille est occupée par des **cations** entourés d'électrons délocalisés (« mer d'électrons »).

Exemples : Na, Mg, Cu, Zn, Pb…

Les forces de cohésion entre particules sont de nature métallique (liaisons métalliques). Ils présentent les propriétés physiques suivantes :

– points de fusion très élevés ;
– conductivité électrique élevée ;
– insolubilité dans l'eau (certains réagissent avec l'eau).

Dans le contexte de la description des liaisons métalliques, deux théories coexistent : celle de l'électron libre et celle de la théorie des bandes. Ces théories ne seront pas développées dans cet ouvrage.

Fiche 20

Les changements d'état

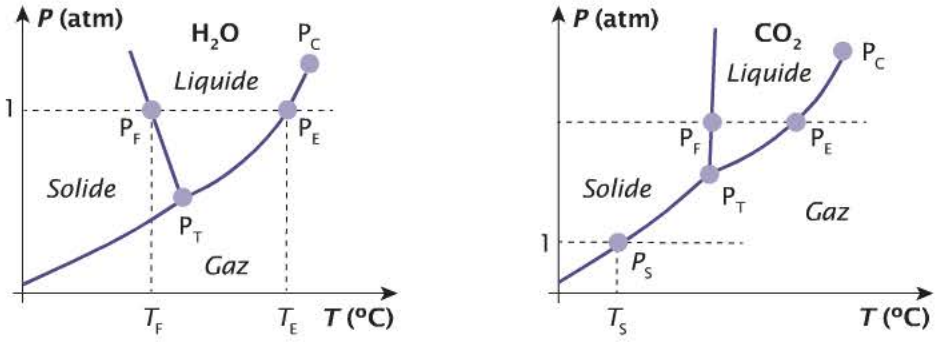
Lorsque les conditions de pression et de température se modifient, il peut y avoir, pour une substance, passage par les trois états de la matière (WWW).

Exemple : Lorsqu'on passe de –10 °C à 120 °C sous une pression de 1 atm, l'eau passe respectivement de l'état solide à l'état liquide et ensuite de l'état liquide à l'état gazeux.

Ces changements de phases sont représentés dans un **diagramme de phases** ou **diagramme d'états**. Un diagramme de phases est une représentation graphique des conditions de P et de T dans lesquelles une substance existe à l'état soit solide, soit liquide, soit gazeux.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exemple : Dans le cas de l'eau et du dioxyde de carbone, les représentations graphiques des phases et des changements de phases sont les suivantes :



P_F représente le point de fusion, caractérisé par une température (T_F) et une pression (P_F). P_E représente le point d'ébullition, caractérisé par une température (T_E) et une pression (P_E).

Les différentes plages entre les courbes représentent les intervalles de température et de pression pour lesquels la substance existe dans un état physique défini (solide, liquide ou gazeux).

Les courbes qui séparent ces différentes surfaces représentent les conditions de température et de pression pour lesquelles les deux états coexistent simultanément et sont en équilibre. Ces courbes portent habituellement un nom :

• La courbe solide – liquide est appelée **courbe de fusion**. Le changement d'état correspondant est appelé :

– **fusion** si le passage concerne la transformation solide → liquide

– **solidification** ou **congélation** si le passage concerne le passage liquide → solide

• La courbe liquide – gaz est appelée **courbe de vaporisation**. Le changement d'état correspondant est appelé :

– **vaporisation** si le passage concerne la transformation liquide → gaz

– **liquéfaction** ou **condensation liquide** si le passage concerne le passage gaz → liquide

• La courbe solide – gaz est appelée **courbe de sublimation**. Le changement d'état correspondant est appelé :

– **sublimation** si le passage concerne la transformation solide → gaz

– **condensation** si le passage concerne le passage gaz → solide

À l'intersection des trois courbes, les trois états coexistent simultanément à l'équilibre : c'est une situation unique appelée **point triple** (P_T). Ce point est caractéristique de la substance et est défini par une valeur de température et une valeur de pression uniques.

Dans le diagramme de phases de l'eau, au-dessus du point triple, toute ligne horizontale coupe les courbes de fusion et de vaporisation et permet de trouver les points de fusion (P_F) et d'ébullition (P_E) à la pression considérée. Si la pression est de 1 atm (lignes horizontales 1 sur les diagrammes), les points de fusion et d'ébullition sont dits normaux et sont caractéristiques de la substance, au même titre que le point triple.

Si le solide existe sous plusieurs formes (cristallines ou amorphes) et est donc polymorphe, on peut observer plusieurs points où trois phases coexistent (plusieurs points triples). Pour un solide non polymorphe, le point triple caractérise l'équilibre entre les trois phases : $S \rightleftharpoons L \rightleftharpoons G$.

Copyright © 2015 Dunod.

Dans le diagramme de phases du CO_2, à la pression de 1 atm, la substance passe directement de l'état solide à l'état gazeux et le point sur la courbe représente le point de sublimation (P_S). À pression atmosphérique, le CO_2 ne se présente donc jamais à l'état liquide mais sous forme de « glace sèche ».

On remarquera que dans les diagrammes de phases, la courbe de vaporisation s'arrête en un point appelé **point critique** (P_C). Celui-ci est caractérisé par une température et une pression particulières, caractéristiques de la substance considérée. La température critique est la température la plus élevée à laquelle un liquide et sa vapeur peuvent coexister en équilibre en tant qu'états physiques distincts. Au-delà de cette température, la masse volumique du liquide diminue, celle du gaz augmente et l'interface entre le liquide et le gaz disparaît. Il devient donc impossible de distinguer les deux états. On parle alors d'un « fluide supercritique ».

Plusieurs phénomènes physiques peuvent être interprétés grâce aux diagrammes d'états :

– la formation de grêle et la lyophilisation (WWW) dans le cas de l'eau (voir exercice n° 30) ;

– le principe d'un extincteur dans le cas du CO_2 (voir exercice n° 31).

Lorsqu'on veut connaître le nombre de degrés de liberté dont on dispose à un endroit donné du diagramme de phases (c'est-à-dire le nombre de paramètres physiques qu'on peut modifier sans changer l'état du système), on fait appel à la variance.

Fiche 21

La variance

La variance est le nombre de paramètres qu'on peut fixer librement, en tant qu'expérimentateur, sans rompre l'équilibre dans lequel le système se trouve.

La variance (v) est définie par la relation : $v = C + n - \phi - R$

C représente le nombre de constituants du système. n correspond à la contribution de la température et de la pression. ϕ est le nombre de phases. R est le nombre de réactions chimiques dans lesquelles sont impliqués les différents constituants C.

Exemple n° 1

Si on se trouve, dans le diagramme de phases de l'eau, en un point de la courbe de vaporisation, le calcul de la variance s'effectue comme suit :

$C = 1$ (un seul constituant : H_2O) ; $n = 2$ (P et T) ; $\phi = 2$ (les phases liquide et gazeuse) ; $R = 0$

$v = 1 + 2 - 2 - 0 = 1$

Interprétation : si on veut garder les deux phases en équilibre, on ne peut modifier qu'un paramètre à la fois :

– si on modifie la température, la pression du système s'adapte automatiquement ;

– si on modifie la pression, c'est la température qui s'adapte « *de facto* » de manière à garder le point sur la courbe, c'est-à-dire l'équilibre.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exemple n° 2

Si on se trouve, au point triple, dans le diagramme de phases de l'eau, le calcul de la variance s'effectue comme suit :

$C = 1$ (un seul constituant : H_2O) ; $n = 2$ (P et T) ; $\phi = 3$ (les phases solide, liquide et gazeuse) ; $R = 0$

$v = 1 + 2 - 3 - 0 = 0$

Interprétation : si on veut garder les trois phases du composant en équilibre, on ne peut modifier aucun des paramètres. Le point triple est donc bien un point unique du diagramme de phases, caractéristique du constituant.

Exemple n° 3

Pour l'eau liquide, si on trouve dans une phase unique, la variance sera égale à 2.

$v = C + n - \phi - R$

$v = 1 + 2 - 1 - 0 = 2$

On peut, dans des intervalles de pression et de température raisonnables, modifier les deux paramètres à la fois.

Copyright © 2015 Dunod.

QCM

Interactions moléculaires

1. **Les interactions de London sont des interactions :**

- ❑ a. dipôle – ion
- ❑ b. dipôle permanent – dipôle permanent
- ❑ c. dipôle permanent – dipôle induit
- ❑ d. dipôle instantané – dipôle induit
- ❑ e. de Coulomb

2. **Les forces d'interactions de Van der Waals varient de la façon suivante :**

- ❑ a. en $1/r$
- ❑ b. en $1/r^2$
- ❑ c. en $1/r^5$
- ❑ d. en $1/r^6$
- ❑ e. en $1/r^7$

3. **Considérez les mélanges liquides suivants :**

1) Acétone – acétone
2) Méthanol – méthanol
3) Acétone – méthanol
4) Propane – eau
5) Propane – acétone

Dans quelle situation la formation de ponts hydrogène est-elle possible ?

- ❑ a. Pour les mélanges 1, 2
- ❑ b. Pour les mélanges 1, 3
- ❑ c. Pour les mélanges 2, 3
- ❑ d. Pour les mélanges 2, 4
- ❑ e. Pour les mélanges 1, 5

4. **Quel composé de chaque paire possède les forces intermoléculaires attractives les plus fortes ?**

1) Al(*s*) ou $I_2(s)$
2) $CHCl_3(l)$ ou $CH_4(g)$
3) $CH_3OH(l)$ ou $C_2H_5OH(l)$
4) $C_2H_5Cl(l)$ ou $C_2H_5OH(l)$

- ❑ a. I_2 – CH_4 – C_2H_5OH – C_2H_5Cl
- ❑ b. Al – $CHCl_3$ – C_2H_5OH – C_2H_5OH
- ❑ c. Al – $CHCl_3$ – CH_3OH – C_2H_5Cl
- ❑ d. I_2 – $CHCl_3$ – CH_3OH – C_2H_5OH
- ❑ e. Al – CH_4 – CH_3OH – C_2H_5Cl

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

5. **Laquelle des cinq molécules suivantes est non polaire ?**

❑ a. HCl ❑ c. SO_3 ❑ e. SO_2

❑ b. H_2O ❑ d. NO_2

6. **Quels sont les composés capables de former, à l'état liquide, des liaisons hydrogène entre eux ?**

1) CH_3F

2) $CHCl_3$

3) CH_3–O–CH_3

4) CH_3OH

5) CH_3NH_2

❑ a. Ils peuvent tous former des liaisons hydrogène.

❑ b. Seuls les composés contenant un ou plusieurs atomes d'halogène.

❑ c. Seuls les composés contenant un atome d'oxygène.

❑ d. Seul le composé contenant un atome d'azote.

❑ e. Seuls les deux derniers composés sont capables de former des liaisons hydrogène.

7. **Pourquoi la température d'ébullition normale de l'ammoniac NH_3 (–33,0 °C) est-elle plus élevée que celle de la phosphine PH_3 (–87,7 °C) ?**

❑ a. La masse molaire du NH_3 est plus petite que celle du PH_3.

❑ b. Les forces de London sont plus fortes pour le NH_3 que pour le PH_3.

❑ c. La pression de vapeur du NH_3 est plus grande que celle du PH_3.

❑ d. Il y a des liaisons hydrogène dans le NH_3 et pas dans le PH_3.

❑ e. PH_3 est polaire alors que NH_3 l'est beaucoup moins.

État gazeux

8. **À 25 °C, parmi les gaz suivants : F_2 – Ne – N_2O – NO – C_2H_2 – N_2 – Cl_2 – H_2S, quels sont ceux qui se déplacent plus lentement que le dioxygène ?**

❑ a. Ne – C_2H_2

❑ b. tous les gaz se déplacent à la même vitesse

❑ c. tous les gaz non-diatomiques

❑ d. C_2H_2 – Ne – N_2O – NO

❑ e. F_2 – H_2S – N_2O – Cl_2

9. **Une mole d'éthanol gazeux (C_2H_5OH) est placée dans un bécher de 250 mL et une deuxième mole d'éthanol gazeux est placée dans un bécher de 750 mL. Les deux béchers sont couverts (fermés) et maintenus à la même température. La pression partielle de l'éthanol dans le bécher de 250 mL est de 90 mmHg. Que vaut la pression partielle de l'éthanol dans la phase gazeuse du bécher de 750 mL sachant que la pression extérieure est de 1 atm ?**

❑ a. 30 mmHg ❑ c. 90 mmHg ❑ e. 270 mmHg

❑ b. 45 mmHg ❑ d. 180 mmHg

Copyright © 2015 Dunod.

10. **Un échantillon gazeux d'éthane est introduit dans un tube scellé à 24,4 °C et sous une pression de 765,3 mmHg. Le tube peut supporter une pression maximale de 2,50 atm sans exploser. Quelle est la température maximale à laquelle celui-ci peut être chauffé ?**

- ❑ a. 60,6 °C
- ❑ b. 119,8 °C
- ❑ c. 465,6 °C
- ❑ d. 738,7 °C
- ❑ e. 746,9 °C

11. **Un échantillon de gaz, à 35,0 °C et à la pression de 760 mmHg, occupe un volume de 3,75 L. À quelle température devra-t-on porter le gaz pour réduire son volume à 3,00 L à la même pression ?**

- ❑ a. –26,6 °C
- ❑ b. 3,98 °C
- ❑ c. 28,0 °C
- ❑ d. 112,0 °C
- ❑ e. 246,5 °C

12. **À quelle température l'énergie cinétique totale de 0,30 mol d'hélium sera-t-elle la même que celle de 0,4 mol d'argon à 400 K ?**

- ❑ a. 260 K
- ❑ b. 400 K
- ❑ c. 505 K
- ❑ d. 533 K
- ❑ e. 897 K

13. **La vitesse quadratique moyenne est la plus élevée dans l'échantillon de gaz suivant :**

- ❑ a. 1,0 mol de He à 560 K
- ❑ b. 0,20 mol de CO_2 à 440 K
- ❑ c. 0,40 mol de O_2 à 480 K
- ❑ d. 0,5 mol de Ne à 500 K
- ❑ e. 2,0 mol de He à 140 K

14. **Considérons trois récipients de 1,0 L appelés A, B, C, contenant respectivement les gaz NO, NO_2 et N_2O dans les conditions normales de température et de pression (0 °C – 1 atm). Dans quel(s) flacon(s) les molécules ont-elles la plus grande énergie cinétique moyenne ?**

- ❑ a. Flacon A
- ❑ b. Flacon B
- ❑ c. Flacon C
- ❑ d. Flacons B et C
- ❑ e. A, B et C ont la même énergie

15. **Dans quelles conditions parmi celles proposées ci-dessous, le comportement d'un gaz réel se rapprocherait-il le plus du comportement d'un gaz parfait ?**

- ❑ a. 0,5 atm et 500 K
- ❑ b. 0,5 atm et 298 K
- ❑ c. 1 atm et 273 K
- ❑ d. 1 atm et 298 K
- ❑ e. 15 atm et 200 K

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

16. **Dans quelles conditions un gaz réel se rapproche-t-il du comportement parfait ?**

1) Quand le nombre de moles reste constant.

2) À haute pression et dans un petit volume.

3) À haute température et basse pression.

4) À basse température et haute pression.

5) Quand la température et la pression restent constantes.

❑ a. 3 ❑ c. 1 et 3 ❑ e. 1, 2 et 4

❑ b. 4 ❑ d. 1 et 4

État liquide

17. **En milieu fermé, quelle est l'affirmation exacte au sujet de la pression de vapeur (P_v^o) d'un liquide pur ?**

❑ a. P_v^o demeure constante lorsque la température augmente.

❑ b. P_v^o décroît de la moitié de sa valeur originale si le volume double.

❑ c. P_v^o est multipliée par deux si le volume double.

❑ d. P_v^o décroît de moitié si la surface du liquide est réduite de moitié.

❑ e. P_v^o est indépendante du volume de la phase vapeur.

18. **Les forces intermoléculaires d'un liquide A sont considérablement plus grandes que les forces intermoléculaires d'un liquide B. Parmi les propriétés suivantes, l'une d'elles est plus petite pour le liquide A :**

❑ a. La tension de vapeur du liquide à 20 °C

❑ b. La température à laquelle la pression de vapeur est de 100 mmHg

❑ c. La température critique

❑ d. La variation d'enthalpie standard de vaporisation du liquide

❑ e. La température d'ébullition normale

19. **Deux composés liquides, de même formule brute, ont une tension de vapeur de 400 mmHg aux températures proposées.**

Composés	T (°C)
CH_3-O-CH_3 : méthoxyméthane (éther diméthylique)	-37,8
CH_3-CH_2OH : éthanol	+63,5

Parmi les affirmations suivantes, quelle est celle qui est fausse ?

❑ a. Si on augmente la température, on augmente la tension de vapeur des deux liquides.

❑ b. Les forces intermoléculaires attractives sont plus fortes dans l'éthanol que dans l'éther diméthylique.

❑ c. La température d'ébullition normale de l'éther diméthylique sera plus élevée que celle de l'éthanol.

❑ d. La température d'ébullition de l'éthanol est élevée à cause des ponts hydrogène.

❑ e. La tension de vapeur d'un liquide est la pression partielle exercée par les molécules de vapeur en milieu fermé.

Copyright © 2015 Dunod.

20. **En système fermé, la pression de vapeur d'un liquide va augmenter si :**

- ❑ a. le liquide est transvasé dans un récipient dont la surface est beaucoup plus petite.
- ❑ b. le volume de liquide décroît.
- ❑ c. on augmente le volume de la phase vapeur.
- ❑ d. la température augmente.
- ❑ e. le nombre de moles du liquide décroît.

21. **La température normale d'ébullition d'un liquide :**

- ❑ a. est la température à laquelle le liquide et la vapeur sont en équilibre.
- ❑ b. varie avec la pression atmosphérique.
- ❑ c. est la température d'ébullition à laquelle la pression est de 1 atm.
- ❑ d. est la température à laquelle la pression de vapeur est égale à la pression extérieure.
- ❑ e. est directement proportionnelle à la masse moléculaire du liquide.

22. **Selon vous, lequel des liquides suivants a la tension superficielle la plus élevée : C_4H_{10}, C_8H_{18}, C_3H_8, l'éthanol (C_2H_5OH), l'octan-1-ol ($C_8H_{17}OH$) ?**

- ❑ a. C_4H_{10}
- ❑ b. C_8H_{18}
- ❑ c. C_3H_8
- ❑ d. C_2H_5OH
- ❑ e. $C_8H_{17}OH$

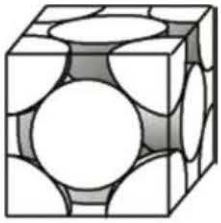
État solide

23. **Pour déterminer la structure tridimensionnelle d'un cristal, on fait appel :**

- ❑ a. aux ondes radio
- ❑ b. aux rayons γ
- ❑ c. aux rayons X
- ❑ d. aux rayons UV
- ❑ e. aux rayons IR

24. **Dans la maille élémentaire d'un cristal d'argent, représentée dans la figure ci-dessous, nous comptons par maille élémentaire :**

- ❑ a. 3 atomes
- ❑ b. 4 atomes
- ❑ c. 6 atomes
- ❑ d. 8 atomes
- ❑ e. 9 atomes.



25. **Dans un réseau cubique centré, on trouve, au total, par maille élémentaire du cristal (uniquement si on trouve 1 atome sur chaque nœud du réseau comme dans les métaux) :**

- ❑ a. 1 atome
- ❑ b. 2 atomes
- ❑ c. 3 atomes
- ❑ d. 4 atomes
- ❑ e. 5 atomes

26. **Parmi les composés suivants, un seul est classé comme solide moléculaire : KCl, Na_2SO_4, BN, Mg, Cholestérol ($C_{27}H_{45}OH$)**

- ❑ a. KCl
- ❑ b. Na_2SO_4
- ❑ c. BN
- ❑ d. Mg
- ❑ e. $C_{27}H_{45}OH$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Changements d'état

27. **Le point triple du diiode possède les coordonnées suivantes (90 mmHg et 115 °C). Pour le diiode liquide, laquelle des affirmations suivantes est vraie ?**

- ❑ a. Le diiode liquide est plus dense que le diiode solide.
- ❑ b. Le diiode liquide ne peut exister au-delà de 115 °C.
- ❑ c. Le diiode liquide ne peut exister à la pression d'1 atm.
- ❑ d. Le diiode liquide ne peut avoir une tension de vapeur inférieure à 90 mmHg.
- ❑ e. Le diiode liquide peut exister à la pression de 10 mmHg.

28. **Si la pression d'une substance au point triple est plus grande que 1 atm, quelle affirmation est vraie ?**

- ❑ a. Le solide se sublime sans fusion sous 1 atm.
- ❑ b. La température au point d'ébullition est plus basse que la température au point triple.
- ❑ c. Le point de fusion du solide est à une température plus basse que celle du point triple.
- ❑ d. Cette substance n'existe pas sous forme liquide.
- ❑ e. Cette substance n'existe que sous forme de gaz.

29. **Le point critique du CO est de –139 °C et 35 atm. Le CO liquide a une pression de vapeur de 5 atm à –171 °C. Pour le CO, laquelle des affirmations suivantes est vraie ?**

- ❑ a. CO est un gaz à –171 °C et 1 atm.
- ❑ b. Un récipient contenant du CO à 20 °C peut avoir une pression de 5 atm.
- ❑ c. Le gaz CO refroidi à –145 °C et 60 atm va condenser.
- ❑ d. Le point d'ébullition normal du CO est situé entre –171 °C et –139 °C.
- ❑ e. Le point triple du CO sera nécessairement supérieur à 1 atm.

30. **Un skieur met ses vêtements mouillés à sécher dehors, en hiver, par une température de –15 °C.**
Quel(s) est (sont) les changements d'états impliqués dans ce processus de séchage ?

- ❑ a. congélation et vaporisation
- ❑ b. congélation et fusion
- ❑ c. congélation – fusion et vaporisation
- ❑ d. congélation et sublimation
- ❑ e. vaporisation

Copyright © 2015 Dunod.

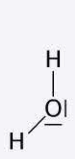
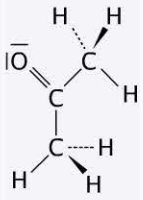
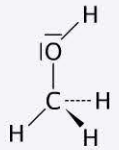
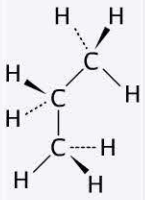
Réponses

Interactions moléculaires

1. **d.** Les forces de dispersion de London sont des interactions dipôle instantané – dipôle induit. Elles s'exercent aussi bien dans les molécules polaires que dans les molécules non polaires puisqu'elles sont associées aux déformations du nuage électronique résultant du « mouvement des électrons dans les orbitales ».

2. **e.** Les forces d'interactions de Van der Waals varient en $1/r^7$. Ce sont donc des forces de très courte portée.

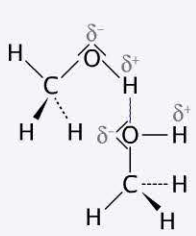
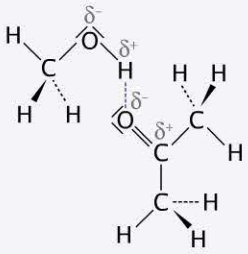
3. **c.** Représentons chacune des molécules des mélanges proposés :

Eau	Acétone	Méthanol	Propane
			

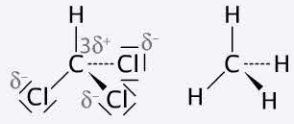
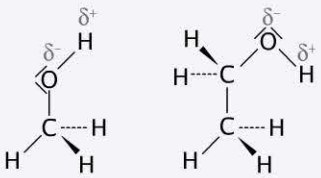
Pour la formation de ponts hydrogène, il faut la présence dans la molécule d'un atome d'hydrogène impliqué dans une liaison fortement polarisée qui le rend porteur d'une fraction de charge positive (δ^+) et un petit atome fortement électronégatif d'une molécule voisine, porteur d'un doublet d'électrons libre (paire non liante). Comparons la polarité de chaque type de liaisons impliquées dans ces molécules :

- liaison O-H : $\Delta\chi$ = 3,5(O) – 2,2(H) = 1,3 → liaison covalente polarisée ;
- liaison C-H : $\Delta\chi$ = 2,6(C) – 2,2(H) = 0,4 → liaison covalente faiblement polarisée ;
- liaison C-O : $\Delta\chi$ = 3,5(O) – 2,6(C) = 0,9 → liaison covalente polarisée.

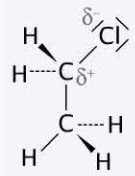
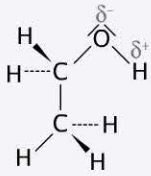
Les molécules d'acétone ne formeront pas de ponts hydrogène entre elles car aucun atome d'hydrogène n'est porteur d'une fraction de charge δ^+ importante (proposition 1). Il en est de même pour les molécules de propane aussi bien avec l'eau qu'avec l'acétone (propositions 4 et 5). Par contre, des ponts hydrogène (dessinés en bleu) peuvent se former :

entre des molécules de méthanol	entre des molécules d'acétone et de méthanol
	

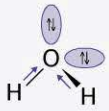
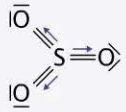
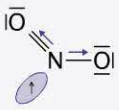
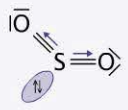
4. **b.** Recherchons, au sein de chaque paire de composés, le membre possédant les forces intermoléculaires attractives les plus fortes :

1) Al(*s*) ou I_2(*s*)	L'aluminium (**Al**) est un cristal métallique constitué de cations et d'électrons mobiles. Ces interactions sont fortes en énergie. Le diiode est, quant à lui, une molécule non polaire. Les seules interactions entre molécules sont des forces de London, plus faibles en énergie.	
2) $CHCl_3$(*l*) ou CH_4(*g*)		Comme CH_4 est non polaire, seules des interactions de London s'exercent entre les molécules. **$CHCl_3$** est polaire et toutes les interactions de Van der Waals s'exercent entre ces molécules.
3) CH_3OH(*l*) ou C_2H_5OH(*l*)		Ces deux molécules ont une petite chaîne carbonée et un site polaire (liaison O-H). Elles pourront toutes deux faire des interactions de Van der Waals et des ponts hydrogène. Néanmoins, **C_2H_5OH** possède une chaîne carbonée (non polaire) plus grande et les interactions (forces de London) entre ces molécules seront donc plus fortes.

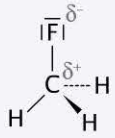
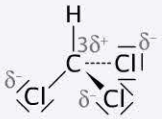
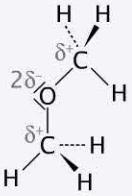
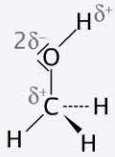
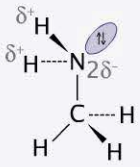
Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

4) $C_2H_5Cl(l)$ ou $C_2H_5OH(l)$			Ces deux molécules ont une petite chaîne carbonée et un site polaire (liaison C-Cl ou O-H). Elles pourront toutes deux faire des interactions de Van der Waals. Néanmoins, seules les molécules de **C_2H_5OH** pourront faire des ponts hydrogène entre elles (O avec doublets non-liants et H δ^+).

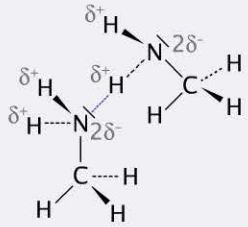
5. **c.** Représentons les cinq molécules proposées et calculons la différence d'électronégativité ($\Delta\chi$) pour chaque liaison. Nous pouvons ainsi dessiner un vecteur (en bleu) représentant la polarité éventuelle de la liaison.

HCl	**H_2O**	**SO_3**	**NO_2**	**SO_2**
				
$\Delta\chi$= 3,15 – 2,2 = 0,95	$\Delta\chi$= 3,5 – 2,2 = 1,3	$\Delta\chi$= 3,5 – 2,6 = 0,9	$\Delta\chi$= 3,5 – 3,0 = 0,5	$\Delta\chi$ = 3,5 – 2,6 = 0,9
Polaire	Polaire	Non polaire (les vecteurs s'annulent entre eux) (WWW)	Polaire	Polaire

6. **e.** Représentons chacun des composés proposés et indiquons si les liaisons sont polarisées :

CH_3F	**$CHCl_3$**	**$CH_3–O–CH_3$**	**CH_3OH**	**CH_3NH_2**
				

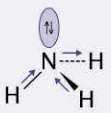
Seuls les deux derniers composés sont capables de former des liaisons hydrogène entre eux car ce sont les seuls à posséder dans leur structure des atomes d'hydrogène fortement δ^+. Un exemple de pont hydrogène entre deux molécules de CH_3OH est représenté à la réponse de la question 3. Voici une représentation de ponts hydrogène (en bleu) entre deux molécules de CH_3NH_2 :

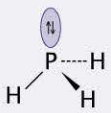


7. **d.** L'ammoniac et la phosphine ont toutes deux la même géométrie moléculaire, mais diffèrent par la polarité des liaisons qui les constituent :

– liaison N-H : $\Delta\chi$ = 3,0(N) – 2,2(H) = 0,8 → liaison covalente polarisée ;

– liaison P-H : $\Delta\chi$ = 2,2(H) – 2,15(P) = 0,05 → liaison covalente non polarisée.





La molécule d'ammoniac (polaire) peut réaliser des interactions intermoléculaires de Van der Waals (Keesom – Debye – London) et des ponts hydrogène, alors que la phosphine (non polaire) ne peut réaliser que

Copyright © 2015 Dunod.

des interactions de London. De ce fait, l'énergie à fournir pour rompre toutes les interactions entre molécules d'ammoniac sera plus grande que celle pour rompre les interactions entre molécules de phosphine. Par conséquent, la température d'ébullition normale de NH_3 sera plus élevée que celle de PH_3, notamment à cause de la présence des ponts hydrogène.

État gazeux

8. **e.** La vitesse des particules est inversement proportionnelle à la masse des particules. Par conséquent, parmi les gaz proposés, seuls les gaz plus lourds que le dioxygène ($M = 32{,}00\ g \cdot mol^{-1}$) se déplaceront plus lentement :
F_2 ($M = 38{,}00\ g \cdot mol^{-1}$) – H_2S ($M = 34{,}09\ g \cdot mol^{-1}$) – N_2O ($M = 44{,}02\ g \cdot mol^{-1}$) – Cl_2 ($M = 70{,}90\ g \cdot mol^{-1}$)
Les autres gaz sont plus légers que le dioxygène et se déplacent donc plus rapidement :
Ne ($M = 20{,}18\ g \cdot mol^{-1}$) – NO ($M = 30{,}01\ g \cdot mol^{-1}$) – C_2H_2 ($M = 26{,}04\ g \cdot mol^{-1}$) – N_2 ($M = 28{,}02\ g \cdot mol^{-1}$)

9. **a.** À température constante, la loi de Boyle-Mariotte peut être utilisée :

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \quad \rightarrow \quad 90\ mmHg \times 0{,}25\ L = P_2 \times 0{,}75\ L \quad \rightarrow \quad P_2 = 30\ mmHg$$

10. **c.** Tout d'abord, convertissons la pression de mmHg en atmosphère :

$$\frac{765{,}3\ mmHg}{760\ mmHg} = 1{,}01\ atm$$

et la température en Kelvin : $24{,}4\ °C + 273{,}15 = 297{,}55\ K$

Pour un gaz, le nombre de mole de gaz peut être calculé comme suit :

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

Dans cet exercice, le nombre de moles de gaz est constant ainsi que le volume. Nous avons donc :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \rightarrow \quad \frac{1{,}01\ atm}{297{,}55\ K} = \frac{2{,}50\ atm}{T_2} \quad \rightarrow \quad T_2 = 738{,}7\ K = 465{,}6\ °C$$

11. **a.** Tout d'abord, convertissons la température en Kelvin : $35{,}0\ °C + 273{,}15 = 308{,}15\ K$
À pression constante, la loi de Charles et Gay-Lussac peut être utilisée :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \rightarrow \quad \frac{3{,}75\ L}{308{,}15\ K} = \frac{3{,}00\ L}{T_2}$$

$T_2 = 246{,}5\ K = -\ 26{,}6\ °C$

12. **d.** L'argon et l'hélium sont tous deux des gaz monoatomiques. L'énergie cinétique totale se calcule donc de la même manière : $\overline{E_{cin}} = \frac{3}{2}\, n \cdot R \cdot T$

D'après l'énoncé, il faut que :

$$\overline{E_{cin}}(He) = \overline{E_{cin}}(Ar)$$

$$\frac{3}{2} \times 0{,}3\ mol \times R \times T = \frac{3}{2} \times 0{,}4\ mol \times R \times 400\ K$$

$T = 533\ K$

13. **a.** La vitesse quadratique moyenne est inversement proportionnelle à la masse molaire :

$$v_{quad} = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}}$$

Plus le gaz sera léger, plus la vitesse quadratique moyenne sera élevée.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Pour l'échantillon le plus léger (He), la température la plus élevée (560 K) induit la vitesse quadratique la plus élevée. Par contre, la vitesse quadratique moyenne est indépendante du nombre de moles de gaz impliqué. Vérification par calcul :

a) 1,0 mol de He à 560 K :

$$v_{quad} = \sqrt{\frac{3 \times 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 560\ K}{4{,}00 \cdot 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}}} = 1\,869\ m \cdot s^{-1}$$

b) 0,20 mol de CO_2 à 440 K :

$$v_{quad} = \sqrt{\frac{3 \times 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 440\ K}{44{,}01 \cdot 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}}} = 499\ m \cdot s^{-1}$$

c) 0,40 mol de O_2 à 480 K :

$$v_{quad} = \sqrt{\frac{3 \times 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 480\ K}{32{,}00 \cdot 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}}} = 612\ m \cdot s^{-1}$$

d) 0,5 mol de Ne à 500 K :

$$v_{quad} = \sqrt{\frac{3 \times 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 500\ K}{20{,}18 \cdot 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}}} = 786\ m \cdot s^{-1}$$

e) 2,0 mol de He à 140 K :

$$v_{quad} = \sqrt{\frac{3 \times 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 140\ K}{4{,}00 \cdot 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}}} = 934\ m \cdot s^{-1}$$

14. **d.** Les trois récipients A, B, C se trouvent dans les mêmes conditions de volume, pression et température. La nature du gaz qu'ils contiennent diffère (NO, NO_2 et N_2O). Sachant que l'énergie cinétique moyenne dépend directement de la complexité du gaz (monoatomique, diatomique…) :

$$\overline{E_{cin}} = \frac{N}{2} RT \quad \text{avec N = nombre de degrés de liberté de mouvement}$$

Les deux molécules triatomiques (NO_2 et N_2O) auront par conséquent la plus grande énergie cinétique moyenne.

15. **a.** Le comportement d'un gaz réel se rapproche le plus du comportement d'un gaz parfait à basses pressions et hautes températures : 0,5 atm et 500 K.

16. **a.** À haute température et basse pression, ces deux paramètres deviennent négligeables car les particules de gaz sont tellement agitées que les interactions entre elles deviennent minimes.

État liquide

17. **e.** La pression de vapeur (P°_V) ne dépend que de la température (T) et de la nature du composé (*via* le ΔH°_{vap}) :

$$P^\circ_V = \text{Cste} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ_{vap}}{R \cdot T}\right)$$

Elle ne dépend pas de la surface de contact entre les phases liquide et gazeuse, ni du volume de liquide ou de la phase vapeur.

18. **a.** Comme les forces intermoléculaires du liquide A sont considérablement plus grandes que les forces intermoléculaires du liquide B, les molécules sont « emprisonnées » en phase liquide et un moins grand nombre de molécules passent en phase vapeur par unité de temps. Par conséquent, la tension de vapeur du liquide A sera plus petite que celle du liquide B.

Copyright © 2015 Dunod.

La température à laquelle la pression de vapeur est de 100 mmHg et la température critique seront plus élevées pour le liquide A que pour le liquide B. De plus, il faudra fournir plus d'énergie pour rompre toutes ces interactions afin de faire passer le liquide A en phase vapeur que pour le liquide B. La température d'ébullition normale et la variation d'enthalpie standard de vaporisation du liquide A seront également plus élevées que celles du liquide B.

19. **c.** Deux composés liquides, de même formule brute, ont une tension de vapeur de 400 mmHg.

Composés	T (°C)
CH_3–O–CH_3 : éther diméthylique (méthoxyméthane)	–37,8
CH_3–CH_2OH : éthanol	+63,5

Les deux molécules sont représentées à la réponse des questions 4 et 6.

Ces deux molécules sont polaires. Néanmoins, les molécules d'éthanol peuvent réaliser des ponts hydrogène entre elles. De ce fait :

– les forces intermoléculaires attractives sont plus fortes dans l'éthanol que dans l'éther diméthylique ;

– la température d'ébullition de l'éthanol sera plus élevée que celle de l'éther diméthylique.

État solide

23. **c.** Les structures cristallines se déterminent expérimentalement grâce à l'utilisation de rayons X dont la longueur d'onde émise est comparable aux dimensions de la maille élémentaire (~ 1 Å).

24. **b.** La maille élémentaire d'un cristal d'argent est cubique à faces centrées (figure voir enoncé).

Dans cette maille, nous comptons un atome à chacun des huit sommets. Mais, comme chaque atome appartient à huit mailles adjacentes, nous ne tenons pas compte d'un atome mais d'1/8 atome.

L'atome en bleu dans le schéma ci-dessous est partagé entre quatre mailles grises et quatre mailles transparentes voisines.

De manière générale, la tension de vapeur d'un liquide est la pression partielle exercée par les molécules de liquide passées en phase vapeur en milieu fermé et si on augmente la température, on augmente la tension de vapeur des deux liquides.

Par conséquent, l'affirmation fausse est : « La température d'ébullition normale de l'éther diméthylique sera plus élevée que celle de l'éthanol ».

20. **d.** La pression de vapeur va augmenter si la température augmente (exemple pour H_2O dans la Table 4 des Tables de constantes). Voir explication QCM n° 17.

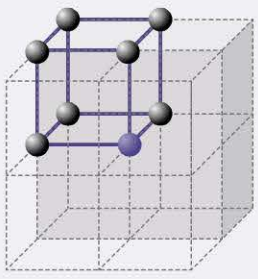
21. **c.** La température normale d'ébullition d'un liquide est la température d'ébullition à laquelle la pression est de 1 atm.

22. **e.** La tension superficielle dépend des forces intermoléculaires. Commençons donc par classer ces liquides par type d'interactions intermoléculaires possibles :

– interactions de London : C_3H_8, C_4H_{10} et C_8H_{18} (molécules non polaires) ;

– interactions de Van der Waals et ponts hydrogène : éthanol (C_2H_5OH) et octan-1-ol ($C_8H_{17}OH$).

De plus, l'octan-1-ol a une masse molaire plus grande et la molécule est allongée. De ce fait, les forces de London sont plus importantes. Ses interactions intermoléculaires étant plus fortes, sa tension superficielle sera la plus élevée.

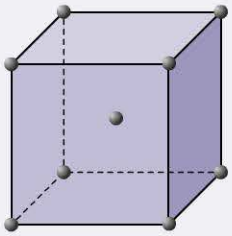


Au centre de chacune des six faces, un atome est partagé entre deux mailles adjacentes.

→ Nous comptons au total : $\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 1 + 3$ = 4 atomes par maille

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

25. **b.** Dans un réseau cubique centré, une particule additionnelle est placée au centre de la maille élémentaire :



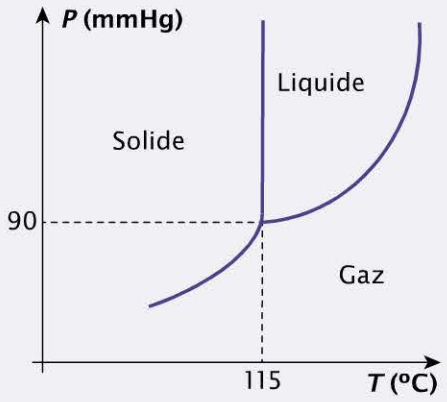
Nous comptons donc 8 × 1/8 d'atomes à chaque sommet (soit 1 atome) et 1 atome au centre de la maille, soit deux atomes au total.

26. **e.** Le seul solide moléculaire parmi les composés proposés est le cholestérol ($C_{27}H_{45}OH$). Dans ces solides (cristaux), la maille est occupée par des molécules et les forces de cohésion entre particules sont de nature dipolaires (forces de Van der Waals et ponts hydrogène).

Pour information, KCl et Na_2SO_4 sont des solides ioniques. Le nitrure de bore, BN ($\Delta\chi$ = 3,0 – 2,0 = 1,0), est un solide covalent. Le magnésium (Mg) est un cristal métallique.

Changements d'état

27. **d.** Dessinons le diagramme de phases du diiode, sachant que le point triple a les coordonnées suivantes (90 mmHg et 115 °C) :



Le diiode liquide ne peut avoir une tension de vapeur inférieure à 90 mmHg car le point triple est la limite inférieure de la courbe de vaporisation.

Les autres affirmations sont fausses :

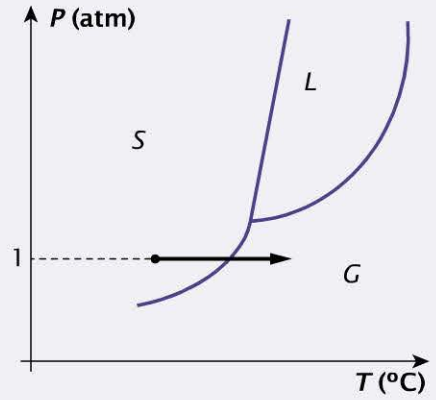
a. Le diiode liquide est plus dense que le diiode solide : non, à l'exception de l'eau, la phase solide est toujours plus dense que la phase liquide.

b. Le diiode liquide ne peut exister au-delà de 115 °C : oui, si la pression est supérieure à 90 mmHg.

c. Le diiode liquide ne peut exister à la pression de 1 atm : oui, si la température augmente et est supérieure à 115 °C.

e. Le diiode liquide peut exister à la pression de 10 mmHg : non, ce point se situe en-dessous du point triple. Le diiode sera donc solide ou gazeux.

28. **a.** Dessinons le diagramme de phases d'une substance (excepté l'eau) dont la pression au point triple est plus grande que 1 atm :

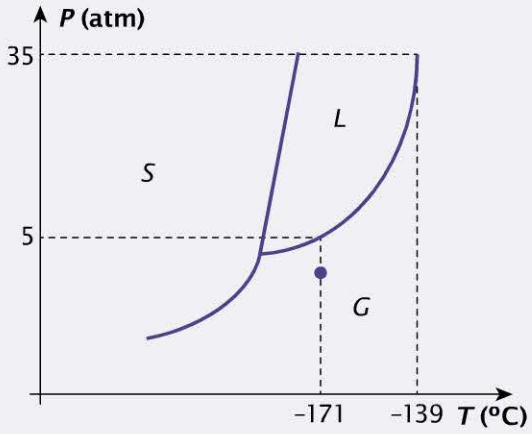


Nous constatons que les températures de fusion et d'ébullition seront toujours supérieures à celle du point triple (propositions b et c fausses).

Par contre, sous 1 atm, le solide se sublime sans fusion (flèche noire sur le diagramme) : le solide passe en phase gazeuse sans passer par la phase liquide.

29. **a.** Dessinons le diagramme de phases du CO sachant que le point critique est de –139 °C sous 35 atm et que le CO liquide a une pression de vapeur de 5 atm à –171 °C.

Copyright © 2015 Dunod.



Le CO (point bleu sur le diagramme) est un gaz à –171 °C et 1 atm.

30. **d.** Lorsqu'un skieur met ses vêtements mouillés à sécher dehors, en hiver, par une température de –15 °C, l'eau liquide présente sur les vêtements va tout d'abord congeler. L'eau ainsi cristallisée va passer ensuite en phase vapeur en se sublimant (P°_{V} (H_2O) : 4,6 mmHg à 0,0 °C) (voir Table 4 des Tables de constantes).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Vrai ou faux

		Vrai	Faux
1.	Les forces de Van der Waals sont des forces de nature dipolaire.	☐	☐
2.	Les forces de Keesom s'exercent entre des molécules polaires et des molécules non polaires.	☐	☐
3.	Les forces de London sont présentes dans toutes les molécules, qu'elles soient polaires ou non.	☐	☐
4.	Les forces de Van der Waals sont décrites par le diagramme de Heitler-London.	☐	☐
5.	Les liaisons hydrogène sont des forces d'énergie intermédiaire entre les liaisons chimiques covalentes et les forces de Van der Waals.	☐	☐
6.	Tout composé comportant des atomes d'hydrogène peut établir des liaisons hydrogène avec l'eau.	☐	☐
7.	Les liaisons hydrogène jouent un rôle déterminant en biochimie.	☐	☐
8.	Dans un gaz parfait, les forces de Van der Waals sont négligeables et les molécules sont considérées comme des points matériels.	☐	☐
9.	Le volume d'un gaz est directement proportionnel à sa température.	☐	☐
10.	L'équation des gaz parfaits est valable pour tous les gaz, quelles que soient leur pression et leur température.	☐	☐
11.	Dans un gaz, à une température fixe, toutes les molécules ont la même énergie cinétique.	☐	☐
12.	La distribution de Maxwell-Boltzmann, qui décrit le comportement des molécules d'un gaz, dépend de la température.	☐	☐
13.	Dans un gaz, la relation qui lie l'énergie cinétique moyenne et la température ne dépend pas de la nature des molécules.	☐	☐
14.	À une température donnée, plus une molécule est légère, plus sa vitesse de déplacement est grande.	☐	☐
15.	Pour un gaz, le produit $P \cdot V$ représente une force par unité de surface.	☐	☐
16.	L'équation de Van der Waals pour les gaz prend en compte le volume réel des particules.	☐	☐
17.	La pression totale d'un gaz est la somme des pressions partielles des différents constituants du gaz.	☐	☐
18.	La fraction molaire d'un constituant dans un mélange de gaz est donnée par le rapport entre la pression totale du gaz et la pression partielle du constituant considéré.	☐	☐

Copyright © 2015 Dunod.

19. À l'état liquide, l'énergie cinétique des molécules obéit à une loi de distribution de type Maxwell-Boltzmann. ☐ ☐

20. La pression de vapeur d'un liquide pur peut se définir en milieu ouvert ou en milieu fermé. ☐ ☐

21. Pour déterminer $\Delta H°_{vap}$ d'un liquide grâce à l'équation de Clausius-Clapeyron, on porte la pression en fonction de la température d'ébullition normale d'un liquide pur. ☐ ☐

22. La variation d'enthalpie standard de vaporisation est positive car la réaction de vaporisation est exothermique. ☐ ☐

23. La tension superficielle est une énergie qui dépend de la nature des molécules qui constituent le liquide. ☐ ☐

24. La viscosité d'un liquide s'exprime en $Pa \cdot s^{-1}$. ☐ ☐

25. Dans un solide, les particules sont toujours parfaitement ordonnées. ☐ ☐

26. Il y a 7 réseaux cristallins et 14 réseaux de Bravais. ☐ ☐

27. Chaque système cristallin est défini par une maille élémentaire. ☐ ☐

28. Les cristaux covalents sont solubles dans l'eau. ☐ ☐

29. Dans un cristal métallique, les nœuds de la maille élémentaire sont occupés par des cations. ☐ ☐

30. Un diagramme de phases s'obtient en portant la pression en fonction de la température. ☐ ☐

31. Le point triple d'un constituant est toujours en dessous de 1 atm. ☐ ☐

32. Dans un diagramme de phases, il est très facile de repérer les températures de congélation et d'ébullition. ☐ ☐

33. Il ne peut jamais y avoir plus de trois phases dans un diagramme de phases. ☐ ☐

34. Une phase permet de décrire l'état microscopique d'un système. ☐ ☐

35. La courbe de liquéfaction sépare l'état liquide de l'état solide. ☐ ☐

36. Dans un diagramme d'états, pour un corps pur, la variance peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et 4. ☐ ☐

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. **Vrai.** Les forces de Van der Waals sont des forces électrostatiques qui s'exercent entre des dipôles qui peuvent être permanents, induits ou instantanés. Dans une molécule neutre, un dipôle correspond à une séparation de charge provoquée par une différence d'électronégativité au sein des liaisons et impliquant la géométrie 3D de la molécule. Ces forces sont de courte portée et varient en $1/r^7$ (r est la distance séparant les deux atomes).

2. **Faux.** Les forces de Keesom s'exercent uniquement entre des molécules polaires qui possèdent un dipôle permanent, lié à la différence d'électronégativité entre les deux atomes dans une liaison covalente. Si plusieurs liaisons sont impliquées dans la molécule, on prend en compte la résultante des différents dipôles concernés en tenant compte de leur orientation spatiale. Les forces de Keesom sont une des composantes des forces de Van der Waals.

3. **Vrai.** Les forces de London sont présentes dans toutes les molécules, qu'elles soient polaires ou non. En effet, elles sont associées à la déformation du nuage électronique résultant du « mouvement des électrons » dans les orbitales de l'atome et sont également une des composantes des forces de Van der Waals. Elles sont d'autant plus fortes que la molécule a une grande masse molaire et que sa forme est allongée/étendue.

4. **Faux.** Le diagramme de Heitler-London décrit la variation d'énergie potentielle qui accompagne le rapprochement de deux atomes lors de la formation d'une liaison covalente. Pour décrire les forces de Van der Waals, on fait appel au diagramme de Lennard-Jones qui décrit la variation d'énergie potentielle qui accompagne le rapprochement de deux atomes ou molécules lors de la formation d'une interaction de nature dipolaire.

5. **Vrai.** Les liaisons hydrogène sont des forces d'énergie intermédiaire entre les liaisons chimiques covalentes et des forces de Van der Waals. En effet, si on compare les énergies associées soit à la formation, soit à la rupture de liaisons hydrogène, on trouve des valeurs intermédiaires entre les deux.

   Pour fixer un ordre de grandeur, on dira que les forces de Van der Waals nécessitent quelques kilojoules par mole (cela dépend évidemment de la masse molaire et de la forme de la molécule). Les liaisons hydrogène mettent en jeu ou demandent une vingtaine de kilojoules par mole pour être rompues alors qu'une liaison covalente requiert de 300 à 400 $kJ \cdot mol^{-1}$.

6. **Faux.** Tout composé comportant des atomes d'hydrogène n'établit pas forcément des liaisons hydrogène avec l'eau. En effet, dans les composés hydrocarbonés (comme CH_4 par exemple), la liaison C—H n'est pratiquement pas polarisée ($\Delta\chi = 0{,}4$). L'hydrogène n'est donc pas déficitaire en électron et porteur d'une fraction de charge (δ) positive, condition requise pour pouvoir établir une interaction avec un doublet non-liant d'un atome d'une molécule voisine et former une liaison hydrogène.

7. **Vrai.** Les liaisons hydrogène jouent un rôle déterminant en biochimie. Ce sont les liaisons hydrogène qui permettent une réplication facilitée du matériel génétique. Les deux hélices de l'ADN sont en effet reliées entre elles pour former une double hélice par l'intermédiaire de liaisons hydrogène qui s'établissent entre les bases azotées complémentaires. La faible énergie qui leur est associée permet leur dissociation aisée. Les structures secondaire et tertiaire des protéines sont également maintenues par de nombreuses liaisons hydrogène qui s'établissent entre les différentes liaisons peptidiques au sein de la même molécule ou de molécules voisines.

8. **Vrai.** Dans un gaz parfait, les forces de Van der Waals sont négligeables et les molécules sont considérées comme des points matériels. Ces deux affirmations font partie des postulats de base de la théorie cinétique des gaz. Pour se rapprocher de ces conditions « idéales », on a intérêt à placer un gaz à haute température et sous une basse pression. Pour un gaz, 25 °C est une température

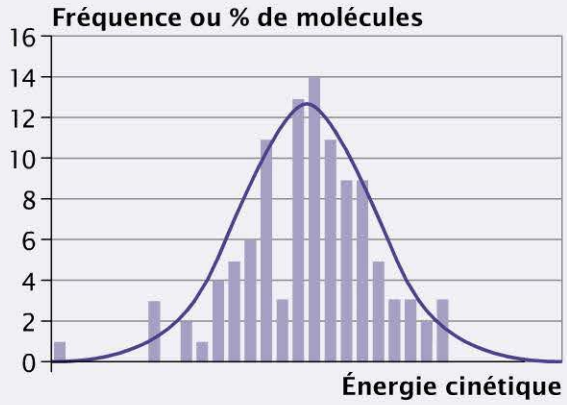
Copyright © 2015 Dunod.

élevée et une pression de 1 atm est une condition de pression faible. À la pression de 1 atm et à température ambiante, la plupart des gaz peuvent donc être considérés comme parfaits.

9. **Vrai.** Le volume d'un gaz est directement proportionnel à sa température. Cette relation est exprimée par la loi de Charles et Gay-Lussac. Grâce à cette relation, on peut montrer que le volume d'un gaz s'annule à la température de –273,15 °C. Cette température est la température du zéro absolu ou zéro Kelvin (K).

10. **Faux.** L'équation des gaz parfaits n'est valable que pour les gaz qui sont manipulés à basse pression et à haute température (voir réponse 8).

11. **Faux.** Dans un gaz, à une température fixe, les molécules ont des énergies cinétiques qui se répartissent selon une courbe de distribution de Maxwell-Boltzmann.



Ces énergies se redistribuent en permanence sous l'effet des chocs qui se produisent entre les molécules de gaz. Comme ces chocs sont élastiques (pas de modification de la quantité de mouvement), l'énergie cinétique moyenne n'est pas modifiée aussi longtemps que la température est maintenue constante.

12. **Vrai.** La distribution de Maxwell-Boltzmann, qui décrit l'énergie cinétique moyenne d'un gaz, dépend de la température. Pour une même substance, plus la température est élevée, plus la courbe de distribution s'étale, favorisant l'apparition de molécules qui ont une énergie plus élevée. Si la température augmente, l'énergie cinétique moyenne augmente. La relation qui lie ces deux grandeurs dépend également de la complexité moléculaire du gaz (monoatomique, diatomique…) par l'intermédiaire de leurs degrés de liberté de mouvement.

13. **Faux.** Dans un gaz, l'énergie cinétique moyenne dépend de la température mais aussi de la nature des molécules. En effet, l'énergie cinétique moyenne est liée à la nature des molécules selon qu'elles sont mono (3/2), di (5/2) ou polyatomiques (N/2).

14. **Vrai.** À une température donnée, plus une molécule est légère, plus sa vitesse de déplacement est grande. Ainsi, à 0 °C, le dioxygène a une vitesse moyenne de 461 $m \cdot s^{-1}$ alors que le dihydrogène a une vitesse de 1 836 $m \cdot s^{-1}$.

15. **Faux.** Le produit $P \cdot V$ représente un travail (ou une énergie), c'est le produit d'une force et d'un déplacement :
– La pression est le rapport d'une force par unité de surface.
– Le volume est le produit d'une surface et d'une hauteur ou déplacement.
Si la force est exprimée en Newton et le déplacement en mètres, le produit $N \cdot m$ correspond à une énergie exprimée en Joules.

16. **Vrai.** L'équation de Van der Waals s'applique aux gaz réels. Elle prend en compte le volume réel des particules car les molécules ne sont plus des points matériels. L'équation des gaz parfaits est dès lors modifiée comme suit :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T$$

– Le facteur b est une grandeur appelée covolume.
– Le facteur a prend en compte le type d'interactions qui caractérisent le gaz.

17. **Vrai.** La pression d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles de chacun des constituants du mélange (loi de Dalton : $P_T = \sum_i p_i$). Chaque constituant se comporte comme s'il était seul et obéit à la loi des gaz parfaits si les conditions de température et de pression s'y prêtent.

18. **Faux.** C'est l'inverse : la fraction molaire d'un gaz (x_A) est égale au rapport de la pression partielle sur la pression totale. La pression partielle est donc égale à $p_A = x_A \cdot P_T$. De manière générale, pour un composé (solide, liquide ou gazeux) : $x_A = \frac{n_A}{n_T}$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

19. **Vrai.** À l'état liquide, l'énergie cinétique des molécules se distribue selon une loi de distribution de type Maxwell-Boltzmann. À une température fixée, l'énergie du liquide sera caractérisée par son énergie cinétique moyenne comme pour les gaz.

20. **Faux.** La pression de vapeur d'un liquide pur ne peut se définir qu'en milieu fermé. Pour déterminer cette grandeur, il faut en effet que le système atteigne un équilibre dynamique, c'est-à-dire que le nombre de molécules quittant le liquide soit égal au nombre de molécules regagnant le liquide. Si le milieu est ouvert, les molécules quittent le liquide mais n'ont plus la possibilité d'y rentrer. L'entièreté du liquide passe en phase vapeur. On dit que le liquide s'évapore.

21. **Faux.** Dans l'équation de Clausius-Clapeyron, on porte (pour un liquide pur) le logarithme népérien de la pression en fonction de l'inverse de la température (exprimée en K). La relation est alors une droite dont le coefficient angulaire permet de déterminer ΔH^{o}_{vap}. La température d'ébullition normale correspond à la température du liquide lorsque celui-ci entre en ébullition sous une pression de 1 atm. En dessous de la température critique, un liquide peut bouillir à n'importe quelle température, tout dépend de la pression extérieure.

22. **Faux.** La variation d'enthalpie standard de vaporisation est positive car la transformation est endothermique. La vaporisation demande un apport de chaleur de la part du monde extérieur. Cette chaleur sert à vaincre les forces d'interaction qui maintiennent les molécules au voisinage les unes des autres à l'état liquide. Si une réaction endothermique est caractérisée par une variation d'enthalpie standard positive, une réaction exothermique est au contraire caractérisée par une variation d'enthalpie standard négative.

23. **Vrai.** La tension superficielle, aussi appelée tension de surface ou énergie de surface, est une énergie qui dépend de la nature des molécules qui constituent le liquide. En effet, plus les interactions au sein du liquide sont importantes, plus la tension superficielle est élevée. Celle-ci résulte de l'anisotropie des forces observées à l'interface liquide/air. Plus l'anisotropie est grande, plus la surface de contact tend à se réduire.

24. **Faux.** La viscosité dynamique d'un liquide (η) peut être considérée comme le frottement interne qui résulte du glissement d'une couche de fluide sur une autre. Elle s'exprime en Pa · s.

25. **Faux.** Dans un solide, les particules sont parfaitement ordonnées uniquement dans les systèmes cristallins à 0 K. Dans les solides amorphes, l'ordre des molécules est semblable à celui du liquide à un instant donné. C'est généralement un état instable qui, sous l'effet d'une impulsion, peut cristalliser instantanément.

26. **Vrai.** Il y a 7 réseaux cristallins et 14 réseaux de Bravais. Les réseaux cristallins sont caractérisés par trois paramètres qui définissent la longueur des arêtes de la maille élémentaire (a, b, c) et par trois angles qui situent les arêtes les unes par rapport aux autres (α, β, γ) dans l'espace. Pour un système cristallin donné (exemple : cubique), il peut exister plusieurs réseaux de Bravais. Ceux-ci sont le reflet du degré de symétrie de la maille élémentaire. En effet, outre les nœuds du réseau qui occupent les sommets de la maille, le système peut contenir en son centre un nœud en plus (exemple : cubique centré). Il peut aussi contenir un nœud supplémentaire par face (exemple : cubique face centrée).

27. **Vrai.** Chaque système cristallin est défini par une maille élémentaire qui peut être caractérisée par la technique de diffraction des rayons X.

28. **Faux.** Les cristaux covalents sont insolubles dans l'eau. Si on prend le cas du carbone, ni la forme diamant ni la forme graphite n'est soluble dans l'eau car les liaisons C–C ne sont pas du tout polarisées. Ce sont des liaisons covalentes pures.

29. **Vrai.** Dans un cristal métallique, les nœuds de la maille élémentaire sont occupés par des cations. Pour assurer l'électroneutralité du système, ces cations sont entourés d'électrons, libres de se déplacer dans le solide. D'où l'analogie qui consiste à considérer les solides métalliques comme constitués de « cations baignant dans une mer d'électrons ».

30. **Vrai.** Le diagramme de phases d'un corps pur, qui se présente sous une ou plusieurs

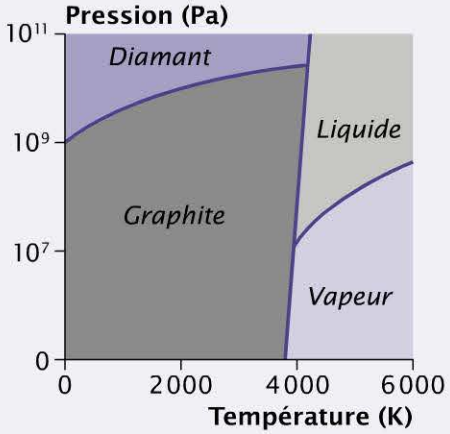
Copyright © 2015 Dunod.

de ses formes solide, liquide ou gazeuse, est obtenu en portant la pression en fonction de la température.
Un corps pur existe sous une ou deux phases en équilibre pour une pression et une température donnée. Au point triple, les trois phases coexistent simultanément et sont en équilibre.

31. **Faux.** Le point triple d'un constituant est situé indifféremment en-dessous ou au-dessus de 1 atm. Dans le cas de l'eau, le point triple est inférieur (0,0006 atm) mais dans le cas du CO_2, le point triple se situe aux environs de 5,12 atm. La position du point triple varie d'une substance à l'autre. La position du point triple détermine le comportement du composé à la pression atmosphérique. Ainsi, l'eau peut sous 1 atm passer de l'état solide à l'état liquide puis à l'état gazeux en fonction de la température.
Dans le cas du CO_2, à la pression atmosphérique, le composé se sublime, c'est-à-dire passe directement de l'état solide à l'état gazeux.

32. **Vrai.** Dans un diagramme de phases, il est très facile de repérer les températures de congélation et d'ébullition. Celles-ci sont obtenues en traçant, pour une valeur de pression donnée, une droite parallèle à l'axe des abscisses. Lorsque cette droite coupe la courbe de fusion, la température correspondant à ce point définit la température de fusion ou de congélation. Lorsque cette droite coupe la courbe de vaporisation, la température correspondant à ce point définit la température d'ébullition ou de liquéfaction.
Si la pression choisie est de 1 atm, les températures de congélation et d'ébullition sont dites normales. Elles sont caractéristiques du composé et peuvent servir à son identification.

33. **Faux.** S'il n'y a que trois états de la matière, il ne peut y avoir plus de trois phases dans un diagramme de phases. Si on prend le cas du carbone, celui-ci existe sous au moins deux formes solides distinctes (diamant et graphite). Le diagramme de phases devient plus complexe. Plusieurs points triples entre états de la matière apparaissent.



34. **Vrai.** On utilise le terme « phase » pour distinguer les différents états possibles d'une substance. Une phase permet de décrire l'état microscopique d'un système. Pour constituer une phase, le système (le composé) doit être homogène. La notion de phase est associée à l'existence des états de la matière. Les trois états usuels de la matière, que sont le gaz, le liquide et le solide, constituent trois phases distinctes qui présentent une organisation spatiale des molécules différente. Une phase sert dès lors à décrire l'état microscopique d'un système.

35. **Faux.** La courbe de liquéfaction sépare l'état liquide de l'état gazeux. Cette courbe indique les conditions de température et de pression auxquelles les deux phases sont en équilibre. La courbe de liquéfaction (G → L) peut également être appelée courbe de vaporisation (L → G).

36. **Faux.** Dans un diagramme d'états, la variance (v) est définie par la relation :

$$v = C + n - \phi - R$$

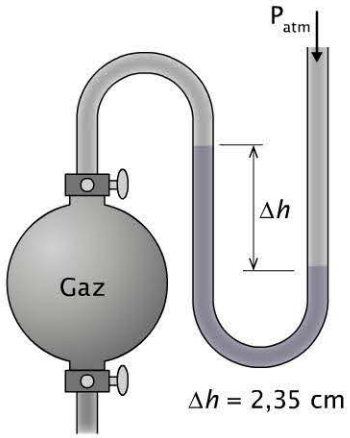
C indique le nombre de constituants envisagés (si le composé est pur, $C = 1$).
n représente le nombre de variables indépendantes, soit deux dans le diagramme $P = f(T)$.
R est le nombre de réactions chimiques dans lesquelles sont impliqués les différents constituants C.
ϕ indique le nombre de phases concernées :
- $\phi = 1$ si le point correspond au composé situé dans une des phases du diagramme.
- $\phi = 2$ si le point se situe sur une des courbes représentant les différents changements d'état.
- $\phi = 3$ si on se trouve au point triple.

En conséquence, les valeurs de v peuvent être égales à 0, 1 ou 2.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exercices

1. Qu'est-ce qui distingue une force interatomique d'une force intermoléculaire ? Arrive-t-il parfois qu'elles soient identiques ? Justifiez votre réponse.
2. Identifiez les forces intermoléculaires dominantes pour chacune des substances suivantes et pour chaque paire, indiquez le composé qui a le point de fusion le plus élevé.
   a) $MgCl_2$ et PCl_3
   b) $CH_3(CH_2)_2OH$ et $CH_3(CH_2)_5OH$
   c) CH_3NH_2 et CH_3F
3. Lesquelles des forces suivantes sont interatomiques et lesquelles sont intermoléculaires ?
   a) Celles qui permettent au brouillard de se former au cours d'une soirée humide.
   b) Celles qui permettent à l'argent de s'oxyder à l'air.
   c) Celles qui empêchent le beurre de fondre dans un réfrigérateur.
   d) Celles qui permettent à la rouille de se former.
   e) Celles qui sont responsables du faible point de fusion du *n*-hexane.
4. Quelles sont les forces attractives à vaincre pour :
   a) sublimer de la carboglace, $CO_2(s)$?
   b) pour provoquer la fusion du chlorure de sodium solide (NaCl) ?
   c) pour vaporiser du dibrome liquide ?
5. Expliquez le principe d'un baromètre. La dénivellation dans une colonne de mercure est-elle plus faible au sommet d'une montagne ou au niveau de la mer ? Expliquez.
6. Quelle est, en Pascal, la pression du gaz dans le flacon ci-dessous si la pression extérieure est de 752 mmHg ?



7. Une voiture tout terrain consomme en moyenne 12,0 litres d'essence aux 100 km. On suppose que l'essence est formée uniquement d'octane (C_8H_{18}), de masse volumique 0,73 g · mL^{-1}. Quel volume d'air (en m^3) serait nécessaire pour parcourir les 100 km, si on était à T.P.N. ?

Copyright © 2015 Dunod.

8. Les êtres humains consomment du glucose pour produire de l'énergie.

a) Quel volume de $CO_2(g)$ serait produit à la température du corps humain et à la pression de 755 mmHg, lors de la consommation de 4,65 g de D-glucose ?

b) Quel volume d'une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum, $Ba(OH)_2$, 0,1 mol · L^{-1} devrait-on utiliser pour transformer l'entièreté du $CO_2(g)$ recueilli ci-dessus en anions hydrogénocarbonate ?

9. Du dioxyde de carbone gazeux produit par la combustion d'un échantillon de butan-1-ol, $C_4H_9OH(l)$ est absorbé par une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum produisant, entre autres, 0,506 g de carbonate de baryum solide.

a) Écrivez et équilibrez les deux équations impliquées.

b) Calculez la masse d'alcool (butan-1-ol) brûlée.

c) Quel est le volume minimum d'air (mL) nécessaire pour réaliser cette combustion dans les conditions normales de température et de pression ?

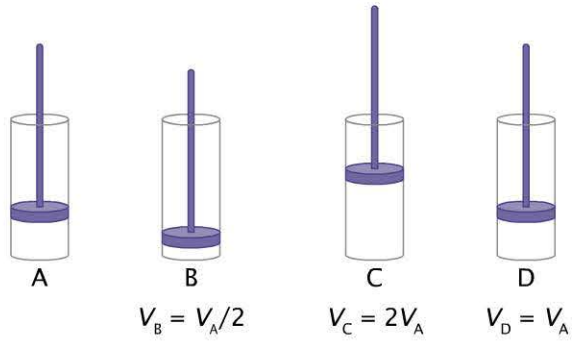
10. Le volume d'un gaz va-t-il décroître, s'accroître ou demeurer constant si :

a) la pression décroît de 2 atm à 1 atm, alors que la température passe de 200 °C à 100 °C ?

b) la pression augmente de 1 atm à 3 atm, alors que la température passe de 100 °C à 300 °C ?

c) la pression passe de 0,2 atm à 0,4 atm, alors que la température passe de 300 °C à 150 °C ?

11. Le cylindre A contient 0,1 mol de gaz parfait. Choisissez le cylindre (B, C, D) qui représente correctement le volume du gaz après chacun des changements suivants. Si aucun d'eux ne convient, indiquez-le.



a) P double à n et T constants.

b) T est réduite de 400 K à 200 K à n et P constants.

c) T passe de 100 °C à 200 °C à n et P constants.

d) 0,1 mol de gaz est rajoutée à P et T constantes.

e) on rajoute 0,1 mol de gaz et la pression est doublée à T constante.

12. Même si la pression de vapeur du mercure liquide est très faible, il y a assez d'atomes dans la vapeur pour que celle-ci constitue un risque pour la santé si une personne en inhale pendant une période relativement longue.

a) Déterminez la masse de mercure (en phase gazeuse) dans une pièce hermétiquement fermée dont le volume est de 27,5 m^3 lorsqu'il y a équilibre entre $Hg(l)$ et $Hg(g)$ à 22,0 °C. La pression de vapeur du mercure à cette température est de 1,91 · 10^{-4} kPa.

b) À combien d'atomes de mercure cela correspond-il ?

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

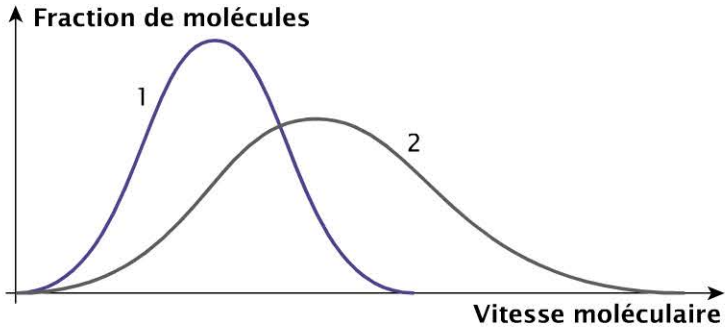
13. Dans le but d'économiser la consommation de dioxygène dans les vaisseaux spatiaux, on a pensé que l'oxygène du CO_2 exhalé pourrait, par réduction avec du dihydrogène, être transformé en dioxygène et en méthane (CH_4). La production de CO_2 (ramenée à des conditions T.P.N.) par astronaute a été estimée à 1,05 kg par 24 heures. Un appareillage expérimental de réduction catalytique réduit le CO_2 à la vitesse de 500 cm^3 par minute.

a) Combien de temps devra fonctionner un tel appareil pour transformer en O_2 la production quotidienne en CO_2 d'un astronaute ?

b) Quel volume de dihydrogène sera nécessaire pour réduire le CO_2 produit en 24 h ?

14. Utilisez la théorie cinétique des gaz pour expliquer le changement de pression d'un gaz lorsque celui-ci se réchauffe.

15. Le graphe ci-dessous montre la distribution des vitesses moléculaires d'un gaz à deux températures différentes.



a) Quelle est la courbe (1 ou 2) qui représente le mieux un gaz à basse température ?

b) Quelle est le courbe qui présente la plus grande énergie cinétique moyenne ?

c) Quelle est la courbe qui représente l'échantillon capable de diffuser le plus rapidement ?

16. Laquelle des substances suivantes a le point d'ébullition le plus élevé et pourquoi ?

Le *n*-hexane	Le 2,2-diméthylbutane
$H_3C-(CH_2)_4-CH_3$	$H_3C-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{C}}}}-CH_3$

17. La pression de vapeur de l'éthanol est de 115 Torr à 34,9 °C. Si la variation d'enthalpie standard de vaporisation de l'éthanol est de 40,5 kJ · mol^{-1}, calculez la température (en °C) qui correspond à la pression de 1 atm. Comment s'appelle cette température ?

18. Déterminez la quantité de chaleur (en joules) requise pour vaporiser 0,25 mL de $CCl_4(l)$. On sait que la masse volumique du $CCl_4(l)$ est de 1,59 g · mL^{-1} et que sa variation d'enthalpie standard de vaporisation est de 37,0 kJ · mol^{-1}.

19. Pourquoi une solution aqueuse d'éthanol (CH_3CH_2OH) a-t-elle une tension superficielle plus faible que celle de l'eau pure ?

20. Un échantillon d'eau de 0,0896 g est placé dans une enceinte fermée de 250 mL. Si la température est maintenue à 70 °C, y aura-t-il de l'eau en phase liquide ? Calculez la masse d'eau qui se condensera.

21. Pourquoi la viscosité d'un liquide diminue-t-elle lorsque la température augmente ?

Copyright © 2015 Dunod.

22. Le diamant et le graphite sont, tous deux, des solides cristallins covalents. Expliquez pourquoi ces deux substances ont des propriétés très différentes.

23. Le rayon atomique du chrome (Cr) est de 124,9 pm et sa structure cristalline est cubique centré.

a) Quelle est la longueur (en pm) d'une arête de la maille élémentaire ?

b) Quel est le volume de la maille élémentaire (en cm^3) ?

24. Classez les substances suivantes en solide ionique, covalent, moléculaire ou métallique et classez-les ensuite par ordre décroissant de température d'ébullition :
$C_{diamant}$, CO_2, Zn, NaCl, Br_2, H_2O.

25. Pourquoi un solide est-il décrit en fonction de la position de ses atomes dans l'espace plutôt qu'en termes de mouvement ?

26. Pourquoi fait-on appel aux rayons X pour déterminer la structure cristalline d'un matériau ?

27. Comment expliqueriez-vous à un autre étudiant les observations suivantes ?

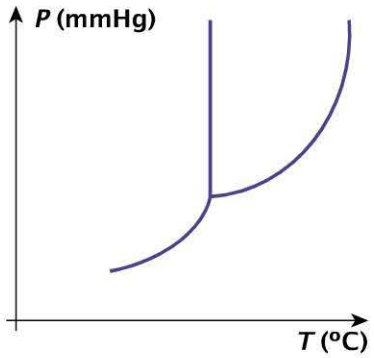
a) L'eau se refroidit lorsqu'elle est placée dans un récipient en argile poreux.

b) Un récipient en fer, scellé et contenant de la vapeur d'eau à 100 °C, collapse lors du refroidissement.

c) Par un jour de canicule, les routes en bitume fondent, pas les plages de sable (SiO_2).

28. Un article de journal décrit les propriétés étonnantes de l'eau et affirme que : « l'eau est la seule substance qui existe aux états solide, liquide et gazeux à une même température ». Cette affirmation est-elle exacte ? Justifiez votre réponse.

29. Dans le diagramme de phases suivant, indiquez le point triple et les quatre points (A, B, C, D) selon les indications suivantes :



a) Le passage de A à B représente le passage d'un liquide à un solide à pression constante.

b) Le passage de B à C représente le passage d'un solide à un gaz à température constante.

c) Le passage de C à D ne produit pas de changement de phase bien que la pression et la température changent toutes les deux.

30. Dans le diagramme de phases de l'eau, indiquez le trajet emprunté par le processus de lyophilisation sachant que ce dernier sert à éliminer l'eau des aliments afin d'en assurer leur conservation.

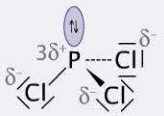
31. En vous servant d'un diagramme de phases, expliquez le principe d'un extincteur à CO_2. Dans la bonbonne, le CO_2, mis sous pression, est liquide.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. Les forces interatomiques sont également appelées « liaisons ». Elles consistent en une mise en commun d'électrons (liaisons covalentes) ou en un transfert d'électrons (liaisons ioniques) entre deux atomes. Les forces intermoléculaires sont des forces que les molécules exercent les unes sur les autres : leur intensité est fonction de la nature des molécules mises en présence. Il s'agit des forces de Van der Waals et des ponts hydrogène. Une force interatomique est souvent plus forte. En effet, la profondeur du puits de potentiel et la distance d'équilibre ne sont évidemment pas comparables : pour une force interatomique (diagramme de Heitler-London) ± 400 kJ · mol^{-1} sont requis pour la formation ou la rupture d'une liaison chimique, alors que pour une interaction de Van der Waals (diagramme de Lennard-Jones) seulement une vingtaine de kJ · mol^{-1} (1 kJ · mol^{-1} entre deux molécules de H_2) est requise.

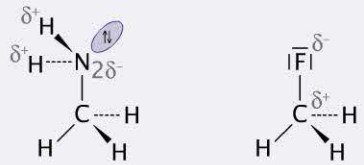
2. **a)** D'une part, le chlorure de magnésium ($MgCl_2$) est une molécule constituée de liaisons ioniques ($\Delta\chi$ = 3,15 – 1,2 = 1,95). D'autre part, les forces de cohésion entre particules sont importantes et sont de nature électrostatique (forces de Coulomb).
Le trichlorure de phosphore (PCl_3) est une molécule polaire ($\Delta\chi$ = 3,15 – 2,15 = 1,00) :



Les forces intermoléculaires seront des interactions de Van der Waals.
→ $MgCl_2$ réalise les interactions les plus fortes. Son point de fusion sera par conséquent plus élevé (708 °C) que celui de PCl_3 (–111,8 °C).

b) Le propan-1-ol [$CH_3(CH_2)_2OH$] et l'hexan-1-ol [$CH_3(CH_2)_5OH$] ont, tous deux, un site polaire dans la molécule (O-H). La différence de température de fusion entre ces deux molécules peut s'expliquer par la différence de longueur de la chaîne carbonée entre ces deux molécules. Plus la chaîne carbonée est grande, plus il y aura des interactions de London entre ces dernières, plus il faudra fournir de la chaleur pour rompre toutes ces interactions (température de fusion plus grande).
→ le propane-1-ol aura un point de fusion plus bas (–127 °C) que celui de l'hexan-1-ol (–44,6 °C).

c) La méthylamine (CH_3NH_2) ainsi que le fluorométhane (CH_3F) sont des molécules polaires, interagissant donc grâce à des interactions de Van der Waals :



La méthylamine peut également former des ponts hydrogène entre ses molécules ; ce qui lui confère un point de fusion plus élevé (–93 °C) que celui du fluorométhane (–137,8 °C).

3. Les forces interatomiques sont impliquées lors de réactions chimiques, durant lesquelles des liaisons chimiques se brisent et les atomes se recombinent entre eux. Parmi les propositions, on retient :

b) la description de l'oxydation de l'argent par le dioxygène : 4 Ag(*s*) + O_2(*g*) → 2 Ag_2O(*s*)

d) la formation de la rouille s'effectue essentiellement en trois étapes :
– formation des ions Fe^{2+}(*aq*) et OH^-(*aq*) qui réagissent pour former un précipité d'hydroxyde de fer(II), $Fe(OH)_2$(*s*),
– ce précipité est ensuite rapidement oxydé par le dioxygène dissous dans l'eau en hydroxyde de fer(III), $Fe(OH)_3$(*s*),
– l'hydroxyde de fer(III) se transforme ensuite spontanément en rouille (Fe_2O_3).

Lors de changements d'états, les liaisons chimiques ne sont pas altérées. Seules les interactions de Van der Waals et les ponts hydrogène sont impliqués. Parmi les propositions :

Copyright © 2015 Dunod.

a) la formation du brouillard au cours d'une soirée humide est due aux interactions entre molécules d'eau présentes dans l'air ambiant. Ces molécules d'eau peuvent faire entre elles des interactions de Van der Waals ainsi que des ponts hydrogène.

c) le beurre ne fondant pas dans un réfrigérateur est dû aux interactions (essentiellement de London) entre les molécules d'acides gras constituant le beurre (WWW).

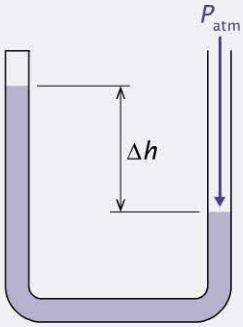
e) le faible point de fusion du *n*-hexane : cette propriété physique découle de la nature non polaire de la molécule.

4. **a)** Pour sublimer de la carboglace (CO_2), solide moléculaire (non polaire), les forces à vaincre sont des forces de London.

b) Pour provoquer la fusion du chlorure de sodium (NaCl), solide ionique ($\Delta\chi$ = 3,15 – 0,9 = 2,25), les forces à vaincre sont des forces électrostatiques (forces de Coulomb).

c) Pour vaporiser du $Br_2(l)$ (non polaire), les forces à vaincre sont des forces de London.

5. Le baromètre à mercure, ou tube de Torricelli, est un tube en U lié à une graduation de référence permettant de mesurer la différence de niveau entre les deux surfaces libres du mercure (Δh). La pression atmosphérique (en bleu sur le schéma) est équilibrée par une colonne de mercure surmontée d'un espace clos et vide.



Au sommet d'une montagne, la pression atmosphérique est plus faible qu'au niveau de la mer. Par conséquent, la dénivellation de la colonne de mercure (Δh) sera plus faible au sommet d'une montagne qu'au niveau de la mer.

6. La pression du gaz est donnée par la relation : $P_{gaz} = P_{ext} - \Delta h$

Ensuite, il suffit de convertir les mmHg en Pascal, sachant que 760 mmHg équivalent à $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa.

P_{gaz} = 752 mmHg – 23,5 mmHg = 728,5 mmHg = 97 101,4 Pa

7. $C_8H_{18}(l) + 25/2\ O_2(g) \rightarrow 8\ CO_2(g) + 9\ H_2O(l)$

Rappel : les conditions T.P.N. sont : 0 °C, 1 atm, V_M = 22,41 L

Grâce au volume et à la masse volumique de C_8H_{18}, nous pouvons calculer la masse qui réagit :

$$m_{C_8H_{18}} = \left(\frac{m}{V}\right)_{solution} \cdot V_{solution} = 0{,}73\ g \cdot mL^{-1} \times 12\,000\ mL = 8\,760\ g$$

La quantité de matière de C_8H_{18} peut ensuite être comparée au nombre de moles de O_2 :

$$n_{C_8H_{18}} = \frac{2}{25} n_{O_2}$$

$$\frac{m_{C_8H_{18}}}{M_{C_8H_{18}}} = \frac{2}{25} \times \frac{V_{O_2}}{22{,}41\ L \cdot mol^{-1}}$$

$$\frac{8\,760\ g}{114{,}26\ g \cdot mol^{-1}} = \frac{2}{25} \times \frac{V_{O_2}}{22{,}41\ L \cdot mol^{-1}} \rightarrow V_{O_2} = 21{,}48 \cdot 10^3\ L$$

Comme il y a 21 % d'O_2 dans l'air :

$$V_{air} = \frac{100}{21} \times 21{,}48 \cdot 10^3\ L = 102{,}3 \cdot 10^3\ L = 102{,}3\ m^3$$

8. **a)** $C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{1}{6} n_{CO_2}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$\frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{1}{6} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot V_{CO_2}}{R \cdot T}$$

$$\frac{4{,}65\ \text{g}}{180{,}18\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1}{6} \times \frac{755}{760}\ \text{atm} \times \frac{V_{CO_2}}{0{,}082\ \text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 310{,}15\ \text{K}} \rightarrow V_{CO_2} = 3{,}96\ \text{L}$$

b) $CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$

$Ba(OH)_2(aq) + 2\ H_2CO_3(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ HCO_3^-(aq) + 2\ H_2O(l)$

$$n_{Ba(OH)_2} = \frac{1}{2} n_{CO_2}$$

$$C_{Ba(OH)_2} \cdot V_{Ba(OH)_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot V_{CO_2}}{R \cdot T}$$

$$0{,}1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_{Ba(OH)_2} = \frac{1}{2} \times \frac{755}{760}\ \text{atm} \times \frac{3{,}96\ \text{L}}{0{,}082\ \text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 310{,}15\ \text{K}}$$

$$\rightarrow V_{Ba(OH)_2} = 0{,}773\ \text{L}$$

9. **a)** $C_4H_9OH(l) + 6\ O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l)$

$CO_2(g) + Ba(OH)_2(aq) \rightarrow BaCO_3(s) + H_2O(l)$

b) $n_{C_4H_9OH} = \frac{1}{4} n_{BaCO_3} \rightarrow \frac{m_{C_4H_9OH}}{M_{C_4H_9OH}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{m_{BaCO_3}}{M_{BaCO_3}}$

$$\frac{m_{C_4H_9OH}}{74{,}14\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1}{4} \times \frac{0{,}506\ \text{g}}{197{,}34\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \rightarrow m_{C_4H_9OH} = 0{,}048\ \text{g}$$

c) $\frac{1}{4} \cdot n_{BaCO_3} = \frac{1}{6} \cdot n_{O_2} \rightarrow \frac{1}{4} \cdot \frac{m_{BaCO_3}}{M_{BaCO_3}} = \frac{1}{6} \cdot \frac{V_{O_2}}{22{,}41\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}}$

$$\frac{1}{4} \times \frac{0{,}506\ \text{g}}{197{,}34\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1}{6} \times \frac{V_{O_2}}{22{,}41\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}} \rightarrow V_{O_2} = 0{,}086\ \text{L}$$

Comme il y a 21 % d'O_2 dans l'air :

$$V_{air} = \frac{100}{21} \times 0{,}086\ \text{L} = 0{,}410\ \text{L} = 410{,}0\ \text{mL}$$

10. Dans les trois cas, nous allons comparer deux états : initial (1) et final (2).

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{R \cdot T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{R \cdot T_2}$$

R étant une constante, elle peut être supprimée dans les deux membres du calcul :

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

a) La pression décroît de 2 atm à 1 atm, alors que la température passe de 200 °C à 100 °C :

$$\frac{2\ \text{atm} \times V_1}{473{,}15\ \text{K}} = \frac{1\ \text{atm} \times V_2}{373{,}15\ \text{K}}$$

$\rightarrow V_2 = 1{,}58 \times V_1$

$\rightarrow$ Le volume du gaz va s'accroître.

b) La pression augmente de 1 atm à 3 atm, alors que la température passe de 100 °C à 300 °C.

$$\frac{1\ \text{atm} \times V_1}{373{,}15\ \text{K}} = \frac{3\ \text{atm} \times V_2}{573{,}15\ \text{K}}$$

$\rightarrow V_2 = 0{,}51 \times V_1$

$\rightarrow$ Le volume du gaz va décroître.

Conseil méthodologique

Veillez toujours à convertir la température en Kelvin.

Copyright © 2015 Dunod.

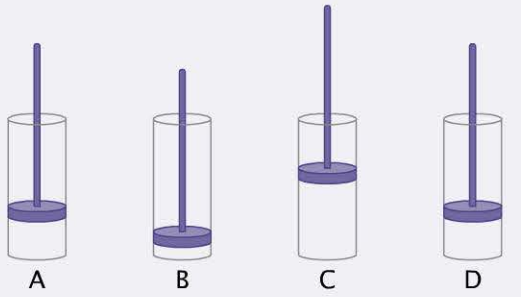
c) La pression passe de 0,2 atm à 0,4 atm, alors que la température passe de 300 °C à 150 °C.

$$\frac{0{,}2 \text{ atm} \times V_1}{573{,}15 \text{ K}} = \frac{0{,}4 \text{ atm} \times V_2}{423{,}15 \text{ K}}$$

$\rightarrow V_2 = 0{,}37 \times V_1$

→ Le volume du gaz va décroître.

11. Le cylindre A contient 0,1 mol de gaz parfait.



a) P double à n et T constants : d'après la loi de Boyle-Mariotte, si la pression double, le volume diminue de moitié.

Autre méthode : $P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$

$$\text{si } P_2 = 2\,P_1 \rightarrow V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{2\,P_1} = \frac{V_1}{2}$$

→ cylindre B

b) T est réduite de 400 K à 200 K à n et P constants : d'après la loi de Charles et Gay-Lussac, si la température diminue de moitié, le volume diminuera également de moitié.

Autre méthode :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{V_1 \cdot 200 \text{ K}}{400\ K} = \frac{V_1}{2}$$

→ cylindre B

c) T passe de 100 °C à 200 °C à n et P constants : selon la même loi qu'au point b,

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{V_1 \cdot 473{,}15 \text{ K}}{373{,}15\ K} = 1{,}27 \cdot V_1$$

→ Aucun cylindre ne convient.

d) 0,1 mol de gaz est rajoutée à P et T constantes : si le nombre de mole de gaz est doublé (0,1 + 0,1 mole), le volume va également doubler si la pression reste constante.

Autre méthode :

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot n_2}{n_1} \qquad \frac{V_1 \cdot 2n_1}{n_1} = 2\,V_1$$

→ cylindre C

e) On rajoute 0,1 mol de gaz et la pression est doublée à T constante : combinaison des propositions a et d, le volume va doubler suite à l'ajout de mole de gaz mais va diminuer de moitié suite à l'augmentation de pression. Bref, le cylindre ne sera pas modifié.

Autre méthode :

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{n_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{n_2}$$

$$\text{si } P_2 = 2\,P_1 \rightarrow V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot n_2}{P_2 \cdot n_1} = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot 0{,}2 \text{ mol}}{2\,P_1 \cdot 0{,}1 \text{ mol}} = V_1$$

→ cylindre D

12. **a)** Le nombre de mole d'un gaz peut être calculé grâce à sa masse et à sa masse molaire ou grâce à l'équation des gaz parfaits (puisque la température est élevée et la pression est faible) :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{P \cdot V}{\text{R} \cdot T}$$

Convertissons la pression du mercure en phase vapeur en atmosphère et le volume en litres :

$P_{gaz} = 1{,}91 \cdot 10^{-4}$ kPa $= 1{,}885 \cdot 10^{-6}$ atm

$V = 27{,}5$ m^3 $= 27\,500$ L

Isolons ensuite la masse :

$$m = \frac{P \cdot V \cdot M}{\text{R} \cdot T} = \frac{1{,}885 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \times 27\,500 \text{ L} \times 200{,}59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 295{,}15 \text{ K}} = 0{,}43 \text{ g}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Autre méthode :

Si on utilise la pression du mercure en phase vapeur en Pascal et le volume en m³, la constante des gaz parfaits (R) vaut 8,314 J · mol^{-1} · K^{-1}.

$$m = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{1{,}91 \cdot 10^{-1}\ \text{Pa} \times 27{,}5\ \text{m}^3 \times 200{,}59\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 295{,}15\ \text{K}} = 0{,}43\ \text{g}$$

b) Le nombre d'atomes de mercure se calcule en multipliant le nombre de moles par le nombre d'Avogadro :

$$\text{Nombre d'atomes} = n \cdot N_A = \frac{m}{M} \cdot N_A = \frac{0{,}43\ \text{g}}{200{,}59\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1} = 1{,}29 \cdot 10^{21}\ \text{atomes}$$

13. Soit la réaction de réduction du CO_2 :
$CO_2(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow O_2(g) + CH_4(g)$

a) Comme la réaction a lieu dans les conditions normales de température et de pression (0 °C et 1 atm), nous pouvons considérer le gaz CO_2 comme parfait.

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

Calculons le volume de CO_2 produit en 24 heures :

$$V = \frac{m}{M} \cdot \frac{R \cdot T}{P} = \frac{1{,}05 \cdot 10^3\ \text{g}}{44{,}01\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{0{,}082\ \text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 534{,}4\ \text{L}$$

Or, la vitesse de réduction du CO_2 (0,5 L · min^{-1}) est précisée dans l'énoncé. Le temps que devra fonctionner un tel appareil pour transformer en O_2 la production quotidienne en CO_2 d'un astronaute, peut être calculé :

$$\text{vitesse} = \frac{\text{volume}}{\text{temps}}$$

$$t = \frac{534{,}4\ \text{L}}{0{,}5\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}} = 1\,069\ \text{min} = 17\ \text{h}\ 49\ \text{min}$$

b) Grâce à l'équation stœchiométrique, le nombre de moles de dihydrogène peut être comparé au nombre de moles de CO_2 :

$$\frac{1}{2} n_{H_2} = n_{CO_2}$$

Conseil méthodologique

Le nombre de moles de CO_2 peut être calculé à partir de sa masse ou de son volume. Utilisez en priorité les données dans l'énoncé plutôt que les résultats calculés précédemment. Cela évitera de répercuter une erreur de calcul tout au long de la résolution du problème.

$$n_{H_2} = 2\ n_{CO_2} = 2 \cdot \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} = 2 \times \frac{1{,}05 \cdot 10^3\ \text{g}}{44{,}01\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 47{,}72\ \text{mol}$$

En utilisant l'équation des gaz parfaits, nous pouvons calculer le volume de H_2 :

$$V_{H_2} = n_{H_2} \cdot \frac{R \cdot T}{P} = 47{,}72\ \text{mol} \times \frac{0{,}082\ \text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273{,}15\ \text{K}}{1\ \text{atm}} = 1\,069\ \text{L}$$

On peut également utiliser le volume molaire du gaz dans ces conditions de température et de pression soit 22,41 L.

$$V_{H_2} = 47{,}72\ \text{mol} \times 22{,}41\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} = 1\,069\ \text{L}$$

14. Selon la théorie cinétique des gaz, l'énergie interne d'un gaz parfait est une énergie exclusivement cinétique puisque les molécules ou atomes ne sont pas supposés

Copyright © 2015 Dunod.

interagir entre eux, sauf au moment des collisions élastiques aléatoires. Au moment des collisions, toute molécule de gaz peut acquérir ou perdre de l'énergie. Cependant, à température constante, l'énergie totale de l'ensemble des molécules reste constante.
Supposant que la pression d'un gaz résulte des collisions des molécules sur les parois d'un récipient, nous pouvons, par un calcul assez complexe, montrer que la pression exercée par une mole du gaz vaut :

$$P = \frac{1}{3} \cdot \frac{N_A}{V} m \cdot \overline{v^2}$$

V est le volume de N_A molécules ou atomes ayant chacun une masse m.
$\overline{v^2}$ est la moyenne des vitesses au carré. En modifiant l'équation fondamentale de la façon suivante :

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N_A \cdot \left(\frac{1}{2} m\overline{v^2}\right) \textbf{ [1]}$$

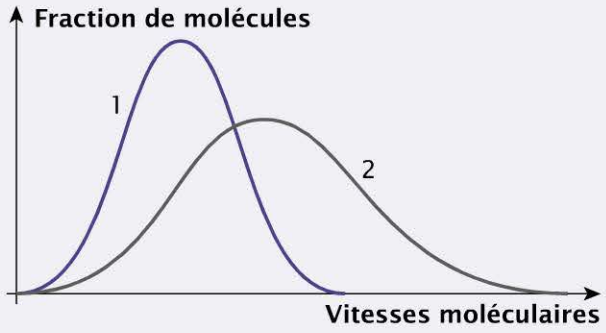
On fait apparaître le terme $(\frac{1}{2} m\overline{v^2})$ qui représente l'énergie cinétique moyenne de translation $(\overline{E_{cin}})$ des molécules ou atomes de gaz.

Pour une mole de gaz, on peut encore écrire :

$$R \cdot T = \frac{2}{3} \cdot N_A \cdot \overline{E_{cin}} \textbf{ [2]}$$

Nous constatons en **[1]** que la pression d'un gaz est directement proportionnelle à son énergie cinétique moyenne qui, en **[2]**, est elle-même directement proportionnelle à la température. Par conséquent, lorsqu'un gaz se réchauffe, sa pression augmente.

15. Le graphe ci-dessous montre la distribution des vitesses moléculaires d'un gaz à deux températures différentes :



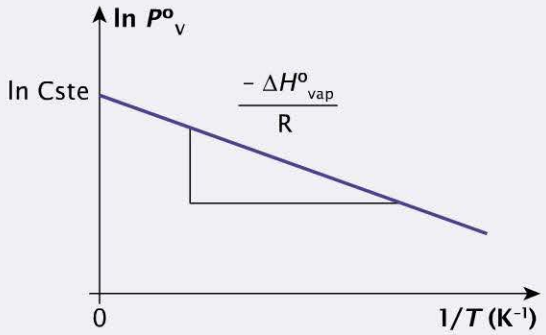
a) La distribution du gaz à basse température est représentée par la courbe 1. En effet, lorsque la température augmente, le nombre de particules qui ont des vitesses élevées augmente et la courbe s'étale et s'aplatit (courbe 2).

b) L'énergie cinétique moyenne étant directement proportionnelle à la vitesse moyenne des particules de gaz, la courbe 2 est celle qui présente la plus grande énergie cinétique moyenne.

c) La diffusion d'un gaz est une grandeur liée à la facilité qu'a un gaz à se répartir dans tout le volume qui lui est offert ou éventuellement à se mélanger à un autre gaz. L'échantillon capable de diffuser le plus rapidement sera celui dont la vitesse moyenne des molécules sera la plus élevée (courbe 2).

16. Ces deux substances ont la même formule moléculaire (C_6H_{14}) mais une disposition des atomes différente (isomères de structure). Ce sera donc soit la structure, soit l'agencement des liaisons qui pourra expliquer la différence de température d'ébullition entre ces deux isomères. Bien que toutes deux soient des substances non polaires, l'intensité des forces de London entre molécules sera différente. En effet, les interactions de Van der Waals augmentent avec la longueur de la chaîne carbonée (augmentation du nombre de sites d'interaction potentiels).
Le *n*-hexane (chaîne carbonée de six carbones) a la température d'ébullition la plus élevée (T_E = 69 °C) car cet alcane est linéaire alors que le 2,2-diméthylbutane (chaîne carbonée de quatre carbones) est un alcane ramifié et plus compact (T_E = 50 °C) (WWW).

17. Pour une même substance, trouver un nouveau couple de coordonnées (température, pression de vapeur) revient à utiliser l'équation du coefficient angulaire de la relation de Clausius-Clapeyron illustrée par le graphique suivant :



Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$ln\ \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H^\circ_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$ln\ \frac{115\ mmHg}{760\ mmHg} = \frac{-\ 40{,}5 \cdot 10^3\ J \cdot mol^{-1}}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times \left(\frac{1}{308{,}05\ K} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$\rightarrow T_1 = 349{,}83\ K = 76{,}68\ °C$

Cette température s'appelle la température d'ébullition normale de l'éthanol.

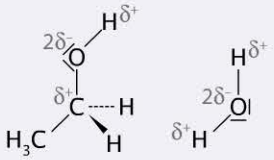
18. Grâce à la masse volumique et au volume, nous pouvons calculer la masse de $CCl_4(l)$ mise en jeu :

$$m = \left(\frac{m}{V}\right) \cdot V = 1{,}59\ g \cdot mL^{-1} \times 0{,}25\ mL = 0{,}398\ g$$

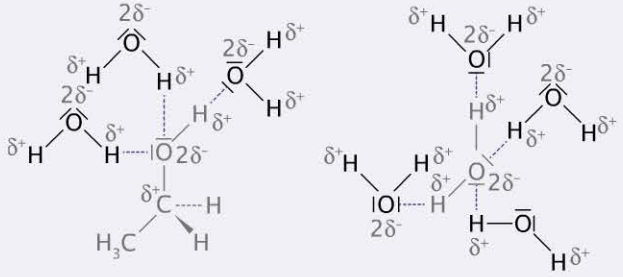
La quantité de chaleur est calculée en multipliant la variation d'enthalpie de vaporisation avec le nombre de moles mises en jeu :

$$Q = n \cdot \Delta H^\circ_{vap} = \frac{m}{M} \cdot \Delta H^\circ_{vap} = \frac{0{,}398\ g}{153{,}81\ g \cdot mol^{-1}} \times 37{,}0 \cdot 10^3\ J \cdot mol^{-1} = 95{,}62\ J$$

19. L'éthanol liquide (CH_3CH_2OH) et l'eau sont, toutes deux, des molécules polaires :



Elles réalisent par conséquent le même type d'interactions intermoléculaires : forces de Van der Waals et ponts hydrogène. La tension superficielle plus faible au sein d'une solution d'éthanol par rapport à l'eau pure est explicable par le nombre de ponts hydrogène qu'une molécule peut effectuer avec ses molécules voisines. Nous constatons sur les dessins ci-dessous qu'une molécule (en gris) d'éthanol ne peut effectuer que trois ponts hydrogène (en pointillé bleu) avec les molécules d'eau qui l'entourent alors qu'une molécule d'eau peut en effectuer quatre.



20. Supposons qu'à cette température (70 ºC, soit 343,15 K), l'eau passe complètement en phase gazeuse. Dans ce cas, nous pouvons calculer une pression P, exercée dans l'enceinte avec l'équation des gaz parfaits, c'est-à-dire lorsque toute l'eau en phase liquide est passée en phase gazeuse :

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

$$P = \frac{m}{M} \cdot \frac{R \cdot T}{V} = \frac{0{,}0896\ g}{18{,}02\ g \cdot mol^{-1}} \times \frac{0{,}082\ L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 343{,}15\ K}{0{,}25\ L} = 0{,}560\ atm$$

Comparons cette pression à la pression de vapeur de l'eau à l'équilibre à 70 ºC (voir Table 4 des Tables de constantes) :

$P^\circ_v(H_2O) = 233{,}7\ mmHg = 0{,}308\ atm$

Copyright © 2015 Dunod.

La pression de vapeur étant plus petite, nous devons supposer que seule une partie de la masse d'eau va passer en phase gazeuse. En effet, l'eau va passer en phase gazeuse jusqu'à ce que la pression soit égale à la pression de vapeur. Calculons la masse d'eau passée en phase gazeuse :

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0{,}308 \text{ atm} \times 0{,}25 \text{ L}}{0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 343{,}15 \text{ K}} = 0{,}00273 \text{ mol}$$

$$m_{H_2O(g)} = n \cdot M = 0{,}00273 \text{ mol} \times 18{,}02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0{,}0492 \text{ g}$$

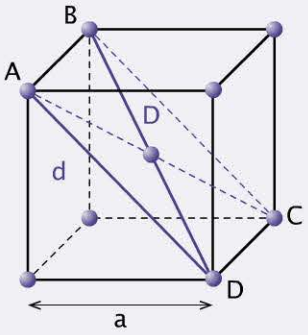
La masse d'eau qui se condensera et restera donc en phase liquide est calculée en soustrayant la masse d'eau passée en phase gazeuse à la masse totale d'eau :

$$m_{H_2O \text{ condensée}} = m_{\text{totale } H_2O} - m_{H_2O(g)} = 0{,}0896 \text{ g} - 0{,}0492 \text{ g} = 0{,}0404 \text{ g}$$

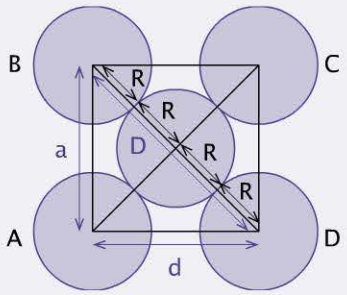
21. Une des origines de la viscosité d'un liquide est l'existence d'interactions particulièrement fortes (comme des ponts hydrogène) entre les molécules. Lorsque la température augmente, les molécules possèdent plus d'énergie cinétique, sont plus agitées et les interactions perdent de leur efficacité. Par conséquent, la viscosité d'un liquide diminuera lorsque la température augmente.

22. Le diamant et le graphite sont, tous deux, des solides cristallins covalents. Ce sont deux formes allotropiques du carbone. On dit aussi que le carbone est polymorphe. Dans les deux cas, la maille du réseau est occupée par des atomes de carbone mais, dans le cas du diamant, les atomes de carbone sont hybridés sp^3 (tétraèdre). Dans le cas du graphite, les atomes sont hybridés sp^2 (hexagone). Dans le graphite, on retrouve des feuillets d'atomes sp^2 liés par covalence. Entre les feuillets, s'établissent des interactions plus faibles de Van der Waals qui permettent, par ailleurs, aux feuillets de glisser les uns sur les autres.

23. **a)** La structure cristalline du chrome est cubique centré :



Dessinons la forme compacte de ce cristal, suivant un plan de coupe diagonal :



a : longueur d'une arête de la maille élémentaire
d : diagonale de la face du cube
D : diagonale du cube
R : rayon atomique du chrome

Nous pouvons ainsi en déduire :

$$D = 4 \cdot R = 4 \times 124{,}9 \text{ pm} = 499{,}6 \text{ pm}$$

$$\text{Or, } D^2 = a^2 + d^2 = a^2 + 2\,a^2 = 3\,a^2$$

$$\rightarrow a = \frac{D}{\sqrt{3}} = \frac{499{,}6 \text{ pm}}{\sqrt{3}} = 288{,}4 \text{ pm}$$

b) Le volume de la maille élémentaire est celui d'un cube, à savoir a^3. Convertissons également la longueur de l'arête de la maille élémentaire en cm :

$$a = 288{,}4 \text{ pm} = 288{,}4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$$

$$V = a^3 = (288{,}4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3) = 2{,}40 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

24. Solides moléculaires : le réseau est occupé par des molécules → CO_2, H_2O, Br_2
– Solides covalents : le réseau est occupé par des atomes → $C_{diamant}$
– Solides ioniques : le réseau est occupé par des ions (cations ou anions), disposés en alternance dans les trois directions de l'espace → NaCl ($\Delta\chi = 3{,}15 - 0{,}9 = 2{,}25$)
– Solides métalliques : le réseau est occupé par des cations entourés d'électrons délocalisés → Zn

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Classement :

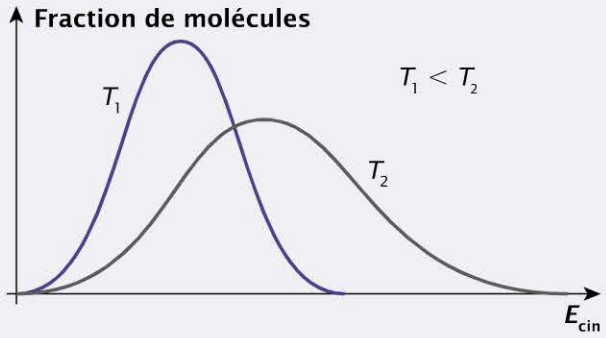
Composé	$C_{diamant}$ >	NaCl >	Zn >	H_2O >	Br_2	CO_2
Type de solide	covalent	ionique	métallique	moléculaire (présence de ponts H)	moléculaire (London) $M = 159{,}8$ $g \cdot mol^{-1}$	moléculaire (London) $M = 44{,}0$ $g \cdot mol^{-1}$
Température d'ébullition	4827 °C	1465 °C	907 °C	100 °C	59 °C	– 57 °C

25. Les solides sont beaucoup plus diversifiés dans leurs structures que les liquides et les gaz. L'état solide est un état condensé et ordonné dans lequel les interactions sont maximales. Comme les liquides, les solides possèdent un volume défini et sont incompressibles. Mais, leur propriété la plus caractéristique est de posséder une forme propre et de n'être déformables que lorsqu'ils sont soumis à des forces importantes.

26. L'état solide cristallin peut être observé à l'échelle moléculaire grâce aux rayons X. La diffraction des rayons X se produit lorsqu'un rayon électromagnétique de petite longueur d'onde est réfléchi par un ensemble de points disposés régulièrement dans l'espace. Pour qu'il y ait réflexion, il faut que l'espacement entre les points soit du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayon X incident ($\lambda = 1$ Å).

27. **a)** L'eau se refroidit lorsqu'elle est placée dans un récipient en argile poreux :

Dans un récipient en argile poreux, l'eau peut plus facilement s'évaporer. Les molécules ayant le plus d'énergie cinétique s'évaporent et, de ce fait, l'énergie cinétique moyenne des molécules dans le récipient diminue (T_1) :



La température de l'eau ainsi diminue.

b) Un récipient en fer, scellé et contenant de la vapeur d'eau à 100 °C, collapse lors du refroidissement :

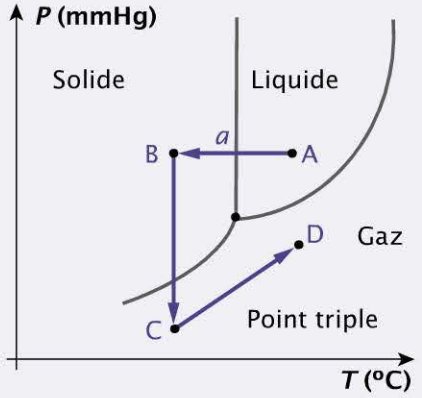
Lors du refroidissement, la pression de vapeur du gaz va diminuer. Par conséquent, le nombre de chocs sur les parois diminue et le récipient collapse (s'affaisse).

c) Par un jour de canicule, les routes en bitume fondent, pas les plages de sable (SiO_2). Le bitume est une substance composée d'un mélange d'hydrocarbures, donc de molécules non polaires et réalisant principalement des interactions de London entre elles. Par contre, le sable (SiO_2) est un composé cristallin covalent. Les forces de cohésion sont de nature covalente. Par conséquent, par un jour de canicule, la température suffisante pour rompre les interactions de London est atteinte (le bitume fond) mais cette température ne suffit pas à rompre les liaisons covalentes de SiO_2 (le sable ne fond pas).

28. En effet, l'eau existe aux états solide, liquide et gazeux à une même température, c'est-à-dire à son point triple. Cependant, affirmer que c'est la seule substance à le faire est faux. Pour n'importe quelle substance, à l'intersection des trois courbes (fusion, vaporisation et sublimation), les trois états coexistent simultanément à l'équilibre : c'est une situation unique appelée point triple. Ce point est caractéristique de la substance et est défini par une valeur de température et une valeur de pression uniques.

29. Le point triple (*) est l'intersection des trois courbes :

Copyright © 2015 Dunod.



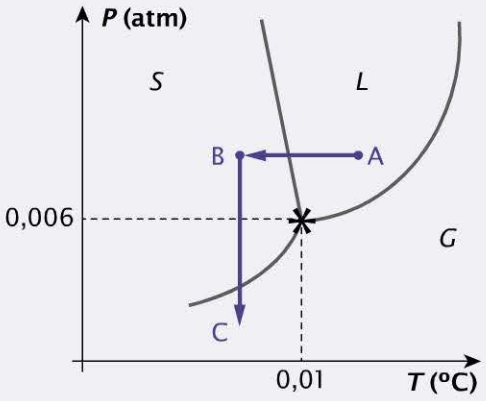
a) Le passage de A à B représente le passage d'un liquide à un solide à pression constante : droite parallèle à l'axe des abscisses.

b) Le passage de B à C représente le passage d'un solide à un gaz à température constante : droite parallèle à l'axe des ordonnées.

c) Le passage de C à D ne produit pas de changement de phase bien que la pression et la température changent toutes les deux : les deux variables changent mais sans changement d'état (passage de courbe).

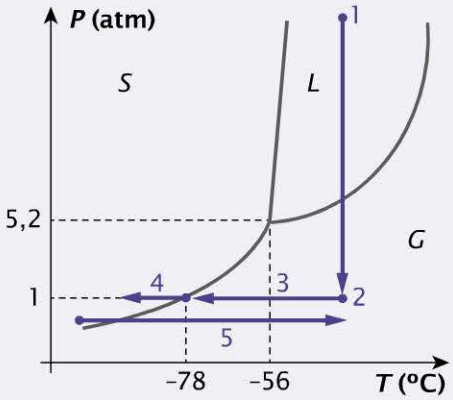
30. La lyophilisation est un procédé de conservation des substances fragiles, d'origine végétale ou animale, contenant de l'eau. Le procédé consiste à déshydrater les substances (retirer l'eau qu'elles contiennent) sans les amener à des températures où elles se dégraderaient. Le traitement s'effectue en deux temps :

- une étape de congélation à pression constante (passage de A à B),
- une étape de sublimation de la glace formée, à température constante, par abaissement de la pression aux environs de 10^{-4} atm (passage de B à C).



Après application du procédé, on obtient un produit solide, friable mais capable très facilement de réabsorber de l'eau et de reprendre ses propriétés initiales.

31. Le dioxyde de carbone a une pression élevée (5,2 atm) au point triple. À pression atmosphérique normale (1 atm), le solide (neige carbonique ou carboglace) ne fond pas mais sublime.



Légende :

1. Dans un extincteur, le CO_2 est stocké à une pression permanente de 60 atm, donc sous forme liquide.

2. A la sortie, la pression du CO_2 diminue (1 atm) et le CO_2 devient gazeux.

3. Le gaz se dilate et donc se refroidit. En effet, pour se dilater, le gaz à besoin d'énergie qu'il puise dans sa propre énergie interne. La température du CO_2 chute à –78 °C (puisqu'un gaz qui se dilate se refroidit).

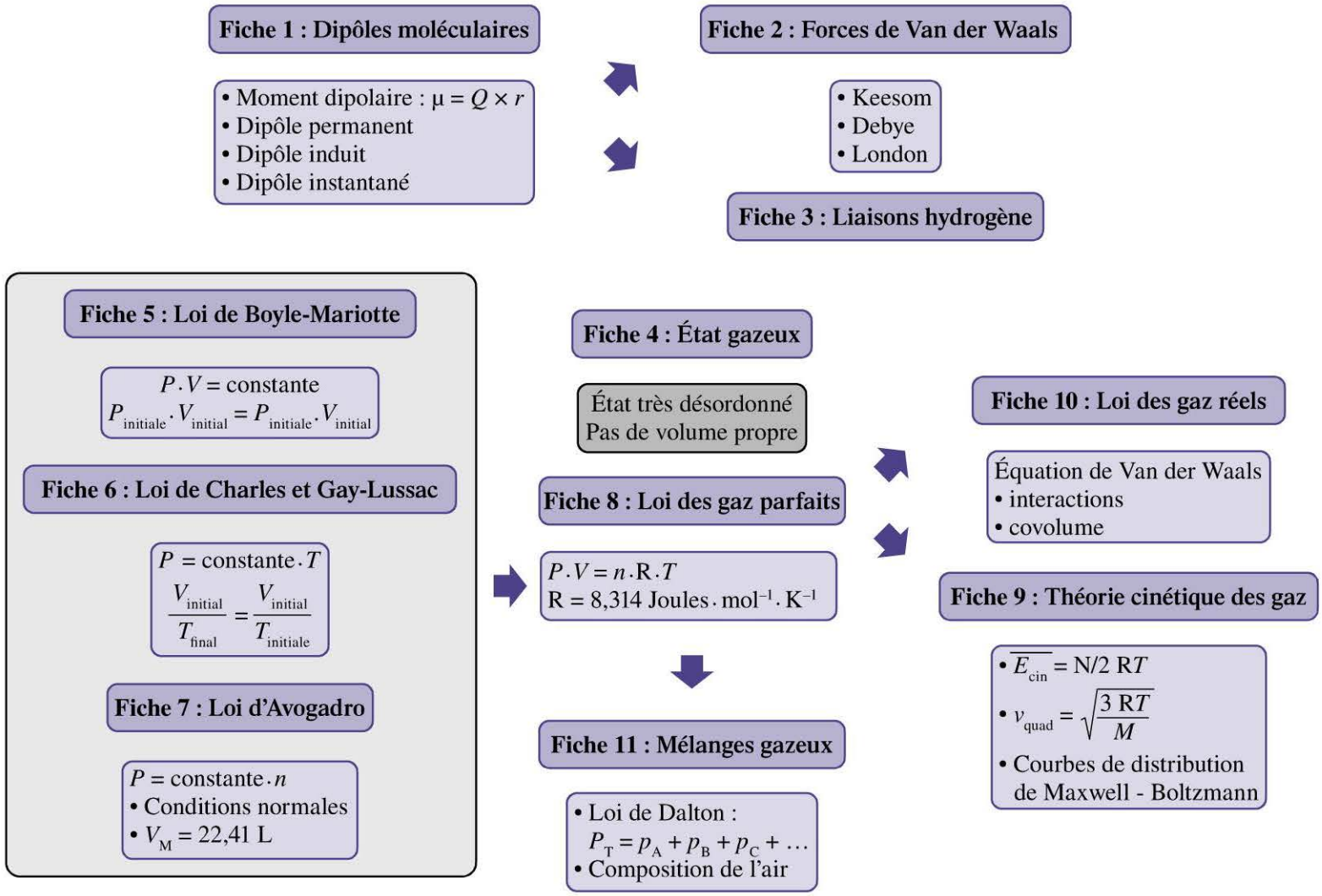
4. À –78 °C, le $CO_2(g)$ devient solide : la neige carbonique se répand et forme une couverture solide qui étouffe les flammes.

5. Au contact du feu (température élevée), le solide redevient gazeux.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Copyright © 2015 Dunod.

Schéma de synthèse : Les états de la matière



Copyright © 2015 Dunod.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Fiche 12 : État liquide

État désordonné
Volume variable

Fiche 13 : Pression de vapeur ($P°_v$)

Pression partielle exercée par la vapeur sur un liquide à T définie et en milieu fermé.

Relation de Clausius-Clapeyron

$$\ln P°_v = \ln \text{Cste} - \frac{\Delta H°_{vap}}{R \cdot T}$$

Fiche 14 : Tension superficielle (γ)

Travail à fournir pour augmenter la surface d'un liquide de 1 mètre carré.

Fiche 15 : Viscosité (η)

Résistance d'un liquide à l'écoulement uniforme

Fiche 16 : État solide

État ordonné
Volume défini

- Amorphes
- Cristallins
- Polycristallins

Fiche 17 : Maille élémentaire

Fiche 18 : Réseaux cristallins

- 7 réseaux cristallins
- 14 réseaux de Bravais

Fiche 19 : Types de cristaux

- ioniques : maille → ions – forces de Coulomb
- covalents : maille → atomes – liaisons covalentes
- moléculaires : maille → molécules – forces de VdW et ponts H
- métalliques : maille → cations – liaisons métalliques

Fiche 20 : Changements d'état

- Diagrammes de phases (H_2O et CO_2)
- Courbes de fusion, vaporisation et sublimation
- Point triple
- Point critique

Fiche 21 : Variance

Degrés de liberté dans un diagramme d'état
Variance = $C + n - \phi - R$

Schéma de synthèse : Les états de la matière

Copyright © 2015 Dunod.

La thermodynamique

6

MOTS-CLÉS

- Système
- environnement
- fonctions d'état
- enthalpie
- enthalpie libre
- entropie
- énergie interne
- travail
- chaleur
- température
- enthalpie de formation
- principes de thermodynamique
- chemin réversible
- chemin irréversible
- spontanéité
- endothermique
- exothermique
- quotient de réaction
- constante d'équilibre
- activité chimique
- degré d'avancement

L'implication de la thermodynamique dans la compréhension de la chimie est indéniable. En effet, comme la thermodynamique ne traite que des propriétés macroscopiques (observées à l'œil nu) d'un système, sans faire allusion à la nature moléculaire (microscopique) de celui-ci, son application est de portée très générale.

Les raisonnements de la thermodynamique sont basés sur trois principes qui découlent d'expériences résumant des caractéristiques universelles de la matière et qui n'ont jamais été mises en défaut. Le rôle essentiel de la thermodynamique est de renseigner l'expérimentateur sur la spontanéité ou non d'une réaction chimique et sur la position des équilibres de tout système chimique. Cette discipline a un langage propre que nous allons essayer dans ce chapitre, de nous approprier.

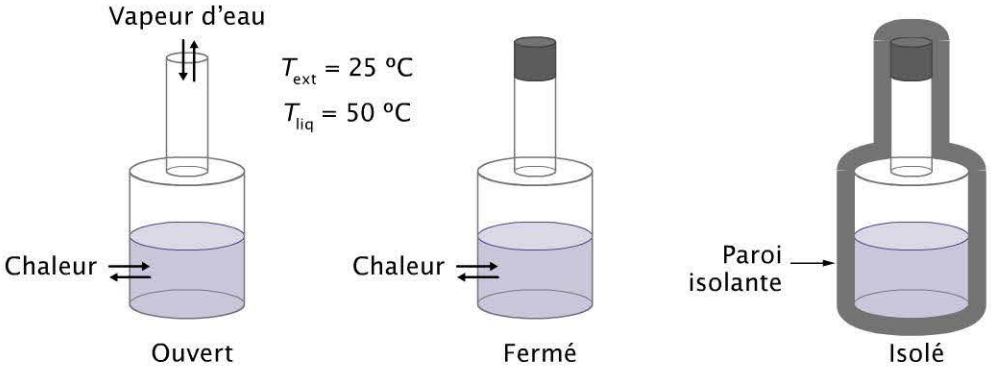
Copyright © 2015 Dunod.

Les fonctions d'état

Lorsqu'on effectue une expérience de thermodynamique, on choisit généralement de ne travailler que sur une partie de l'univers qu'on essaie d'isoler de toute perturbation extérieure. Cette partie de l'univers est appelée **système**. Le reste de l'univers, dont les propriétés ne sont pas d'un intérêt immédiat, s'appelle **environnement**.

– Si le système est **ouvert**, il peut y avoir des échanges de matière et de chaleur entre le système et l'environnement ;
– Si le système est **fermé**, il n'y a que des échanges de chaleur ;
– Si le système est **isolé**, il n'y a ni échange de matière, ni échange de chaleur.

La figure ci-dessous illustre ces trois concepts :



La description des systèmes thermodynamiques se fait en donnant des valeurs à certaines grandeurs, appelées **fonctions d'état**. Une fonction d'état caractérise une propriété d'un système qui prend une valeur définie pour chaque état, quelle que soit la façon dont cet état est atteint. Ainsi, dans un système, lors d'un changement d'état, les changements de fonction d'état ne dépendent que de l'état final et de l'état initial, et non de la façon dont le changement s'accomplit pour passer de l'un à l'autre.

Considérons l'analogie suivante : la distance entre deux points sur Terre est une valeur définie, fixe et constante, qui peut être déterminée par les coordonnées GPS de ces deux points. Mais, la distance parcourue par une personne voyageant entre ces deux points va dépendre de la route empruntée. La distance entre deux points est une fonction d'état, la distance parcourue n'en est pas une.

En thermodynamique, les grandeurs qui permettent de caractériser un système (comme la pression, le volume et la température) sont des fonctions d'état.

Exemple : Lors du passage d'un gaz parfait de $P_{\text{initiale}} = 1$ atm, $V_{\text{initial}} = 22{,}41$ L et $T_{\text{initiale}} = 273{,}15$ K à un état final dans lequel $P_{\text{finale}} = 10$ atm, $V_{\text{final}} = 4{,}40$ L et $T_{\text{finale}} = 546{,}15$ K, on montre que :

$$\Delta P = P_{\text{finale}} - P_{\text{initiale}} = 10 - 1 = 9 \text{ atm}$$
$$\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{initial}} = 4{,}40 - 22{,}41 = -18{,}0 \text{ L}$$
$$\Delta T = T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}} = 546{,}15 - 273{,}15 = 273{,}00 \text{ K}$$

Cela signifie que pour ces trois fonctions, la façon dont s'est effectué le changement, n'a pas d'importance puisqu'elle n'est pas prise en compte.

Copyright © 2015 Dunod.

Ce sont ces trois fonctions d'état (P, V, T) qui permettent de définir l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P \cdot V = n \cdot \mathrm{R} \cdot T$$

R est la constante des gaz parfaits : 8,314 J · mol^{-1} · K^{-1}.

n est la quantité de matière engagée.

En thermodynamique, trois autres fonctions d'état importantes, G, H et S, vont être décrites.

Fiche 2

G : l'enthalpie libre de Gibbs

Il existe en thermodynamique, une fonction d'état G, appelée **enthalpie libre de Gibbs**, qui relie deux concepts importants : H, l'**enthalpie**, et S, l'**entropie**, à la spontanéité d'une réaction chimique (WWW).

On sait, par expérience, que certains processus se produisent sans apport continu d'énergie. De tels processus sont des **processus spontanés**.

Le terme « spontané » ne concerne pas la vitesse avec laquelle le processus peut se réaliser.

Certains processus spontanés sont excessivement lents (l'oxydation de la matière organique peut prend plusieurs années), d'autres au contraire sont extrêmement rapides (flash photo). On notera donc que si c'est la thermodynamique qui permet de prévoir la spontanéité d'une réaction chimique, c'est la cinétique qui envisage si la réaction sera rapide ou non.

En ce qui concerne les systèmes chimiques, l'enthalpie libre de Gibbs tient compte de deux faits importants :

1) Les changements physiques et chimiques s'accompagnent très souvent de perte ou de gain de chaleur.

2) L'énergie peut se distribuer de plusieurs manières dans un système chimique, certaines distributions étant cependant plus probables que d'autres.

Mathématiquement, l'enthalpie libre de Gibbs se définit par la relation :

$$G_{\mathrm{syst}} = H_{\mathrm{syst}} - T \cdot S_{\mathrm{syst}} \qquad [1]$$

H_{syst} est l'**enthalpie** du système. C'est une fonction d'état reliée aux échanges de chaleur entre le système et l'environnement.

S_{syst} est l'**entropie** du système ou une mesure du nombre de façons dont l'énergie peut se distribuer dans un système chimique.

T est la température exprimée en K.

La fonction d'état G a pour objet de déterminer si une réaction chimique peut se réaliser spontanément dans des conditions de température et de pression précises.

Comme dans l'expression [1], les trois grandeurs sont présentées comme des fonctions d'état, on peut encore écrire :

$$\Delta G_{\mathrm{syst}} = \Delta H_{\mathrm{syst}} - T \cdot \Delta S_{\mathrm{syst}} = G_{\mathrm{finale}} - G_{\mathrm{initiale}}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

et pour une réaction chimique :

$$\Delta G_{syst} = G_{produits} - G_{réactifs}$$

C'est la valeur de ΔG_{syst} qui va déterminer si le processus chimique peut se réaliser ou pas, s'il est spontané ou non.

Les critères à vérifier sont les suivants :

– si ΔG_{syst} est négatif, le processus envisagé est spontané dans le sens direct.

– si ΔG_{syst} est égal à 0, le processus est réversible (voir fiche 5) : les états initial et final peuvent coexister dans une situation d'équilibre.

– si ΔG_{syst} est positif, le processus est non spontané.

Exemple : Dans le cas d'un équilibre liquide $\rightleftharpoons$ gaz, à température constante (25 °C) et sous une pression constante de 1 atm, considérons le processus de transformation de l'eau :

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

Si $\Delta H_{syst} = +44{,}01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et si $\Delta S_{syst} = 118{,}92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 298,15 K, on trouve :

$$\Delta G_{syst} = \Delta H_{syst} - T \cdot \Delta S_{syst}$$

$$\Delta G_{syst} = 44{,}01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298{,}15 \text{ K} \times 118{,}92 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 44{,}01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 35{,}46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 8{,}55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette valeur positive de ΔG_{syst} révèle qu'à 25 °C, cette transformation n'est pas spontanée (ce que nous savons intuitivement).

On peut montrer pour cette transformation, qu'à 373,15 K, $\Delta G_{syst} = 0$.

À cette température, les valeurs de ΔH_{syst} et de ΔS_{syst} sont légèrement modifiées (WWW) :

$$\Delta H_{syst} = +44{,}88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta S_{syst} = 109{,}56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{syst} = \Delta H_{syst} - T \cdot \Delta S_{syst}$$

$$0 = 44{,}88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times 109{,}56 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T = 373{,}13 \text{ K, soit} \sim 100 \text{ °C}$$

La température de 373,15 K (100 °C) est la température d'ébullition normale de l'eau, c'est-à-dire la température à laquelle l'eau liquide et la vapeur d'eau sont en équilibre à la pression de 1 atm.

L'évaporation de l'eau s'effectue de manière spontanée à la pression de 1 atm, si $\Delta G_{syst} < 0$.

Cette condition se réalise si :

$$T > 373{,}15 \text{ K}$$

Par conséquent, à des températures supérieures à 100 °C, la formation de vapeur d'eau est spontanée, à la pression de 1 atm.

La conclusion, que nous apporte la thermodynamique, est en parfait accord avec ce que nous connaissons de façon intuitive : « *L'eau chauffée au-dessus de sa température d'ébullition s'évapore spontanément, de façon irréversible, à la pression de 1 atm.* »

Ce sont les valeurs de ΔG_{syst} qui vont donc nous permettre de considérer les conditions de spontanéité et d'équilibre de n'importe quel système chimique. Ces valeurs de ΔG_{syst} reposent évidemment sur la détermination des grandeurs ΔH_{syst} et ΔS_{syst}.

Copyright © 2015 Dunod.

H : l'enthalpie

Le ΔH_{syst} **ou variation d'enthalpie** mesure la quantité d'énergie qui peut être transférée, sous forme de chaleur, entre un système et son environnement, à pression constante. Cette énergie calorifique provient de l'énergie interne du système. L'énergie interne étant la somme de toutes les énergies associées aux particules individuelles dans un échantillon de matière, elle représente son contenu énergétique.

Si on veut définir l'**énergie interne** d'un système, il est important de connaître exactement les conditions expérimentales envisagées et l'état physique du système.

En effet, dans le cas où le système est un gaz parfait, si on travaille à **volume constant**, l'énergie interne du gaz sera symbolisée par U et sera la somme de trois termes :

$$U_{syst} = U_T + U_m + U_a$$

À une température et une pression données :

– U_T est la contribution cinétique associée à tous les mouvements des particules.

– U_m et U_a représentent la contribution potentielle associée aux interactions entre molécules et atomes (U_m) et qui prend également en compte la cohésion des protons, neutrons et électrons (U_a).

Toutefois, comme la plupart des réactions chimiques se déroulent en milieu ouvert, il est souvent plus aisé d'utiliser, plutôt que U_{syst}, H_{syst}, une quantité d'énergie qui lui est étroitement liée et qui se définit à **pression constante**. Cette grandeur est appelée **enthalpie** (H_{syst}).

Dans le cas des gaz, l'enthalpie et l'énergie interne sont liées par la relation suivante :

$$H_{syst} = U_{syst} + P_{ext} \cdot V \qquad [2]$$

Comme H_{syst} est une fonction d'état :

$$\Delta H_{syst} = H_{finale} - H_{initiale}$$

et pour une réaction chimique :

$$\Delta H_{syst} = H_{produits} - H_{réactifs}$$

Si on dérive l'expression [2] :

$$\Delta H_{syst} = \Delta U_{syst} + P_{ext} \cdot \Delta V + V \cdot \Delta P_{ext}$$

En travaillant à pression constante ($\Delta P_{ext} = 0$), on peut écrire :

$$\Delta H_{syst} = \Delta U_{syst} + P_{ext} \cdot \Delta V = \Delta U_{syst} + n \cdot R \cdot \Delta T \text{ (ou } + \Delta n \cdot R \cdot T) \qquad [3]$$

Le terme $P_{ext} \cdot \Delta V$ caractérise le travail de dilatation du gaz lorsque la température s'élève.

Dans le cas des liquides et des solides, à pression constante ($\Delta P_{ext} = 0$) et $\Delta V = 0$ (leurs coefficients de dilatation sont négligeables), alors $\Delta H_{syst} = \Delta U_{syst}$.

En d'autres termes, ΔH_{syst} représente la variation d'énergie interne d'un système (liquide ou solide) lorsqu'on travaille à pression constante.

Au cours d'une réaction chimique, réalisée à pression constante, la variation d'enthalpie ΔH_{syst} est égale à la quantité de chaleur qui entre ou quitte le système.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

En effet, le **premier principe de thermodynamique** nous apprend que, **si le système est gazeux,** il est possible de modifier l'énergie interne du système soit par la chaleur, soit par le travail. La chaleur et le travail ne sont pas des fonctions d'état.

Mathématiquement :

$$\Delta U_{syst} = q + W \qquad [4]$$

q est la chaleur échangée entre le système et l'environnement :
– $q > 0$: le système absorbe de la chaleur ;
– $q < 0$: le système dégage de la chaleur.

W est le travail échangé entre le système et l'environnement :
– $W > 0$: l'environnement effectue un travail sur le système (contraction du gaz) ;
– $W < 0$: le système effectue un travail (dilatation du gaz).

On définit le travail de dilatation du gaz (W) par l'expression :

$$W = - P_{ext} \cdot \Delta V$$

Dès lors, en milieu ouvert, si on substitue ΔU_{syst} et W par leur valeur dans l'équation [3], on obtient :

$$\Delta H_{syst} = \Delta U_{syst} + P_{ext} \cdot \Delta V = q + W + P_{ext} \cdot \Delta V = q - P_{ext} \cdot \Delta V + P_{ext} \cdot \Delta V = q$$

– Si la chaleur quitte le système ($\Delta H_{syst} < 0$), on dit que la réaction est **exothermique** (WWW).

– Si un apport de chaleur est nécessaire à l'accomplissement d'une réaction chimique, ($\Delta H_{syst} > 0$), la réaction est **endothermique**.

Si le système est liquide ou solide, on ne peut modifier son énergie interne que par échange de chaleur. En effet, comme la dilatation est négligeable, le travail échangé est nul et $\Delta U_{syst} \approx \Delta H_{syst}$.

Fiche 4

La chaleur de réaction

La chaleur ne peut se mesurer directement. On sait qu'un transfert de chaleur peut s'observer entre deux objets qui ne sont pas à la même température : le transfert se produit de l'objet le plus chaud vers l'objet le plus froid (WWW).

Il existe, en effet, une relation linéaire entre la chaleur et la température : $q = C \cdot \Delta T$

C est la capacité calorifique du système (exprimée en $J \cdot K^{-1}$). Elle est définie comme la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever la température d'un objet d'un degré.

La **capacité calorifique spécifique C_s** (appelée souvent « chaleur spécifique ») est le quotient de la capacité calorifique par la masse de l'échantillon :

$$C_s = \frac{C}{m}$$

Ainsi, lorsqu'on veut augmenter la température d'un gramme d'eau (pour passer de 15,5 °C à 16,5 °C), il faut fournir 4,18 Joules.

Voici, à titre d'exemple, quelques valeurs de capacités calorifiques spécifiques :

Copyright © 2015 Dunod.

Substances	Capacités calorifiques spécifiques ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)
Or (*s*)	0,129
Carbone (*gr*)	0,711
Aluminium (*s*)	0,897
Fer (*s*)	0,449
Cuivre (*s*)	0,385
Éthanol (*l*)	2,438
Eau (*l*)	4,184

Les capacités calorifiques spécifiques sont différentes d'une substance à l'autre. Elles sont, en effet, associées aux **degrés de liberté** de mouvement dont dispose la substance pour dissiper et répartir la chaleur en son sein.

La valeur obtenue pour l'eau (voir Tableau) est significativement plus élevée que pour les autres substances. En effet, dans la glace, la structure cristalline de l'eau est maintenue par des liaisons hydrogène (ponts H). Lors de la fusion (0 °C), environ 15 % des ponts H sont rompus. Les nombreux ponts H restants dans le liquide s'associent aux liaisons chimiques pour dissiper la chaleur et confèrent à l'eau une capacité calorifique spécifique élevée.

Comme l'eau liquide possède encore un grand nombre de ponts hydrogène, on dit que l'eau est un liquide associé. Les ponts hydrogène contribuent à augmenter les degrés de liberté dans le liquide.

La capacité calorifique est directement liée aux degrés de liberté de mouvement d'une substance. À volume constant, pour un gaz monoatomique, la capacité calorifique molaire vaut 3/2 R. On associe la valeur ½ aux trois directions de l'espace (x, y et z) lors de la décomposition du mouvement de translation de la molécule selon ces axes.

En raisonnant en quantité de matière (mol) plutôt qu'en masse, on peut calculer la **capacité calorifique molaire,** C_m (à pression constante) pour l'eau liquide (WWW) :

$$C_m = C_s \times M = 4{,}18\ J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1} \times 18{,}02\ g \cdot mol^{-1} \approx 75\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

Cette valeur élevée confère à l'eau des propriétés tout à fait remarquables, notamment celle de permettre aux organismes dits à « sang chaud » de maintenir leur température interne dans une gamme de valeurs compatibles avec celles requises par les enzymes pour fonctionner correctement. Elle permet également à l'eau de jouer le rôle de bouclier thermique et de faire toute la différence entre un climat océanique et un climat continental.

Fiche 5

S : l'entropie

La notion d'entropie, associée au désordre, n'est pas évidente à définir. Nous allons donc nous baser sur sa définition statistique.

L'**entropie** (*S*) est définie comme le nombre de façons équivalentes dont l'énergie peut se distribuer dans un système à une température précise.

En chimie, comme on manipule des systèmes qui contiennent un grand nombre de particules, il est pratiquement impossible d'envisager le nombre de configurations énergétiques probables.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Ce n'est heureusement pas nécessaire, car on peut relier la notion d'entropie d'un système à sa chaleur et à sa température.

R. Clausius a relié la variation d'entropie d'un système à la chaleur et à la température par la relation :

$$\Delta S_{\text{syst}} = \frac{q_{\text{rév}}}{T}$$

$q_{\text{rév}}$ est la quantité de chaleur qui s'échange réversiblement, exprimée en kJ · mol^{-1}. T s'exprime en K et les variations d'entropie s'expriment en J · mol^{-1} · K^{-1}.

Cette équation indique que la variation d'entropie est liée à la quantité de chaleur échangée entre le système et l'environnement, au cours d'un processus réversible, divisée par la température à laquelle cet échange se réalise.

En effet, comme la chaleur n'est pas une fonction d'état, il est nécessaire de préciser la voie empruntée pour passer d'un état à un autre, afin d'attribuer à q une valeur unique. Un **processus réversible** est un processus qui peut, à tout moment, être inversé par une modification infinitésimale d'une de ses variables ; ce qui permet au système d'être, à tout moment, dans des conditions d'équilibre.

Par opposition, un **processus irréversible** est un processus qui ne peut jamais « revenir en arrière » de façon spontanée.

Comme l'enthalpie (H), l'entropie est une fonction d'état. En conséquence, toute variation d'entropie (ΔS_{syst}) est indépendante du chemin parcouru :

$$\Delta S_{\text{syst}} = S_{\text{finale}} - S_{\text{initiale}}$$

et pour un système chimique :

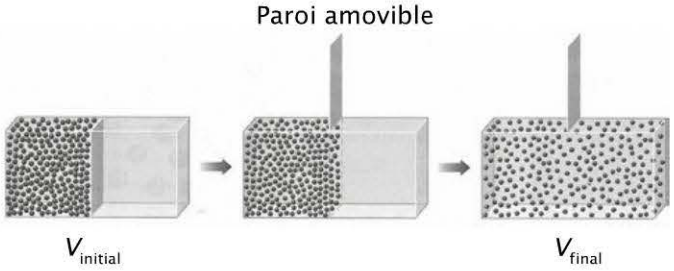
$$\Delta S_{\text{syst}} = S_{\text{produits}} - S_{\text{réactifs}}$$

Si la valeur de ΔS_{syst} est positive, cela signifie que le système accroît son nombre de configurations énergétiques et augmente donc son désordre.

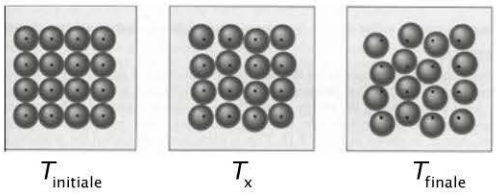
Il est souvent facile de prédire intuitivement, pour un système chimique, si la variation d'entropie sera positive ou négative, car plusieurs facteurs sont capables d'influencer la grandeur de l'entropie.

Pour un système chimique, l'entropie augmente :

– lorsque le volume d'un gaz augmente.



– lorsque la température d'un solide augmente.



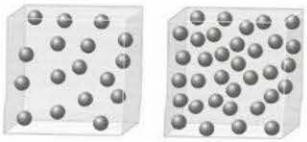
avec $T_{\text{initiale}} < T_{\text{x}} < T_{\text{finale}}$

Copyright © 2015 Dunod.

– lorsque l'état physique d'une substance change.

Solide Liquide Gaz

– lorsque le nombre de particules gazeuses augmente.



$S_{initiale}$ S_{finale}

avec $S_{initiale} < S_{finale}$

L. Boltzmann a utilisé une expression statistique pour relier l'entropie absolue au désordre :

$$S_{syst} = k \cdot \ln\Omega$$

k est la constante de Boltzmann. Ω définit le nombre de configurations spatiales différentes que peut adopter un système.

L'entropie est associée au **deuxième principe de thermodynamique**, qui postule que : « Tout processus capable d'augmenter son entropie est un processus favorable. » ou encore : « Lorsqu'un processus spontané a lieu quelque part dans l'univers, la variation d'**entropie totale** de l'univers doit toujours être positive. »

$$\Delta S_{univers} > 0$$

Cette expression implique que dans un système chimique, la variation d'entropie doit concerner à la fois le système (ΔS_{syst}) et l'environnement (ΔS_{env}) :

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{env}$$

L'entropie d'un système est également associée à un **troisième principe de thermodynamique.** Ce dernier postule qu'à la température du 0 absolu (0 K), l'entropie d'un système cristallin, parfaitement ordonné, est égale à 0 (WWW).

$$\text{Si } T = 0 \text{ K, alors } S_{syst} = 0$$

L'accès aux grandeurs ΔH_{syst}, ΔS_{syst} et ΔG_{syst} peut se faire grâce à la **thermochimie**, c'est-à-dire à la partie de la thermodynamique consacrée, plus particulièrement aux phénomènes thermiques accompagnant les réactions chimiques.

Fiche 6

L'état standard

Comme la chaleur est une énergie et que l'énergie se conserve (premier principe de thermodynamique), on peut montrer qu'au cours d'un échange de chaleur :

$$q_{env} = -q_{syst}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La chaleur perdue par un système est automatiquement récupérée par le milieu environnant et la quantité de chaleur, qui s'échange entre un système et l'environnement au cours d'un processus chimique, s'effectuant à pression constante, dépend de la quantité de matière engagée.

Aussi, pour faciliter les comparaisons entre différentes réactions, les chimistes ont choisi de définir en thermochimie, un état de référence appelé **état standard**, dont les conditions expérimentales sont précisées exactement.

Lorsqu'on exprime une équation thermochimique à l'état standard, les réactifs et les produits doivent respecter les conditions standard :

– se trouver à la pression de 1,0 atm s'ils sont gazeux ;
– être à la concentration de 1,0 mol · L^{-1} s'ils sont en solution aqueuse ;
– être purs et à la pression de 1,0 atm s'ils sont sous forme liquide ou solide.

Notons que la température n'est pas une des conditions standard puisqu'elle doit, dans tous les cas, être spécifiée (WWW).

L'état standard se repère facilement par l'écriture. Pour une réaction chimique quelconque :

– une variation d'enthalpie standard sera notée $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$;
– une variation d'entropie standard sera notée $\Delta S^\circ_{\text{réaction}}$;
– une variation d'enthalpie libre standard sera notée $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$.

Pour définir ces grandeurs à la température ambiante de 25 °C, on fait appel aux variations d'enthalpie standard de formation ($\Delta H^\circ_{\text{formation}}$), aux variations d'enthalpie libre standard de formation ($\Delta G^\circ_{\text{formation}}$) et aux variations d'entropie standard ($\Delta S^\circ_{\text{formation}}$), grandeurs consignées dans des Tables « universelles ».

La température de 25 °C est celle qui a été choisie pour les tables thermodynamiques internationales. On peut cependant établir des tables de constantes à n'importe quelle autre température.

Fiche 7

Calcul du $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$

Si on veut calculer la variation d'enthalpie d'une réaction chimique dans les conditions standard, on peut procéder de trois manières différentes.

1) Soit, comme la fonction H est une fonction d'état, on se sert de la relation :

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = \Sigma \nu_p \cdot \Delta H^\circ_{\text{formation}}\ (\text{produits}) - \Sigma \nu_r \cdot \Delta H^\circ_{\text{formation}}\ (\text{réactifs})$$

ν_p et ν_r sont les coefficients stœchiométriques de tous les produits et réactifs impliqués.

$\Delta H^\circ_{\text{formation}} \sim \Delta H^\circ_f$ est appelée **variation d'enthalpie standard de formation**. Elle est associée au changement d'enthalpie qui se produit lorsqu'une mole de substance est formée, sous une pression de 1 atm, à la température précisée, à partir de ses éléments, pris dans leur état le plus stable, à cette température (généralement 25 °C).

Copyright © 2015 Dunod.

Exemple

Pour la réaction de formation du $CO_2(g)$: $C(gr) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

À 25 °C :

– l'état physique de l'oxygène est $O_2(g)$: un gaz diatomique ;

– l'état physique du carbone est $C(gr)$: un solide covalent, cristallisé sous forme de graphite.

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = 1 \text{ mol} \times \Delta H^\circ_{\text{formation}} (CO_{2(g)}) - 1 \text{ mol} \times \Delta H^\circ_{\text{formation}} (O_{2(g)}) - 1 \text{ mol} \times \Delta H^\circ_{\text{formation}} (C_{(gr)})$$

Comme $O_2(g)$ et $C(gr)$ sont des éléments qui existent dans leur état stable à la température considérée de 25 °C, il ne faut plus les former. Leurs $\Delta H^\circ_{\text{formation}}$ sont nuls.

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = 1 \text{ mol} \times (-393{,}51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 - 0 = -393{,}51 \text{ kJ} = \Delta H^\circ_{\text{formation}} (CO_{2(g)})$$

$\Delta H^\circ_{\text{formation}} (CO_{2(g)}) = -393{,}51$ kJ à 25 °C est la valeur qu'on trouve dans la Table 5 des Tables de constantes pour la formation d'une mole de $CO_2(g)$. Les $\Delta H^\circ_{\text{formation}}$ sont des grandeurs qui s'expriment par conséquent en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette variation d'enthalpie correspond à l'énergie dégagée, lorsqu'on forme une mole de $CO_2(g)$ selon l'équation de formation, c'est-à-dire à partir des éléments, pris dans leur état le plus stable, à la température envisagée.

La grandeur $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ s'exprime en kJ car elle se rapporte à la réaction, telle que définie par son équation stœchiométrique. Comme $\Delta H^\circ_{\text{réaction}} < 0$, la réaction est exothermique. *Rappel* : une réaction exothermique est une réaction qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

2) Il existe également une méthode qui fait appel aux variations d'enthalpie accompagnant les réactions de combustion ou autres. On peut en combinant algébriquement les valeurs de $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ de ces réactions, trouver le $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ de la réaction qu'on cherche à caractériser.

Cette méthode est appelée **méthode de Hess**.

Il faut savoir que pour appliquer la méthode de Hess correctement on doit :

– changer le signe du $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$, si on retourne une équation chimique ;

– multiplier les valeurs de $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ par les coefficients stœchiométriques appropriés.

Exemple

Si on connaît le $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ associé à la réaction de transformation du $C(gr)$ en $CO_2(g)$ et le $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ associé à la réaction de transformation du $CO(g)$ en $CO_2(g)$, on peut, par calcul, trouver facilement la variation d'enthalpie associée à la réaction de combustion du $C(gr)$ en $CO(g)$. Cette réaction est difficile à réaliser quantitativement, d'où l'avantage de pouvoir connaître sa variation d'enthalpie standard de manière détournée.

(1) $C(gr) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\qquad \Delta H^\circ_{\text{réaction 1}} = -393{,}5$ kJ

(2) $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\qquad \Delta H^\circ_{\text{réaction 2}} = -282{,}7$ kJ

Pour obtenir le $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ de la réaction inconnue, on doit combiner l'équation **(1)** et l'équation **(2)** inversée.

$$\begin{array}{ll} C(gr) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{réaction 1}} = -393{,}5 \text{ kJ} \\ CO_2(g) \rightarrow CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) & -\Delta H^\circ_{\text{réaction 2}} = +282{,}7 \text{ kJ} \\ \hline C(gr) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g) & \Delta H^\circ_{\text{réaction}} = \Delta H^\circ_{\text{réaction 1}} - \Delta H^\circ_{\text{réaction 2}} \\ & = -393{,}1 \text{ kJ} + 282{,}7 \text{ kJ} = -110{,}8 \text{ kJ} \end{array}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

3) On peut faire appel à la calorimétrie et appliquer les relations :

$$q = n \cdot C_m \cdot \Delta T \text{ ou } q = m \cdot C_s \cdot \Delta T$$

q étant, au signe près, égal à la valeur du $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$.

Fiche 8

Calcul du $\Delta S^\circ_{\text{réaction}}$

Si on veut calculer la variation d'entropie d'une réaction chimique, dans les conditions standard, à une température précise, on se servira de la relation :

$$\Delta S^\circ_{\text{réaction}} = \Sigma \nu_p \cdot S^\circ \text{ (produits)} - \Sigma \nu_r \cdot S^\circ \text{ (réactifs)}$$

S° représente l'entropie absolue des composés.

Les valeurs d'entropie absolue sont données, à 25 °C, dans la Table 5 des Tables de constantes (WWW).

Exemple

Pour la réaction de formation du $CO_2(g)$:

$$C(gr) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

$$\Delta S^\circ_{\text{réaction}} = 1 \text{ mol} \times S^\circ(CO_{2(g)}) - 1 \text{ mol} \times S^\circ(O_{2(g)}) - 1 \text{ mol} \times S^\circ(C_{(gr)})$$

D'après la Table 5 des Tables de constantes :

$$\Delta S^\circ_{\text{réaction}} = 1 \text{ mol} \times 213{,}74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 1 \text{ mol} \times 205{,}14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$- 1 \text{ mol} \times 5{,}74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 2{,}86 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

La réaction s'accompagne d'une faible augmentation d'entropie.

Notons qu'il existe des réactions qui s'accompagnent d'une diminution d'entropie.

La formation de l'acide éthanoïque à 25 °C en est un exemple :

$$2\,C(gr) + O_2(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow CH_3COOH(l) \qquad \Delta S^\circ_{\text{réaction}} = -318 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Fiche 9

Calcul du $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$

Le calcul du $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$ va permettre de déterminer si les réactions envisagées ci-dessus sont spontanées, dans les conditions standard, à la température considérée.

À 25 °C, on peut procéder de deux façons différentes mais équivalentes.

1) Soit en appliquant la relation :

$$\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = \Delta H^\circ_{\text{réaction}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{réaction}} \text{ [5]}$$

2) Soit en utilisant la relation :

$$\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = \Sigma \nu_p \cdot \Delta G^\circ_{\text{formation}} \text{ (produits)} - \Sigma \nu_r \cdot \Delta G^\circ_{\text{formation}} \text{ (réactifs) [6]}$$

Copyright © 2015 Dunod.

Exemple

À 25 °C, pour la réaction :

$$C(gr) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

Si on utilise la relation **[5]** :

$$\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = -393{,}51 \text{ kJ} - (298{,}15 \text{ K} \times 2{,}86 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}) = -393{,}51 \text{ kJ} - 0{,}853 \text{ kJ}$$
$$= -394{,}36 \text{ kJ}$$

En se servant de la relation **[6]** :

$$\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = \Delta G^\circ_{\text{formation}}\,(CO_{2(g)}) - \Delta G^\circ_{\text{formation}}\,(O_{2(g)}) - \Delta G^\circ_{\text{formation}}\,(C_{(gr)})$$
$$= 1 \text{ mol} \times (-394{,}36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 0 - 0 = -394{,}36 \text{ kJ}$$

$O_2(g)$ et $C(gr)$ sont des éléments qui existent dans leur état stable à la température considérée de 25 °C, il ne faut donc plus les former. Leurs $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$ sont nuls.

Les deux valeurs obtenues sont identiques. La réaction est spontanée puisqu'elle est caractérisée par un $\Delta G^\circ_{\text{réaction}} < 0$.

Attention, si cette même réaction : $C(gr) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ devait se produire à 100 °C, seule la détermination du $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$ par la relation **[5]** pourrait convenir.

$$\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = -393{,}51 \text{ kJ} - (373{,}15 \text{ K} \times 2{,}86 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1})$$
$$= -393{,}51 \text{ kJ} - 1{,}067 \text{ kJ} = -394{,}58 \text{ kJ}$$

Notons que le $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$ reste négatif et garde quasi la même valeur numérique, la réaction est toujours spontanée à cette température.

Le $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$ peut être positif. Dans ce cas, dans les conditions standards, la réaction n'est pas spontanée à 25 °C.

Dans ce dernier calcul, on conserve pour $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ et $\Delta S^\circ_{\text{réaction}}$, des valeurs identiques à celles trouvées dans les Tables à 25 °C, considérant que ces deux grandeurs varient peu, dans un intervalle de température raisonnable (± 100 °C) et que les substances ne subissent aucun changement d'état dans cette gamme de température.

Fiche 10

$\Delta G_{\text{système}}$: critère de spontanéité

En vertu du deuxième principe de thermodynamique, si une **réaction spontanée** s'accompagne d'une diminution d'entropie, celle-ci doit nécessairement être compensée par un accroissement d'entropie du monde extérieur provoqué par une réaction exothermique.

$$\Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} = \Delta S_{\text{univers}} \text{ et } \Delta S_{\text{univers}} \geq 0$$

Exemple : Calculons la variation d'entropie accompagnant la formation de l'acide éthanoïque (acétique) dans les conditions standard à 25 °C.

$$2\,C(gr) + O_2(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow CH_3COOH(l)$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$\Delta S^\circ_{\text{réaction}} = 1\ \text{mol} \times S^\circ(CH_3COOH_{(l)}) - 2\ \text{mol} \times S^\circ(H_{2(g)}) - 1\ \text{mol} \times S^\circ(O_{2(g)}) - 2\ \text{mol} \times S^\circ(C_{(gr)})$$

$$= 1\ \text{mol} \times 159{,}8\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 2\ \text{mol} \times 130{,}68\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 1\ \text{mol} \cdot 205{,}14\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 2\ \text{mol} \times 5{,}74\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -318{,}18\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Cette réaction s'accompagne d'une diminution d'entropie du système. Aussi, pour vérifier le deuxième principe, il faut nécessairement que le terme $\Delta S_{\text{environnement}}$ soit positif et plus grand que $\Delta S_{\text{sytème}}$.

Comme la réaction de formation de l'acide éthanoïque est une réaction exothermique caractérisée par un $\Delta H^\circ_{\text{formation}} = -484{,}5\ \text{kJ. mol}^{-1}$ (voir Table 5), on peut montrer que la chaleur gagnée par le monde extérieur (environnement) est égale à celle perdue par le système :

$$q_{\text{ext}} = -q_{\text{syst}} \text{ et } q_{\text{syst}} = -\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{q_{\text{ext}}}{T} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{réaction}}}{T} = \frac{484{,}15 \cdot 10^3\ \text{J}}{298{,}15\ \text{K}} = 1\,625{,}8\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{Univers}} = \Delta S^\circ_{\text{syst}} + \Delta S^\circ_{\text{ext}} = -318{,}2\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} + 1\,625{,}8\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = +1\,307{,}6\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta S^\circ_{\text{Univers}} \geq 0$: le deuxième principe est bien respecté.

Selon les signes respectifs de ΔH_{syst} et de ΔS_{syst}, il y a quatre possibilités pour caractériser le ΔG_{syst}.

$$\Delta G_{\text{syst}} = \Delta H_{\text{syst}} - T \cdot \Delta S_{\text{syst}}$$

Les quatre possibilités sont résumées dans le tableau suivant :

Possibilités	ΔH	ΔS	ΔG	Transformation
1	–	+	–	Spontanée à toute T
2	– –	– –	– +	Spontanée à basses T Non spontanée à hautes T
3	+ +	+ +	+ –	Non spontanée à basses T Spontanée à hautes T
4	+	–	+	Non spontanée à toute T

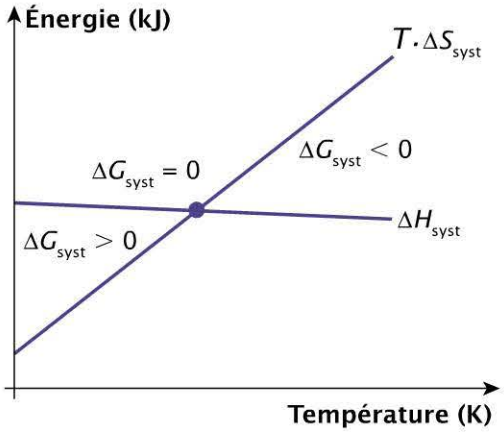
À toute température, la valeur de ΔG_{syst} est la valeur de la droite de ΔH_{syst} moins la valeur de la droite de $T \cdot \Delta S_{\text{syst}}$ (voir figure ci-dessous).

– À la température à laquelle les droites se coupent, cette différence est nulle ($\Delta G_{\text{syst}} = 0$) et le système est à l'équilibre. L'équilibre chimique est un équilibre dynamique, il résulte de deux phénomènes opposés (réaction directe et réaction inverse) qui se produisent avec des vitesses identiques.

– Au-dessous de cette température, la réaction est non spontanée et $\Delta G_{\text{syst}} > 0$.

– Au-dessus de cette température, $\Delta G_{\text{syst}} < 0$ et la réaction est spontanée.

Copyright © 2015 Dunod.



Ce diagramme se rapporte à un système qui n'évolue pas de façon spontanée à basse température mais bien à haute température. Cette situation correspond à l'une des quatre possibilités qu'on retrouve dans le tableau ci-dessus (possibilité 3).

En résumé :

– ΔH est la variation d'enthalpie ou la chaleur absorbée ou dissipée par le système (réaction) ;

– ΔS est la variation d'entropie ou la mesure de l'état de désordre au sein du système ;

– ΔG est la variation d'enthalpie libre ou l'énergie réellement disponible (libre) pour effectuer un travail utile. C'est une grandeur qui permet de prédire le sens de l'évolution d'un système (réaction).

Fiche 11

L'équilibre chimique

La variation d'enthalpie libre de Gibbs pour un processus chimique, à température constante, peut s'écrire :

$$\Delta G_{syst} = \Delta H_{syst} - T \cdot \Delta S_{syst}$$

Dans un système, lorsqu'il n'y a pas de transformation globale, parce qu'un processus direct est compensé par un processus inverse qui se produit à la même vitesse, $\Delta G_{syst} = 0$.

Cette condition est la condition dite d'équilibre dynamique du système :

$$\Delta G_{syst} = \Delta H_{syst} - T \cdot \Delta S_{syst} = 0 \text{ et } \Delta H_{syst} = T \cdot \Delta S_{syst}$$

On peut montrer que ΔG_{syst} est relié à ΔG°_{syst}, c'est-à-dire à la variation d'enthalpie libre standard, par une grandeur appelée **quotient réactionnel** (Q) selon la relation suivante :

$$\Delta G_{syst} = \Delta G^{\circ}_{syst} + R \cdot T \cdot \ln Q$$

Pour une équation générale, le quotient de réaction (Q) s'exprime de la façon suivante :

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$Q = \frac{a_D^{\,d} \cdot a_C^{\,c}}{a_B^{\,b} \cdot a_A^{\,a}}$$

Les grandeurs a_A, a_B, a_C et a_D sont les **activités chimiques** associées aux réactifs et aux produits, c'est-à-dire des quantités sans dimension qui sont souvent remplacées soit par des concentrations, soit par des pressions partielles (WWW).

– Pour les solides et les liquides purs : l'activité $a = 1$;

– Pour les gaz : $a \sim p_{gaz}$, la pression partielle (en atm) ;

– Pour les solutés en solution aqueuse : si la solution est diluée, on peut négliger les interactions électrostatiques entre molécules de soluté et considérer la solution comme idéale. L'activité peut, dans ce cas, être remplacée par la concentration molaire (exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Pour une réaction à l'équilibre, les activités des réactifs et des produits sont les valeurs à l'équilibre et le quotient (Q) porte alors le nom de constante d'équilibre ($K_{éq}$).

$$\Delta G_{syst} = 0 = \Delta G^{\circ}_{syst} + \text{R} \cdot T \cdot \ln K_{éq}$$

et

$$\Delta G^{\circ}_{syst} = -\,\text{R} \cdot T \cdot \ln K_{éq}$$

Les activités prennent les valeurs à l'équilibre :

$$K_{éq} = \frac{(a_D^{\,d})_{éq} \cdot (a_C^{\,c})_{éq}}{(a_B^{\,b})_{éq} \cdot (a_A^{\,a})_{éq}}$$

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{réaction}}{\text{R} \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H^{\circ}_{réaction}}{\text{R} \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}_{réaction}}{\text{R}}\right)$$

Cette expression est l'expression thermodynamique de la constante d'équilibre, elle comporte un terme enthalpique et un terme entropique. Elle peut, pour n'importe quelle réaction chimique, se calculer à partir de la Table 5 des Tables de constantes.

Remarque : pour calculer la valeur de $K_{éq}$ à une autre température, on peut également se servir de la relation suivante :

$$\ln \frac{K_{éq2}}{K_{éq1}} = \frac{-\Delta H^{\circ}_{réaction}}{\text{R}} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Fiche 12

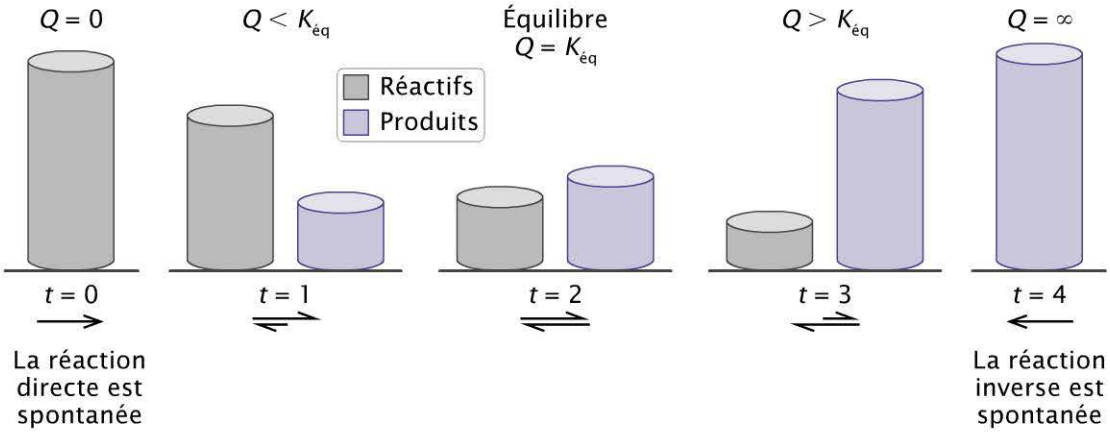
Le quotient de réaction

Le **quotient réactionnel** est un paramètre très utile puisqu'il permet de prédire le sens d'une réaction chimique lorsque les concentrations (ou pressions partielles), choisies par l'expérimentateur, sont quelconques et qu'on se trouve dans un état de non-équilibre.

Copyright © 2015 Dunod.

Si on compare Q et $K_{éq}$, plusieurs situations peuvent se présenter pour une réaction chimique générale de type :

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$



– Lorsque $Q < K_{éq}$, la réaction se déplace vers la droite et les réactifs se transforment en produits. La vitesse de la réaction directe est plus élevée que celle de la réaction inverse.

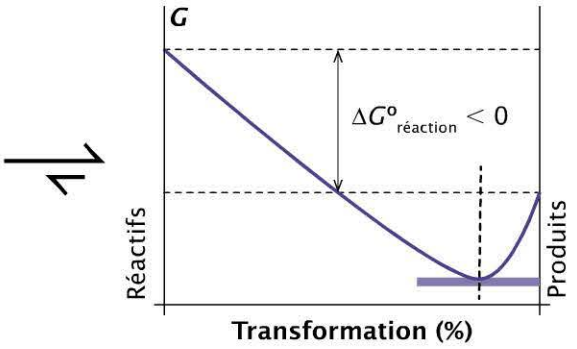
– Lorsque $Q > K_{éq}$, la réaction se déplace vers la gauche et les produits se transforment en réactifs. La vitesse de la réaction directe est plus faible que celle de la réaction inverse.

– Lorsque $Q = K_{éq}$, on n'observe aucun déplacement apparent. La vitesse de la réaction directe est identique à celle de la réaction inverse. Ce sont les conditions d'équilibre dynamique.

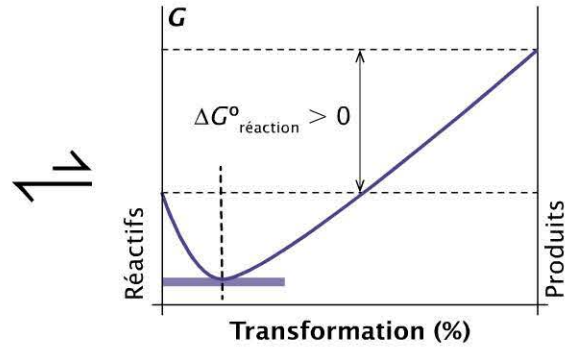
Graphiquement, on peut montrer l'allure de la courbe de variation de l'enthalpie libre d'un système en fonction du degré d'avancement de la réaction (~ % de transformation des réactifs en produits).

On fait habituellement la distinction suivante :

Si le minimum de la courbe est positionné à plus de 90 % de conversion des réactifs en produits, la réaction directe peut être considérée comme totale et on peut utiliser une simple flèche (→).



Si le minimum de la courbe est positionné à moins de 10 % de conversion des réactifs en produits, c'est la réaction inverse qui peut être considérée comme totale (←)(WWW).



Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Toute réaction chimique évolue de manière à atteindre une position d'équilibre, celle-ci correspond à un minimum d'énergie libre !

Fiche 13

Les effets externes sur l'équilibre

L'équilibre chimique peut être sensible à différentes perturbations (modifications de pression, de volume, de température et de concentrations ou pressions partielles) que nous allons analyser en fonction du **principe de Le Châtelier** : « Quand on impose une modification à un système à l'équilibre, le système s'oppose à la perturbation imposée et réagit de manière à atteindre un nouvel état d'équilibre. »

Effet des concentrations

Considérons une équation générale de type :

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$$

$$K_{éq} = \frac{(a_D{}^d)_{éq} \cdot (a_C{}^c)_{éq}}{(a_B{}^b)_{éq} \cdot (a_A{}^a)_{éq}}$$

Situation 1

Si on introduit un surplus de réactifs (soit A, soit B, soit les deux, A et B) dans un mélange à l'équilibre, les facteurs a_A et/ou a_B augmentent : le dénominateur de la constante augmente.

Si on veut rester à l'équilibre, le numérateur doit augmenter également. La réaction va donc évoluer vers la droite jusqu'à ce qu'une nouvelle position d'équilibre soit atteinte.

Situation 2

Si on introduit un surplus de produits (soit C, soit D, soit les deux, C et D) dans un mélange à l'équilibre, les facteurs a_C et/ou a_D augmentent et le numérateur de la constante augmente. Si on veut garder l'équilibre, le dénominateur doit aussi augmenter. La réaction va donc évoluer vers la gauche jusqu'à ce qu'une nouvelle position d'équilibre soit atteinte.

Effet de la pression et du volume

Les modifications de pression ou de volume ne sont à envisager que pour les systèmes gazeux.

En effet, comme les solides et les liquides sont « incompressibles », ces deux paramètres (P et V) n'ont aucune influence.

On envisage les modifications de la façon suivante :

– quand on augmente la pression externe (ce qui revient dans certains cas à diminuer le volume du système), l'équilibre se déplace dans le sens qui s'accompagne d'une **diminution du nombre de moles de gaz** ;

– quand on diminue la pression externe (ce qui revient dans certains cas à augmenter le volume du système), l'équilibre se déplace dans le sens qui s'accompagne d'une **augmentation du nombre de moles de gaz** ;

Copyright © 2015 Dunod.

– s'il n'y a pas de modification du nombre de moles de gaz dans une réaction chimique, les variations de pression externe ou de volume n'ont aucune influence sur l'équilibre.

Exemple : Soient les trois équilibres suivants :

(1) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

(2) $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$

(3) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$

Lorsqu'on augmente la pression externe (ou si on diminue le volume) :
– Réaction **(1)** évolue dans le sens inverse : formation de PCl_5.
– Réaction **(2)** évolue dans le sens direct : formation de NH_3.
– Réaction **(3)**, il n'y a pas d'évolution.

Lorsqu'on diminue la pression externe (ou si on augmente le volume) :
– Réaction **(1)** évolue dans le sens direct : formation de PCl_3 et de Cl_2.
– Réaction **(2)** évolue dans le sens inverse : formation de N_2 et de H_2.
– Réaction **(3)**, il n'y a pas d'évolution.

Effet de la température

Si, à une certaine température, les modifications de quantités de matière, de pression et de volume ne modifient pas la valeur de la constante d'équilibre, un changement de température va, au contraire, modifier significativement la valeur de la constante (sauf si la réaction est athermique).

On sait que :

$$\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = -\,R \cdot T \cdot \ln K_{\text{éq}} = \Delta H^\circ_{\text{réaction}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{réaction}}$$

$$\ln K_{\text{éq}} = \frac{-\Delta H^\circ_{\text{réaction}}}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{réaction}}}{R}$$

Si on admet que $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ et $\Delta S^\circ_{\text{réaction}}$ demeurent à peu près constants dans un intervalle de température raisonnable (± 100 °C), l'équation ci-dessus peut encore s'écrire :

$$\ln K_{\text{éq}} = \frac{-\Delta H^\circ_{\text{réaction}}}{R \cdot T} + \text{constante}$$

équation de van't Hoff

Grâce à cette équation, on voit que la constante d'équilibre va dépendre directement du signe de $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$.

– Si $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ est positif, **la réaction est endothermique** et favorisée par une augmentation de température.

– Si $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ est négatif, **la réaction est exothermique** et défavorisée par une augmentation de température.

– Si $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ est nul, la réaction est athermique et n'est pas influencée par la température.

La constante ($K_{\text{éq}}$) qui n'a pas d'unité, peut être remplacée selon le cas par une constante K_x, K_C ou K_P selon les grandeurs considérées dans le quotient (fractions molaires, concentrations ou pressions partielles).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Fiche 14

Les calculs d'équilibre

La méthode de résolution habituelle des problèmes d'équilibre consiste à placer, sous l'équation chimique équilibrée, un tableau analogue à celui ci-dessous où on compare les quantités de matière (nombre de mol des réactifs et de produits) au départ (avant réaction) à celui attendu à l'équilibre.

Exemple : Partant de concentrations toutes égales à 1,0 mol · L^{-1}, dans un volume de 1,0 litre :

	a A	b B	c C	d D
Nombre de moles initiales	1 mol	1 mol	1 mol	1 mol
Changement de nombre de moles	– ax	– bx	+ cx	+ dx
Nombre de moles à l'équilibre	1 – ax	1 – bx	1 + cx	1 + dx

Lorsqu'on travaille avec des solutions diluées, il est courant de remplacer les activités des constituants par leur concentration molaire (WWW). Ceci donne pour la constante d'équilibre :

$$K_C = \frac{\left[\frac{1+cx}{V}\right]^c \cdot \left[\frac{1+dx}{V}\right]^d}{\left[\frac{1-ax}{V}\right]^a \cdot \left[\frac{1-bx}{V}\right]^b}$$

Exemple

Considérons la réaction :

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) \qquad K_C = 0{,}10 \text{ à } 2\,000\ °C \text{ (WWW)}.$$

Si, à cette température, on introduit, dans un ballon de 1 L, du $N_2(g)$ 0,100 mol · L^{-1}, du $N_2(g)$ et du $O_2(g)$ 0,100 mol · L^{-1}. Quelles sont les concentrations en $NO(g)$, $N_2(g)$ et $O_2(g)$ à l'équilibre ?

On établit le tableau suivant :

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	2 $NO(g)$
Nombre de moles initiales	0,100	0,100	—
Changements de nombre de moles	– x	– x	+ 2x
Nombre de moles à l'équilibre	0,100 – x	0,100 – x	2x

Si on substitue les valeurs à l'équilibre dans l'expression de K_C :

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]} = \frac{(2x)^2}{(0{,}100 - x)^2} = 0{,}10 \text{ (rappel : le volume est de 1 litre)}$$

La résolution de cette équation du second degré permet de trouver la valeur de x : $x = 0{,}014$

Les concentrations d'équilibre sont donc les suivantes :

$$[N_2] = [O_2] = 0{,}100 - x = 0{,}100 - 0{,}014 = 0{,}086 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[NO] = 2x = 2 \times 0{,}014 = 0{,}028 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Copyright © 2015 Dunod.

Les constantes K_C et K_P peuvent avoir des unités. On prend cependant l'habitude de ne pas les noter.

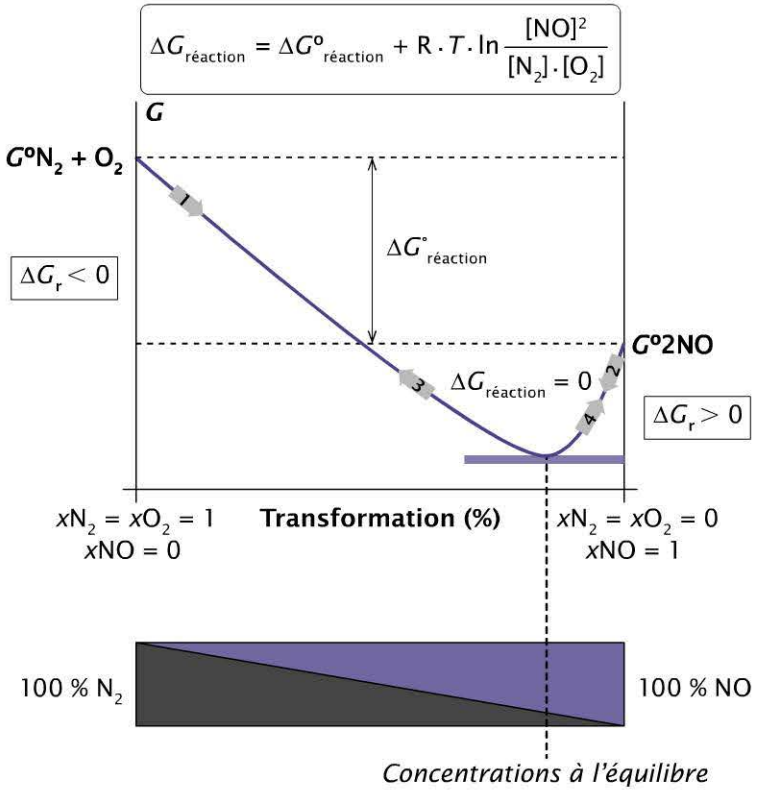
Fiche 15

Enthalpie libre et équilibre

Considérons le diagramme fictif ci-dessous, se rapportant à la réaction qui se produirait à une température bien supérieure à 2 000 °C :

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$$

Si on trace l'évolution de G en fonction du degré d'avancement de la réaction, on obtient le profil suivant :



Dans ce diagramme :

1) L'abscisse est donnée en fraction molaire (x).

2) Chaque point de la courbe peut être calculé grâce à la relation $\Delta G_{réaction}$ ou ΔG_r.

3) L'équilibre correspond à une position où la variation d'enthalpie libre est minimale.

$$\Delta G_{réaction} = 0.$$

4) L'équilibre peut être approché de deux façons :

– soit en partant des réactifs (par la réaction directe – flèche grise 1) ;

– soit en partant des produits (par la réaction inverse – flèche grise 2).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

La réaction spontanée est celle qui a le plus grand $\Delta G_{\text{réaction}}$ par rapport à la position d'équilibre : dans ce cas, il s'agit de la réaction directe (flèche grise 1).

5) Lorsqu'on est à l'équilibre ($\Delta G_{\text{réaction}} = 0$), on ne peut quitter cette position spontanément (flèches grises 3 et 4) car $\Delta G_{\text{réaction}} > 0$.

6) Dans le cas particulier de cette réaction, d'après le schéma, les concentrations d'équilibre correspondent à un % important de transformation des réactifs en produits.

La réaction envisagée se rapproche d'une réaction quasi totale dans le sens direct.

Copyright © 2015 Dunod.

QCM

Chaleur de réaction

1. À 25 °C, le $\Delta H°$ de la réaction : $Ca(s) + ½\ O_2(g) \rightleftharpoons CaO(s)$ vaut –635,1 kJ. Combien de grammes de calcium solide doit-on combiner avec le dioxygène gazeux pour libérer 1 000 kJ de chaleur ?

- ❑ a. 88,30 g
- ❑ b. 63,11 g
- ❑ c. 40,08 g
- ❑ d. 25,45 g
- ❑ e. 24,55 g

2. Un gaz absorbe 100 J de chaleur et est simultanément comprimé de 8,00 à 2,00 L, par une pression extérieure constante de 1,50 atm. Que vaut la variation d'énergie interne en joules pour ce gaz ?

- ❑ a. –812 J
- ❑ b. +812 J
- ❑ c. –912 J
- ❑ d. +912 J
- ❑ e. +1 012 J

3. Quelle quantité de chaleur (en joules) doit-on communiquer à 0,250 mol d'Ar(*g*) pour faire passer la température de celui-ci de 20,0 à 36,0 °C, à pression constante ? La capacité calorifique molaire de l'argon gazeux à pression constante (C_m) vaut 0,0208 kJ · mol^{-1} · K^{-1}.

- ❑ a. 50,0 J
- ❑ b. 83,2 J
- ❑ c. 187 J
- ❑ d. 200 J
- ❑ e. 333 J

Variations d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre de Gibbs

4. Pour la réaction de combustion du glucose : $C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$ on peut prévoir les signes pour les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS :

- ❑ a. $\Delta H < 0$ et $\Delta S < 0$
- ❑ b. $\Delta H > 0$ et $\Delta S > 0$
- ❑ c. $\Delta H > 0$ et $\Delta S < 0$
- ❑ d. $\Delta H < 0$ et $\Delta S > 0$
- ❑ e. $\Delta H = 0$ et $\Delta S = 0$

5. Sans effectuer aucun calcul, prévoyez dans le(s)quel(s) des processus suivants on peut s'attendre à une diminution d'entropie.

1) $Cl_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HCl(aq) + HClO(aq)$

2) $Cu_3(PO_4)_2(s) \rightarrow 3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$

3) $SO_2(g) + Br_2(g) + 2\ H_2O(g) \rightarrow H_2SO_4(aq) + 2\ HBr(g)$

4) $2\ C(s) + TiO_2(s) \rightarrow Ti(s) + 2\ CO(g)$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

❑ a. 1 ❑ c. 1 et 3 ❑ e. 3 et 4

❑ b. 1 et 2 ❑ d. 2 et 4

6. **Lesquels des processus suivants s'accompagnent d'une augmentation d'entropie ? 1) l'évaporation de l'eau – 2) la précipitation d'AgCl(*s*) – 3) la condensation de la vapeur d'eau en glace – 4) le mélange du gaz naturel (CH_4) et de l'air – 5) la dissolution du KBr(*s*) dans l'eau**

❑ a. 1 – 2 – 4 ❑ c. 2 – 5 ❑ e. 1 – 4 – 5

❑ b. 1 – 3 – 4 – 5 ❑ d. 2 – 3 – 4 – 5

7. **Pour laquelle des réactions suivantes, le $\Delta S^\circ_{réaction}$ est-il négatif ?**

❑ a. $(NH_4)_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) + H_2O(l) + CO_2(g)$

❑ b. $2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\ O_2(g)$

❑ c. $2\ IBr(g) \rightleftharpoons I_2(s) + Br_2(l)$

❑ d. $(NH_4)_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$

❑ e. $C_6H_6(s) \rightleftharpoons C_6H_6(l)$

8. **Si un gaz parfait se dilate à pression constante :**

❑ a. $\Delta U > 0$ et $\Delta S > 0$

❑ b. $\Delta U = 0$ et $\Delta S = 0$

❑ c. $\Delta U < 0$ et $\Delta S < 0$

❑ d. $\Delta U < 0$ et $\Delta S > 0$

❑ e. $\Delta U = 0$ et $\Delta S > 0$

9. **Pour la réaction : $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ à 100 °C, en milieu fermé et à la pression de 1 atm :**

❑ a. $\Delta H = 0$ ❑ c. $\Delta H = \Delta U$ ❑ e. $\Delta H = \Delta G$

❑ b. $\Delta S = 0$ ❑ d. $\Delta H = T \cdot \Delta S$

10. **Lors de la réaction de décomposition suivante : $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ à 25 °C et sous 1 atm :**

❑ a. $\Delta H^\circ < 0$ et $\Delta S^\circ < 0$

❑ b. $\Delta H^\circ > 0$ et $\Delta S^\circ < 0$

❑ c. $\Delta H^\circ > 0$ et $\Delta S^\circ > 0$

❑ d. $\Delta H^\circ < 0$ et $\Delta S^\circ > 0$

❑ e. $\Delta H^\circ = 0$ et $\Delta S^\circ > 0$

11. **Parmi les réactions suivantes, laquelle représente la variation d'enthalpie standard de formation du CO(*g*) à 25 °C et sous 1 atm ?**

❑ a. $2\ C(gr) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO(g)$

❑ b. $C(gr) + O(g) \rightarrow CO(g)$

❑ c. $C(gr) + ½\ O_2(g) \rightarrow CO(g)$

❑ d. $C(gr) + CO_2(g) \rightarrow 2\ CO(g)$

❑ e. $CO(g) \rightarrow C(gr) + O(g)$

Copyright © 2015 Dunod.

12. **À quelle équation correspond la variation d'enthalpie standard de formation du méthanol liquide (CH_3OH) à 25 °C et sous 1 atm ?**

- ❑ a. $CO(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$
- ❑ b. $C(g) + 4\ H(g) + O(g) \rightarrow CH_3OH(l)$
- ❑ c. $C(gr) + H_2O(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$
- ❑ d. $C(gr) + 2\ H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$
- ❑ e. $C(gr) + 2\ H_2(g) + O(g) \rightarrow CH_3OH(l)$

13. **Pour laquelle des substances suivantes, la variation d'enthalpie de formation standard est-elle nulle à 25 °C et sous 1 atm ?**

- ❑ a. $Br_2(g)$
- ❑ b. $N(g)$
- ❑ c. $C(g)$
- ❑ d. $CO(g)$
- ❑ e. $Ne(g)$

14. **D'après les données thermodynamiques suivantes :**
$N_2O(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow N_2H_4(l) + H_2O(l)$ $\Delta H^\circ_{réaction} = -317{,}25$ kJ et les grandeurs données dans les Tables de constantes, quelle est la variation d'enthalpie de formation standard de l'hydrazine liquide, $N_2H_4(l)$, à 25 °C ?

- ❑ a. $-521\ kJ \cdot mol^{-1}$
- ❑ b. $-50{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$
- ❑ c. $+1{,}78\ kJ \cdot mol^{-1}$
- ❑ d. $+6{,}62\ kJ \cdot mol^{-1}$
- ❑ e. $+50{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$

15. **Sachant que $\Delta H^\circ_{formation}$ de $Na_2O_2(s)$ vaut $-502{,}39\ kJ \cdot mol^{-1}$, calculez, à 25 °C, la variation d'enthalpie standard de la réaction :**
$2\ Na_2O_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 4\ NaOH(s) + O_2(g)$

- ❑ a. +126,0 kJ
- ❑ b. −126,0 kJ
- ❑ c. +214,0 kJ
- ❑ d. −214,0 kJ
- ❑ e. −1 217,4 kJ

16. **Calculez la variation d'enthalpie molaire standard de formation à 25 °C de $Fe_3O_4(s)$ à partir des informations suivantes :**

$2\ Fe(s) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s)$ $\quad \Delta H^\circ_{réaction} = -824{,}2$ kJ
$2\ Fe_3O_4(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow 3\ Fe_2O_3(s)$ $\quad \Delta H^\circ_{réaction} = -229{,}3$ kJ

- ❑ a. $-2\ 241\ kJ \cdot mol^{-1}$
- ❑ b. $-1\ 122\ kJ \cdot mol^{-1}$
- ❑ c. $-594{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$
- ❑ d. $+1\ 122\ kJ \cdot mol^{-1}$
- ❑ e. $+2\ 699{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$

17. **Calculez la variation d'enthalpie molaire standard de formation de $Co_3O_4(s)$ à partir des informations suivantes :**

$Co(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CoO(s)$ $\quad \Delta H^\circ_{réaction}$ à 298 K = −273,9 kJ
$Co_3O_4(s) \rightarrow 3\ CoO(s) + 1/2\ O_2(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{réaction}$ à 298 K = +177,5 kJ

- ❑ a. −999,2 kJ
- ❑ b. −644,2 kJ
- ❑ c. −451,4 kJ
- ❑ d. −96,4 kJ
- ❑ e. +644,2 kJ

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

18. **Lorsqu'on dissout 1,50 g de KCl dans 150,0 g d'eau dans un calorimètre, la température de la solution décroît de 25,35 °C à 23,05 °C. On suppose que la solution a la même capacité calorifique spécifique que l'eau (4,18 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$). La capacité calorifique du calorimètre est de 40,0 $J \cdot K^{-1}$.**
1) La dissolution est-elle endo- ou exothermique ?
2) Calculez la chaleur de dissolution du KCl.

- ❑ a. 1) endothermique – 2) $q_{dissolution} = +1\ 548{,}5$ J
- ❑ b. 1) exothermique – 2) $q_{dissolution} = -1\ 548{,}5$ J
- ❑ c. 1) endothermique – 2) $q_{dissolution} = +1\ 534{,}1$ J
- ❑ d. 1) endothermique – 2) $q_{dissolution} = +1\ 364{,}5$ J
- ❑ e. 1) exothermique – 2) $q_{dissolution} = -1\ 364{,}5$ J

19. **À 100 °C, que vaut le $\Delta G°$ (en kilojoules) de la réaction : $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$?**

- ❑ a. +27,97 kJ
- ❑ b. –18,06 kJ
- ❑ c. –26,24 kJ
- ❑ d. –32,98 kJ
- ❑ e. –72,35 kJ

Spontanéité

20. **Pour la réaction A + B → C + D, $\Delta H°_{réaction} = +40$ kJ et $\Delta S°_{réaction} = +50\ J \cdot K^{-1}$. Dans les conditions standard, la réaction sera :**

- ❑ a. Spontanée à des températures inférieures à 0,8 K.
- ❑ b. Spontanée à des températures supérieures à 800 K.
- ❑ c. Spontanée à des températures comprises entre 10 et 800 K.
- ❑ d. Spontanée à toutes les températures.
- ❑ e. Non spontanée à toutes les températures.

21. **Si un processus chimique est à la fois endothermique et spontané, à une température et à une pression données :**

- ❑ a. $\Delta S > 0$
- ❑ b. $\Delta S < 0$
- ❑ c. $\Delta H < 0$
- ❑ d. $\Delta U = 0$
- ❑ e. $\Delta G > 0$

Équilibre chimique

22. **L'équilibre de solubilité du CO_2 dans l'eau est représenté par l'équilibre : $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$ et la dissolution du gaz est exothermique. Utilisez le principe de Le Châtelier pour prédire la façon dont la solubilité varie si :**
1) la pression du CO_2 augmente.
2) la température augmente.

- ❑ a. 1) la solubilité du CO_2 augmente – 2) la solubilité du CO_2 diminue
- ❑ b. 1) la solubilité du CO_2 augmente – 2) la solubilité du CO_2 augmente
- ❑ c. 1) la solubilité du CO_2 diminue – 2) la solubilité du CO_2 diminue
- ❑ d. 1) la solubilité du CO_2 diminue – 2) la solubilité du CO_2 augmente
- ❑ e. 1) la solubilité du CO_2 ne varie pas – 2) la solubilité du CO_2 augmente

Copyright © 2015 Dunod.

23. **Le bromure d'ammonium est un solide cristallin qui, lorsqu'on le chauffe, se décompose de la façon suivante : $NH_4Br(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HBr(g)$**
1) Que devient la pression partielle de $HBr(g)$ si on introduit dans le récipient à l'équilibre, une quantité supplémentaire de $NH_3(g)$ (la température est maintenue constante) ?
2) Qu'adviendra-t-il de la quantité de solide si on double subitement le volume du récipient ?

- ❑ a. 1) elle augmente – 2) elle augmente
- ❑ b. 1) elle augmente – 2) elle diminue
- ❑ c. 1) elle diminue – 2) elle demeure constante
- ❑ d. 1) elle diminue – 2) elle diminue
- ❑ e. 1) elle diminue – 2) elle augmente

24. **Si le quotient de réaction Q d'une réaction est égal à 1, laquelle des affirmations suivantes est vraie ?**

- ❑ a. $\Delta G_{\text{réaction}} = 0$
- ❑ b. $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} = 0$
- ❑ c. $\Delta S^{\circ}_{\text{réaction}} = 0$
- ❑ d. $\Delta G_{\text{réaction}} = \Delta G^{\circ}_{\text{réaction}}$
- ❑ e. $\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} = T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{réaction}}$

25. **Considérons la synthèse de l'ammoniac à une certaine température :**
$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$
Si on part de concentrations initiales : $[H_2] = 0{,}76$ mol $\cdot$ L^{-1}, $[N_2] = 0{,}60$ mol $\cdot$ L^{-1} et $[NH_3] = 0{,}48$ mol $\cdot$ L^{-1}, lorsque le système atteint l'équilibre, la concentration en NH_3 est égale à 0,60 mol $\cdot$ L^{-1}. Que vaut la concentration en H_2 à l'équilibre ?

- ❑ a. 0,58 mol $\cdot$ L^{-1}
- ❑ b. 0,64 mol $\cdot$ L^{-1}
- ❑ c. 0,70 mol $\cdot$ L^{-1}
- ❑ d. 0,82 mol $\cdot$ L^{-1}
- ❑ e. 0,94 mol $\cdot$ L^{-1}

26. **La constante d'équilibre K_C de la réaction $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ vaut $6{,}00 \cdot 10^{-2}$ à 500 °C. Que vaut la constante K_P de cette réaction à cette température ?**

- ❑ a. $1{,}0 \cdot 10^{-9}$
- ❑ b. $1{,}5 \cdot 10^{-5}$
- ❑ c. $3{,}5 \cdot 10^{-5}$
- ❑ d. $2{,}4 \cdot 10^{2}$
- ❑ e. $2{,}5 \cdot 10^{5}$

27. **On introduit du $SO_2(g)$ et du $O_2(g)$ dans un récipient fermé à 1 100 K, de manière à ce qu'au moment du mélange, leurs pressions partielles soient respectivement de 1,00 et 0,50 atm.**
Lorsque le système atteint l'équilibre à cette température, la pression totale dans le récipient est de 1,35 atm. Calculez le K_P de la réaction à 1 100 K :
$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$

- ❑ a. 11,2
- ❑ b. 1,92
- ❑ c. 1,22
- ❑ d. 0,525
- ❑ e. 0,089

28. **Pour la réaction $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$ à 25 °C, quelle affirmation est vraie ?**

- ❑ a. La réaction s'accompagne d'un important changement d'entropie du système.
- ❑ b. La réaction est caractérisée par un $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}}$ égal à 86,55 kJ.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

❑ c. La réaction possède à cette température une constante d'équilibre très petite.

❑ d. Une augmentation de température défavorise la réaction dans le sens direct.

❑ e. L'ajout d'un catalyseur augmenterait la valeur de K_p.

29. **L'air pollué contient des quantités appréciables de dioxyde de soufre et de dioxyde d'azote qui réagissent ensemble pour donner :**
$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + SO_3(g)$
1) Calculez la constante d'équilibre K_p de cette réaction à 25 °C.
2) La réaction est-elle endo- ou exothermique ?

❑ a. 1) $1{,}75 \cdot 10^6$ – 2) endothermique

❑ b. 1) $1{,}75 \cdot 10^6$ – 2) exothermique

❑ c. 1) 0,986 – 2) endothermique

❑ d. 1) $5{,}71 \cdot 10^{-7}$ – 2) endothermique

❑ e. 1) $5{,}71 \cdot 10^{-7}$ – 2) exothermique

30. **À 25 °C, que vaut la constante d'équilibre de la réaction : $2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(s)$?**

❑ a. 3,9 ❑ c. 0,69 ❑ e. 0,25

❑ b. 2,0 ❑ d. 0,50

31. **À 25 °C, pour la réaction : $\frac{1}{2}\,N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$, le $\Delta H^\circ_{réaction}$ est de +33,2 kJ et le $\Delta S^\circ_{réaction}$ de –60,9 J · mol^{-1} · K^{-1}. Que vaut la constante d'équilibre de cette réaction ?**

❑ a. $1 \cdot 10^{-9}$ ❑ c. $8 \cdot 10^{-1}$ ❑ e. $1 \cdot 10^{9}$

❑ b. $2 \cdot 10^{-3}$ ❑ d. $4 \cdot 10^{2}$

32. **À une température de 25 °C, la constante d'équilibre de la réaction : $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ est de $2{,}4 \cdot 10^{-3}$. Que vaut la constante d'équilibre de cette réaction à 75 °C sachant que le ΔH° de la réaction vaut –87,9 kJ ?**

❑ a. $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ ❑ c. 6,78 ❑ e. $6{,}7 \cdot 10^{4}$

❑ b. 2,61 ❑ d. $4{,}2 \cdot 10^{2}$

33. **Considérons la réaction suivante à 25 °C : $2\,HF(g) \rightleftharpoons H_2(g) + F_2(g)$. $K_P = 1{,}00 \cdot 10^{-2}$ On mélange 1,50 mol de HF(g) avec 0,500 mol de $H_2(g)$ et 0,750 mol de $F_2(g)$, dans un récipient de 5,00 L. Que vaut le quotient réactionnel (Q) et de quelle façon l'équilibre se déplacera-t-il ?**

❑ a. $Q = 0{,}167$; vers la droite

❑ b. $Q = 0{,}250$; vers la gauche

❑ c. $Q = 0{,}167$; vers la gauche

❑ d. $Q = 0{,}250$; vers la droite

❑ e. $Q = 0{,}167$; le système est à l'équilibre

34. **Considérons l'équilibre suivant : $CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$**
On prépare, à 427 °C, un mélange gazeux de CO, H_2 et CH_3OH de composition :
$p_{CO} = 2 \cdot 10^{-3}$ atm – $p_{H_2} = 1 \cdot 10^{-2}$ atm – $p_{CH_3OH} = 3 \cdot 10^{-6}$ atm
Le $\Delta G^\circ_{réaction}$ à 427 °C vaut –13,5 kJ.
1) Que vaut le $\Delta G_{réaction}$ de la réaction à cette température ?

Copyright © 2015 Dunod.

2) Quel sera le sens spontané de la réaction ?

- ❑ a. 1) le système est à l'équilibre – (2) la réaction n'évolue par conséquent pas
- ❑ b. 1) $\Delta G_{\text{réaction}}$ = –24,5 kJ – 2) dans le sens direct
- ❑ c. 1) $\Delta G_{\text{réaction}}$ = –13,35 kJ – 2) dans le sens inverse
- ❑ d. 1) $\Delta G_{\text{réaction}}$ = –3,98 kJ – 2) dans le sens direct
- ❑ e. 1) $\Delta G_{\text{réaction}}$ = +2,26 kJ – 2) dans le sens inverse

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

Chaleur de réaction

1. **b.** Soit la réaction : $Ca(s) + ½\ O_2(g) \rightleftharpoons CaO(s)$

La combustion d'une mole de $Ca(s)$ s'accompagne d'un dégagement de chaleur de 635,1 kJ. Pour libérer 1 000 kJ, il faut brûler 1,57 mol (= 1 000/635,1) de calcium, soit une masse de :

$m_{Ca} = n_{Ca} \cdot M_{Ca} = 1{,}57\ \text{mol} \times 40{,}08\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 63{,}11\ \text{g}$

2. **e.** Tout d'abord, convertissons la pression en Pascal et la variation de volume en m^3 :
$P = 1{,}50\ \text{atm} = 151\ 950\ \text{Pa}$

$\Delta V = V_{final} - V_{initial} = 2{,}00\ \text{L} - 8{,}00\ \text{L} = -6{,}00\ \text{L} = -6{,}00\ \text{dm}^3 = -6{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3$

Le gaz reçoit de la chaleur et un travail (compression) → ΔU augmente → ΔU sera positif.

Calculons ensuite la variation d'énergie interne pour ce gaz :

$\Delta U = q + W = q - P_{ext} \cdot \Delta V = 100\ \text{J} - 151\ 950\ \text{Pa} \times \left(-\ 6{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3\right) = +\ 1\ 011{,}7\ \text{J} \sim +1\ 012\ \text{J}$

3. **b.** Afin de calculer la quantité de chaleur à communiquer à l'argon gazeux, nous utilisons la relation linéaire entre la capacité calorifique molaire et la température : $q = n \cdot C_m \cdot \Delta T$

La variation de température est ici de 36 °C – 20 °C = 16 °C (ou K).

$q = n \cdot C_m \cdot \Delta T = 0{,}250\ \text{mol} \times 0{,}0208 \cdot 10^3\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 16\ \text{K} = 83{,}2\ \text{J}$

Variations d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre de Gibbs

4. **d.** Toute réaction de combustion provoque un dégagement de chaleur : $\Delta H < 0$
Pour la réaction de combustion du glucose : $C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$, 6 moles de gaz sont présentes aussi bien auprès des réactifs que des produits. Par contre, une mole de solide se transforme en six moles de liquide. Ainsi, le « désordre moléculaire » augmente : $\Delta S > 0$

Solide Liquide Gaz

5. **c.** Il est souvent facile de prédire intuitivement, pour un processus chimique, si la variation d'entropie sera positive ou négative. Pour un système chimique, l'entropie augmente lorsque l'état physique change (voir figure ci-dessus).

Conseil méthodologique

Regardez l'état physique des réactifs et des produits et concluez si, au niveau moléculaire, le désordre (l'entropie) augmente ou diminue.

Propositions :

1) $Cl_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HCl(aq) + HClO(aq)$
Une mole gazeuse se transforme en moles aqueuses → **désordre diminue**.

2) $Cu_3(PO_4)_2(s) \rightarrow 3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$
Une mole solide donne cinq moles aqueuses → désordre augmente.

Copyright © 2015 Dunod.

3) $SO_2(g) + Br_2(g) + 2\ H_2O(g) \rightarrow H_2SO_4(aq) + 2\ HBr(g)$
Quatre moles gazeuses se transforment 2 moles gazeuses et une mole aqueuse → **désordre diminue**.

4) $2\ C(s) + TiO_2(s) \rightarrow Ti(s) + 2\ CO(g)$
Trois moles solides se transforment en une mole solide et deux moles gazeuses → désordre augmente.

6. **e.** Les processus suivants s'accompagnent d'une augmentation d'entropie (explication voir question 5) :

1) l'évaporation de l'eau : $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

4) le mélange du gaz naturel (CH_4) et de l'air

5) la dissolution du KBr(*s*) dans l'eau : $KBr(s) \rightarrow K^+(aq) + Br^-(aq)$

Les deux autres processus voient leur entropie diminuer (moins de désordre moléculaire) :

2) la précipitation d'AgCl(*s*) : $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow Ag\ Cl(s)$

3) la condensation de la vapeur d'eau en glace : $H_2O(g) \rightarrow H_2O(s)$

7. **c.** Pour que ΔS°_{syst} soit négatif, il faut une diminution de l'entropie du système, soit une diminution du désordre moléculaire (explication voir question 5). La seule réaction correspondant à cette situation est : $2\ IBr(g) \rightleftharpoons I_2(s) + Br_2(l)$

Deux moles gazeuses se transforment en une mole solide et une mole liquide. Les molécules sont donc plus ordonnées dans les produits.

8. **d.** Si un gaz parfait se dilate à pression constante, il effectue un travail contre la pression extérieure : $W < 0$.

Or, $\Delta U = q + W$ et il n'y a pas de dégagement ou d'absorption de chaleur : $q = 0$.
→ $\Delta \boldsymbol{U} < \mathbf{0}$

De plus, quand le volume d'un gaz augmente, son entropie augmente → $\Delta \boldsymbol{S} > \mathbf{0}$

9. **d.** À 100 °C et 1 atm, la réaction suivante est à l'équilibre : $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$

Par conséquent, $\Delta G_{réaction} = 0$ kJ

Comme $\Delta G_{réaction} = \Delta H_{réaction} - T \cdot \Delta S_{réaction}$ et $\Delta H_{réaction} = T \cdot \Delta S_{réaction}$

Démonstration numérique grâce aux Tables de constantes (conditions standard) :

$$\Delta H = \Delta H^\circ_{réaction} = 1 \times \Delta H^\circ_{formation}(H_2O_{(g)}) - 1 \times \Delta H^\circ_{formation}(H_2O_{(l)})$$
$$= 1\ mol \times (-241{,}82\ kJ \cdot mol^{-1}) - 1\ mol \times (-285{,}83\ kJ \cdot mol^{-1})$$
$$= +44{,}01\ kJ$$

$$\Delta S = \Delta S^\circ_{réaction} = 1 \times S^\circ(H_2O_{(g)}) - 1 \times S^\circ(H_2O_{(l)}) = 1\ mol \times 188{,}83\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} - 1\ mol \times 69{,}91\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$
$$= +118{,}92\ J \cdot K^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta H_{réaction} = T \cdot \Delta S_{réaction}$$
$$44{,}01\ kJ \approx 373{,}15\ K \times 118{,}92 \cdot 10^{-3}\ kJ \cdot K^{-1}$$

10. **c.** Pour la réaction de décomposition de $PCl_5(g)$: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

Calculons à l'aide de la Table 5 des Tables de constantes :

$$\Delta H^\circ_{réaction} = 1 \times \Delta H^\circ_{formation}(Cl_{2(g)}) + 1 \times \Delta H^\circ_{formation}(PCl_{3(g)}) - 1 \times \Delta H^\circ_{formation}(PCl_{5(g)})$$
$$= 1\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1} + 1\ mol \times (-287{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}) - 1\ mol \times (-374{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}) = +87{,}9\ kJ$$
$$\rightarrow \Delta H^\circ_{réaction} > 0$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$\Delta S^{o}_{\text{réaction}} = 1 \times S^{o}(Cl_{2(g)}) + 1 \times S^{o}(PCl_{3(g)}) - 1 \times S^{o}(PCl_{5(g)})$$
$$= 1 \text{ mol} \times 223{,}07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 1 \text{ mol} \times 311{,}78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 1 \text{ mol} \times 364{,}6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$= + 170{,}25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \rightarrow \Delta S^{o}_{\text{réaction}} > 0$$

11. **c.** La variation d'enthalpie standard de formation ($\Delta H^{o}_{\text{formation}}$) est associée au changement d'enthalpie qui se produit lorsqu'**une mole** de substance est formée, sous une pression de 1 atm, à la température précisée, à partir de ses éléments, **pris dans leur état le plus stable**. Par conséquent, dans le cas de la formation du CO(*g*), l'état standard de l'oxygène est O_2 (gaz diatomique) et l'état standard du carbone est C(*gr*) (solide covalent, cristallisé sous forme de graphite). La réaction de formation du CO(*g*) sera :
$C(gr) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$

12. **d.** Dans le cas du $CH_3OH(l)$, l'état standard du carbone est C(*gr*) (solide covalent, cristallisé sous forme de graphite), l'état standard de l'oxygène est O_2 (gaz diatomique) et l'état standard de l'hydrogène est H_2 (gaz diatomique). La réaction de formation du $CH_3OH(l)$ sera : $C(gr) + 2\ H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(l)$

13. **e.** Ne(*g*) est un corps pur simple. De plus, le néon est sous forme gazeuse à 25 °C et 1 atm. Par conséquent, aucune énergie n'est nécessaire pour le former puisqu'il existe déjà sous ces conditions. $\rightarrow \Delta H^{o}_{\text{formation}} = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Les autres substances proposées ont des variations d'enthalpie de formation standard non nulles :

a) $Br_2(g)$: $\Delta H^{o}_{\text{formation}} = 30{,}91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le dibrome est sous forme liquide à 25 °C et 1 atm.

b) N(*g*) : n'existe pas. Le corps pur simple comprenant de l'azote est diatomique : N_2.

c) C(*g*) : $\Delta H^{o}_{\text{formation}} = 716{,}68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'état standard du carbone est C(*gr*), un solide covalent, cristallisé sous forme de graphite.

d) CO(*g*) : $\Delta H^{o}_{\text{formation}} = -110{,}53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dont l'équation est : $C(gr) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$

14. **e.** Pour la réaction : $N_2O(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow N_2H_4(l) + H_2O(l)$

$$\Delta H^{o}_{\text{réaction}} = 1 \times \Delta H^{o}_{\text{formation}}(H_2O_{(l)}) + 1 \times \Delta H^{o}_{\text{formation}}(N_2H_{4(l)}) - 3 \times \Delta H^{o}_{\text{formation}}(H_{2(g)}) - 1 \times \Delta H^{o}_{\text{formation}}(N_2O_{(g)})$$

$$-317{,}25 \text{ kJ} = 1 \text{ mol} \times (-285{,}83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \times \Delta H^{o}_{\text{formation}}(N_2H_{4(l)}) - 3 \text{ mol} \times 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \times 82{,}05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta H^{o}_{\text{formation}}(N_2H_{4(l)}) = +50{,}63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

15. **b.** Pour la réaction : $2\ Na_2O_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 4\ NaOH(s) + O_2(g)$

$$\Delta H^{o}_{\text{réaction}} = 1 \times \Delta H^{o}_{\text{formation}}(O_{2(g)}) + 4 \times \Delta H^{o}_{\text{formation}}(NaOH_{(s)}) - 2 \times \Delta H^{o}_{\text{formation}}(H_2O_{(l)}) - 2 \times \Delta H^{o}_{\text{formation}}(Na_2O_{2(s)})$$

$$\Delta H^{o}_{\text{réaction}} = 1 \text{ mol} \times 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \text{ mol} \times (-425{,}61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2 \text{ mol} \times (-285{,}83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2 \text{ mol} \times (-502{,}39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\rightarrow \Delta H^{o}_{\text{réaction}} = -126{,}0 \text{ kJ}$$

16. **b.** Pour résoudre cette question, nous allons utiliser la loi de Hess. En effet, en thermodynamique, nous utilisons des fonctions d'état (ΔH, ΔS et ΔG), c'est-à-dire des fonctions qui ne dépendent pas du chemin parcouru : seuls l'état initial (les réactifs) et l'état final (les produits) comptent.

Conseil méthodologique

Pour résoudre ce type de problème, écrivez en premier l'équation dont on cherche la variation d'enthalpie molaire standard de formation :

$$3\ Fe(s) + 2\ O_2(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) \qquad \textbf{[1]}$$

Ensuite, écrivez les équations qui sont proposées, en orientant convenablement les réactifs et les produits.

Copyright © 2015 Dunod.

Multipliez les coefficients stœchiométriques des réactions afin d'avoir, en sommant, l'équation désirée **[1]**.

$$2\ Fe(s) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) \qquad \times \mathbf{3/2}$$

$$3\ Fe_2O_3(s) \rightarrow 2\ Fe_3O_4(s) + 1/2\ O_2(g) \qquad \times \mathbf{1/2}$$

Nous obtenons ainsi :

$$3\ Fe(s) + 9/4\ O_2(g) \rightarrow 3/2\ Fe_2O_3(s)$$
$$3/2\ Fe_2O_3(s) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 1/4\ O_2(g)$$
$$\overline{3\ Fe(s) + 2\ O_2(g) \rightarrow Fe_3O_4(s)}$$

Faites de même avec les $\Delta H^\circ_{réaction}$ de chacune des réactions et changez le signe de $\Delta H^\circ_{réaction}$ si la réaction a été inversée.

$$3\ Fe(s) + 9/4\ O_2(g) \rightarrow 3/2\ Fe_2O_3(s) \qquad \times \mathbf{3/2}\ \Delta H^\circ_{réaction}$$
$$3/2\ Fe_2O_3(s) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 1/4\ O_2(g) \qquad \times \mathbf{1/2}\ (-\Delta H^\circ_{réaction})$$
$$\overline{3\ Fe(s) + 2\ O_2(g) \rightarrow Fe_3O_4(s)}$$

$\Delta H^\circ_{formation}\ (Fe_3O_{4(s)}) = 3/2 \times (-824{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}) + 1/2 \times (229{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}) = -1\ 121{,}65\ kJ \cdot mol^{-1}$

17. **a.** Pour résoudre cette question, nous allons également utiliser la loi de Hess. Nous devons calculer la variation d'enthalpie molaire standard de formation de $Co_3O_4(s)$:

$3\ Co(s) + 2\ O_2(g) \rightarrow Co_3O_4(s)$ **[1]**

Écrivons les équations qui sont proposées en orientant convenablement les réactifs et les produits.

Multiplions les équations de manière à obtenir (en les additionnant) l'équation **[1]**.

$$Co(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CoO(s) \qquad \times \mathbf{3}$$
$$3\ CoO(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow Co_3O_4(s) \qquad \times \mathbf{1}$$

On obtient :

$$3\ Co(s) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow 3\ CoO(s) \qquad \times \mathbf{3}\ \Delta H^\circ_{réaction}$$
$$3\ CoO(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow 2\ Co_3O_4(s) \qquad \times \mathbf{1}\ (-\Delta H^\circ_{réaction})$$
$$\overline{3\ Co(s) + 2\ O_2(g) \rightarrow Co_3O_4(s)}$$

$\Delta H^\circ_{formation}\ (Co_3O_{4(s)}) = 3 \times (-273{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}) + (-177{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}) = -999{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}$

18. **a. 1)** La dissolution du composé provoque une diminution de la température de 25,35 °C à 23,05 °C.

La réaction est donc endothermique et nécessite, pour se produire, de la chaleur :

$$KCl(s) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{chaleur}} K^+(aq) + Cl^-(aq)$$

2) Afin de calculer la chaleur de dissolution du KCl solide, nous utilisons la relation linéaire entre la chaleur et la température : $q = C \cdot \Delta T$

La chaleur est puisée au sein de la solution et du calorimètre :

$$q = q_{solution} + q_{calorimètre}$$
$$q = m_{solution} \cdot C_{m_{solution}} \cdot \Delta T + C_{calorimètre} \cdot \Delta T$$

La solution a une masse de : 1,50 g (KCl) + 150 g (eau) = 151,50 g

La variation de température (ΔT) vaut : 23,05 °C – 25,35 °C = –2,30 °C (ou K)

$$q = 151{,}50\ g \times 4{,}18\ J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1} \times (-2{,}30\ K) + 40{,}0\ J \cdot K^{-1} \times (-2{,}30\ K) = -1\,548{,}5\ J$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

En raison du 1er principe de thermodynamique ($\Delta U = 0$), la quantité de chaleur libérée par le calorimètre et la solution ($-q$) est captée par la réaction de dissolution → $q_{\text{réaction de dissolution}} = +1\,548{,}5$ J

19. **b.** La Table 5 des Tables de constantes est donnée à 25 °C. Par conséquent, pour calculer le $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$: $\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = \Delta H^\circ_{\text{réaction}} - T \times \Delta S^\circ_{\text{réaction}}$

nous devons passer par les valeurs de $\Delta H^\circ_{\text{formation}}$ et $\Delta S^\circ_{\text{formation}}$. Nous supposons que les valeurs de $\Delta H^\circ_{\text{formation}}$ et $\Delta S^\circ_{\text{formation}}$ restent constantes dans de petits intervalles de température et sans changement d'état.

Conseil méthodologique

Voir QCM 28

Soit la réaction : $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = 2 \times \Delta H^\circ_{\text{formation}}(NH_{3(g)}) - 3 \times \Delta H^\circ_{\text{formation}}(H_{2(g)}) - 1 \times \Delta H^\circ_{\text{formation}}(N_{2(g)})$$
$$= 2\ \text{mol} \times (-46{,}11\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 3\ \text{mol} \times 0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1\ \text{mol} \times 0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -92{,}22\ \text{kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{réaction}} = 2 \times S^\circ(NH_{3(g)}) - 3 \times S^\circ(H_{2(g)}) - 1 \times S^\circ(N_{2(g)})$$
$$= 2\ \text{mol} \times 192{,}45\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 3\ \text{mol} \times 130{,}68\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 1\ \text{mol} \times 191{,}61\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$= -198{,}75\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta G^\circ_{\text{réaction}} = \Delta H^\circ_{\text{réaction}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{réaction}} = -92{,}22 \cdot 10^3\ \text{J} - 373{,}15\ \text{K} \times (-198{,}75\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}) = -18{,}06\ \text{kJ}$$

Spontanéité

20. **b.** Pour que la réaction A + B → C + D soit spontanée, il faut que $\Delta G_{\text{réaction}} < 0$.

Comme cette réaction a lieu dans les conditions standard : $\Delta G_{\text{réaction}} = \Delta G^\circ_{\text{réaction}}$

Or, $\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = \Delta H^\circ_{\text{réaction}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{réaction}}$

Par conséquent : $\Delta H^\circ_{\text{réaction}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{réaction}} < 0$

$$T > \frac{\Delta H^\circ_{\text{réaction}}}{\Delta S^\circ_{\text{réaction}}}$$

$$T > \frac{40 \cdot 10^3\ \text{J}}{50\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}} \qquad \rightarrow T > 800\ \text{K}$$

21. **a.** Si un processus chimique est :

- endothermique : $\Delta H > 0$
- spontané : $\Delta G < 0$

Selon la relation : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$$\underbrace{\Delta G}_{<0} = \underbrace{\Delta H}_{>0} - \underbrace{T \cdot \Delta S}_{<0}$$

ΔS doit donc être positif.

Équilibre chimique

22. **a.**

Conseil méthodologique

Lorsqu'on vous demande de prédire de manière qualitative le déplacement d'un équilibre, vous devez utiliser le principe de Le Châtelier. Pour une modification de pression, les nombres de moles de gaz dans les réactifs et les produits doivent être considérés. Pour une modification de température, le facteur enthalpique de la réaction doit être pris en compte (réaction endo- ou exothermique ?).

Soit l'équilibre de solubilité du CO_2 gazeux dans l'eau : $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$

1) Si la pression du CO_2 augmente : « *Quand on augmente la pression du gaz, l'équilibre se déplace dans le sens qui produit une diminution du nombre de moles de gaz.* ». L'équilibre se déplace donc dans le sens direct (vers la formation de CO_2 aqueux) → la solubilité du CO_2 gazeux augmente.

Copyright © 2015 Dunod.

2) Si la température augmente : « *Si la réaction est endothermique, elle sera favorisée par une augmentation de température.* » Dans l'énoncé, il est signalé que la dissolution du gaz est exothermique. Par conséquent, l'équilibre se déplace dans le sens inverse (vers la formation de CO_2 gazeux) → la solubilité du CO_2 gazeux diminue.

23. d. Soit l'équilibre :

$NH_4Br(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HBr(g)$

1) Si on introduit dans le récipient à l'équilibre, une quantité supplémentaire de $NH_3(g)$ (la température est maintenue constante) : « *Quand on impose une modification à un système à l'équilibre, le système s'oppose à la perturbation imposée et réagit de manière à atteindre un nouvel état d'équilibre* ». L'équilibre se déplace donc dans le sens inverse de manière à consommer ce surplus de NH_3 → la pression partielle de $HBr(g)$ diminue.

2) Si on double subitement le volume du récipient, la pression diminue :
« *Quand on diminue la pression externe (ce qui, dans certains cas, revient à augmenter le volume du système), l'équilibre se déplace dans le sens qui produit une augmentation du nombre de moles de gaz.* ». L'équilibre se déplace donc dans le sens direct → la quantité de solide (NH_4Br) diminue.

Conseil méthodologique

Voir explication, QCM 22

24. d. Comme :

$\Delta G = \Delta G° + R \cdot T \cdot \ln Q$

Si $Q = 1$, $\ln Q = 0 \rightarrow \Delta G = \Delta G°$

25. a. Soit la synthèse de l'ammoniac :

$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$

Réalisons un tableau :

	$N_2(g)$	$3\ H_2(g)$	$2\ NH_3(g)$
$C_{initiale}$ (mol · L^{-1})	0,60	0,76	0,48
Changement de concentration	$-x$	$-3x$	$+2x$
$C_{équilibre}$ (mol · L^{-1})	$0,60 - x$	$0,76 - 3x$	$0,48 + 2x$

Lorsque le système atteint l'équilibre, la concentration en NH_3 est égale à 0,60 mol · L^{-1} :

$0,48 + 2x = 0,60 \rightarrow x = 0,06$ mol · L^{-1}

La concentration en H_2 à l'équilibre sera donc égale à :

$[H_2] = 0,76$ mol · L^{-1} $- 3x = 0,76$ mol · L^{-1} $- 3 \times 0,06$ mol · L^{-1} $= 0,58$ mol · L^{-1}

26. b. Pour la réaction $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$, relions la constante K_P à la constante K_C :

$$K_P = \frac{(p_{NH_3})^2}{p_{N_2} \cdot (p_{H_2})^3}$$

Or, $n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \rightarrow p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = C \cdot R \cdot T$

$$K_P = \frac{(C_{NH_3} \cdot R \cdot T)^2}{(C_{N_2} \cdot R \cdot T) \cdot (C_{H_2} \cdot R \cdot T)^3} = \frac{\left(C_{NH_3}\right)^2}{C_{N_2} \cdot \left(C_{H_2}\right)^3} \cdot (R \cdot T)^{2-1-3}$$

Comme $K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$

$K_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{2-1-3} = 6,00 \cdot 10^{-2} \times (0,082\ L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 773,15\ K)^{-2} = 1,49 \cdot 10^{-5}$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

27. **d.** Soit la réaction à 1 100 K : $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$

Réalisons un tableau :

	$2\ SO_2(g)$	$O_2(g)$	$2\ SO_3(g)$
$p_{initiale}$ (atm)	1,00	0,50	–
Changement de pression	$-2x$	$-x$	$+2x$
$p_{équilibre}$ (atm)	$1,00 - 2x$	$0,50 - x$	$2x$

La pression totale dans le récipient est de 1,35 atm, lorsque le système atteint l'équilibre à cette température :

$$P_T = p_{SO_2} + p_{O_2} + p_{SO_3}$$

$\rightarrow$ 1,35 atm = (1,00 atm – $2x$) + (0,50 atm – x) + $2x$

$\rightarrow$ x = 0,15 atm

Les pressions à l'équilibre sont de ce fait :

	$2\ SO_2(g)$	$O_2(g)$	$2\ SO_3(g)$
$p_{équilibre}$ (atm)	1,00 – 0,30 = 0,70	0,50 – 0,15 = 0,35	0,30

$$K_P = \frac{(p_{SO_3})^2}{p_{O_2} \cdot (p_{SO_2})^2} = \frac{(0{,}30)^2}{(0{,}35) \times (0{,}70)^2} = 0{,}525$$

28. **c.** Pour la réaction $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$ à 25 °C, calculons le $\Delta G°_{réaction}$ et $\Delta H°_{réaction}$.

Conseil méthodologique

Lorsque vous calculez plusieurs fonctions d'état, cherchez une seule fois chaque composé dans la Table 5 des Tables de constantes et notez simultanément les $\Delta H°$, $S°$, $\Delta G°$ de chaque composé.

$$\Delta H°_{réaction} = 2 \times \Delta H°_{formation}(NO_{(g)}) - 1 \times \Delta H°_{formation}(O_{2(g)}) - 1 \times \Delta H°_{formation}(N_{2(g)})$$
$$= 2\ mol \times 90{,}25\ kJ \cdot mol^{-1} - 1\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1} - 1\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$= +180{,}50\ kJ$$

$$\Delta G°_{réaction} = 2 \times \Delta G°_{formation}(NO_{(g)}) - 1 \times \Delta G°_{formation}(O_{2(g)}) - 1 \times \Delta G°_{formation}(N_{2(g)})$$
$$= 2\ mol \times 86{,}55\ kJ \cdot mol^{-1} - 1\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1} - 1\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$= +173{,}1\ kJ$$

Comme $\Delta G°_{réaction}$ est très petit, la constante d'équilibre sera également très petite :

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G°_{réaction}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-173{,}1 \cdot 10^3\ J \cdot mol^{-1}}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}\right) = 4{,}7 \cdot 10^{-31}$$

Les autres propositions sont fausses :

a) La réaction s'accompagne d'un important changement d'entropie du système : non, deux moles de gaz se transforment en deux autres moles de gaz.

b) La réaction est caractérisée par un $\Delta G°_{réaction}$ égal à 86,55 kJ : non, $\Delta G°_{réaction}$ = +173,1 kJ (car 2 moles de NO sont formées).

Copyright © 2015 Dunod.

d) Une augmentation de température défavorise la réaction dans le sens direct : non, la réaction étant endothermique ($\Delta H^\circ_{\text{réaction}} > 0$), une augmentation de température favoriserait la réaction dans le sens direct.

e) L'ajout d'un catalyseur augmenterait la valeur de K_P : non, K_P n'est affecté que si la température change.

29. **b.** Soit la réaction : $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + SO_3(g)$

1) Pour calculer la constante d'équilibre K_P de cette réaction à 25 °C, nous devons tout d'abord calculer le $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$ grâce aux Tables de constantes :

$$\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = 1 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(SO_{3(g)}) + 1 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(NO_{(g)}) - 1 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(NO_{2(g)}) - 1 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(SO_{2(g)})$$

$$= 1 \text{ mol} \times (-371{,}06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \times 86{,}55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \times 51{,}31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \times (-300{,}19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= -35{,}63 \text{ kJ}$$

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{\text{réaction}}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{+\,35{,}63 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8{,}314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15 \text{ K}}\right) = 1{,}75 \cdot 10^6$$

2) Pour déterminer si la réaction est endo- ou exothermique, il faut calculer le $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ grâce aux Tables de constantes :

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = 1 \times \Delta H^\circ_{\text{formation}}(SO_{3(g)}) + 1 \times \Delta H^\circ_{\text{formation}}(NO_{(g)}) - 1 \times \Delta H^\circ_{\text{formation}}(NO_{2(g)}) - 1 \times \Delta H^\circ_{\text{formation}}(SO_{2(g)})$$

$$= 1 \text{ mol} \times (-395{,}72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \times 90{,}25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \times 33{,}18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \times (-296{,}83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= -41{,}82 \text{ kJ}$$

→ $\Delta H^\circ_{\text{réaction}} < 0$ kJ : la réaction est exothermique.

30. **a.** Soit la réaction : $2\ HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(s)$

Pour calculer la constante d'équilibre $K_{éq}$ de cette réaction à 25 °C, nous devons tout d'abord calculer le $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$ grâce à la Table 5 des Tables de constantes :

$$\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = 1 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(I_{2(g)}) + 1 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(H_{2(g)}) - 2 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(HI_{(g)})$$

$$= 1 \text{ mol} \times 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 1 \text{ mol} \times 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \text{ mol} \times 1{,}70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -3{,}40 \text{ kJ}$$

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{\text{réaction}}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{+\,3{,}4 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8{,}314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15 \text{ K}}\right) = 3{,}9$$

31. **a.** Calculons d'abord $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$:

$$\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = \Delta H^\circ_{\text{réaction}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{réaction}} = 33{,}2 \text{ kJ} - 298{,}15 \text{ K} \times (-60{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}) = +51{,}36 \text{ kJ}$$

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{\text{réaction}}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-\,51{,}36 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8{,}314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15 \text{ K}}\right) = 1 \cdot 10^{-9}$$

32. **a.** Soit la réaction : $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

Pour trouver la valeur de la constante d'équilibre à une autre température (75 °C, soit 348,15 K) alors que le ΔH° de la réaction est connu (–87,9 kJ), nous pouvons utiliser la relation :

$$\ln\frac{K_{éq2}}{K_{éq1}} = \frac{-\Delta H^\circ_{\text{réaction}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$\ln\frac{K_{éq2}}{2{,}4 \cdot 10^{-3}} = \frac{87{,}9 \cdot 10^{3}\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{348{,}15\ \text{K}} - \frac{1}{298{,}15\ \text{K}}\right)$$

$\rightarrow K_{éq2} = 1{,}47 \cdot 10^{-5}$

33. **c.** Pour la réaction : 2 HF(g) $\rightleftharpoons$ H_2(g) + F_2(g), réalisons le tableau suivant :

	2 HF(g)	**H_2(g)**	**F_2(g)**
***n* (mol)**	1,50	0,500	0,750
$\boldsymbol{C}\ (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{\boldsymbol{n}\ (\text{mol})}{\boldsymbol{V}\ (\text{L})}$	$\frac{1{,}50\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}30\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\frac{0{,}500\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\frac{0{,}750\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}15\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Calculons ensuite le quotient réactionnel :

$$Q = \frac{C_{H_2} \cdot C_{F_2}}{(C_{HF})^2} = \frac{0{,}10 \times 0{,}15}{(0{,}30)^2} = 0{,}167$$

Pour prédire le sens de déplacement de l'équilibre, il suffit de comparer le quotient réactionnel (Q) à la constante d'équilibre (K_p) : 0,167 > 0,01 → lorsque $Q > K_{éq}$, la réaction se déplace vers la gauche : on observe la transformation des produits en réactifs.

34. **e.** Soit l'équilibre : CO(g) + 2 H_2(g) $\rightleftharpoons$ CH_3OH(g) à 427 °C (soit 700,15 K).

Grâce à la composition du mélange gazeux, le quotient réactionnel peut être calculé :

$$Q = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO} \cdot \left(p_{H_2}\right)^2} = \frac{3 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-3} \times \left(1 \cdot 10^{-2}\right)^2} = 15$$

1) En combinant $\Delta G°_{réaction}$ et Q, nous obtenons le $\Delta G_{réaction}$ de la réaction à cette température :

$\Delta G = \Delta G° + R \cdot T \cdot \ln Q = -13{,}5\ \text{kJ} + 8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 700{,}15\ \text{K} \times \ln(15) = +\ 2{,}26\ \text{kJ}$

2) Le sens spontané de la réaction peut être prédit par le signe de $\Delta G_{réaction}$: dans ce cas-ci, comme $\Delta G_{réaction} > 0$, la réaction se déplace vers la gauche (sens inverse). Par conséquent, on observe la transformation des produits en réactifs.

Copyright © 2015 Dunod.

Vrai ou faux

		Vrai	Faux
1.	En thermodynamique, la nature moléculaire a peu d'importance.	☐	☐
2.	Que le système soit ouvert, fermé ou isolé, il y a toujours échange possible de matière.	☐	☐
3.	La température est une fonction d'état, tandis que la chaleur n'en est pas une.	☐	☐
4.	L'état gazeux ne peut être caractérisé que par trois fonctions d'état.	☐	☐
5.	Aussi longtemps que la température reste constante, ΔU est nulle pour un gaz parfait.	☐	☐
6.	Pour un système ouvert, un changement d'état s'accompagne toujours d'un changement de volume.	☐	☐
7.	La chaleur est la seule manière, pour un système, d'échanger de l'énergie avec le monde extérieur.	☐	☐
8.	*Le* $\Delta H^\circ_{\text{formation}}$ représente la variation d'enthalpie standard de formation d'un composé. Il ne peut être défini qu'à 25 °C.	☐	☐
9.	On préfère généralement effectuer une transformation en suivant un chemin réversible.	☐	☐
10.	La capacité calorifique d'un système est associée aux degrés de liberté de mouvement de celui-ci.	☐	☐
11.	Il existe une relation qui lie le ΔH° de réaction ($\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$) au ΔH° de formation ($\Delta H^\circ_{\text{formation}}$).	☐	☐
12.	Les phénomènes spontanés ou naturels sont toujours endothermiques.	☐	☐
13.	La variation d'entropie de fusion d'un composé est toujours plus grande que la variation de son entropie de vaporisation.	☐	☐
14.	La variation d'entropie de l'Univers est toujours positive.	☐	☐
15.	Dans les Tables de constantes, on trouve les $\Delta S^\circ_{\text{formation}}$ de tous les composés.	☐	☐
16.	Le troisième principe de thermodynamique est lié à la variation d'enthalpie libre d'un système.	☐	☐
17.	Pour une réaction générale a A + b B → c C + d D, le $\Delta S^\circ_{\text{réaction}}$ est calculé grâce à la relation $\Delta S^\circ_{\text{réaction}} = c\ S^\circ_C + d\ S^\circ_D - a\ S^\circ_A - b\ S^\circ_B$	☐	☐
18.	À pression et température constantes, le $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ permet de prévoir le caractère spontané d'une réaction chimique.	☐	☐

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

19. Une diminution d'énergie et un accroissement d'entropie conduisent toujours à une diminution de la variation d'enthalpie libre d'un système. ☐ ☐

20. À 100 °C, la variation d'enthalpie libre peut se calculer de deux manières différentes. ☐ ☐

21. Pour prédire le sens spontané d'une réaction chimique, on peut soit calculer $\Delta G_{\text{réaction}}$, soit comparer le quotient réactionnel (Q) et la constante d'équilibre ($K_{\text{éq}}$). ☐ ☐

22. La relation $\Delta G_{\text{réaction}} = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{éq}}$ est correcte. ☐ ☐

23. Les concentrations introduites dans l'expression d'une constante d'équilibre sont les même que celles introduites dans l'expression du quotient réactionnel. ☐ ☐

24. L'expression thermodynamique de la constante d'équilibre fait appel à deux termes : l'un enthalpique, l'autre entropique. ☐ ☐

25. Un système s'oppose toujours à la perturbation qui lui est imposée. ☐ ☐

26. La constante d'équilibre augmente toujours lorsque la température s'élève. ☐ ☐

27. La pression n'exerce aucune influence sur les constantes d'équilibre. ☐ ☐

Copyright © 2015 Dunod.

Réponses

1. **Vrai.** En thermodynamique, la nature moléculaire a peu d'importance. Comme on travaille à l'échelle macroscopique, seules les grandeurs P, T, V et n (quantité de matière) qui servent à décrire le comportement du système ont de l'importance. La relation des gaz parfaits s'applique donc que le gaz soit mono –, di– ou triatomique.

2. **Faux.** Il n'y a échange de matière que dans un système ouvert. Si le système est fermé, il ne peut y avoir qu'échange de chaleur. Il n'y a échange ni de matière ni de chaleur dans un système isolé.

3. **Vrai.** La température est une fonction d'état : c'est une mesure de l'énergie cinétique moyenne des molécules.

   La chaleur n'est pas une fonction d'état : ce n'est pas une propriété du système mais bien une énergie en transit entre le système et l'environnement suite à une différence de température entre ces deux derniers.

4. **Faux.** L'état gazeux peut être caractérisé par la température, la pression, la quantité de matière du gaz et le volume. Ces quatre grandeurs ne dépendent que de l'état initial et de l'état final du système, et pas du tout du chemin emprunté pour passer d'un état à un autre. Ce sont donc des fonctions d'état.

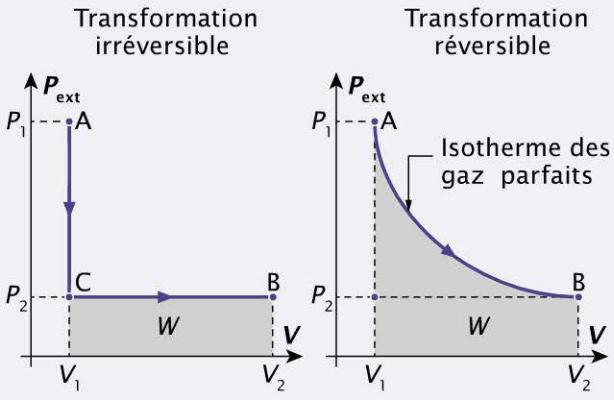
5. **Vrai.** Lorsque la température reste constante pour un gaz parfait, ΔU est nul à volume constant. Si la température est constante, les molécules se déplacent à la même vitesse moyenne, donc leur énergie cinétique totale reste la même. Comme il n'y a pas d'interactions entre les molécules de gaz, leur énergie potentielle totale reste la même. L'énergie interne du gaz est donc inchangée et $\Delta U = 0$.

6. **Vrai.** Pour un système ouvert, un changement d'état s'accompagne toujours d'un changement de volume. Si le volume n'est pas constant, le gaz va se dilater sous l'effet de la chaleur et donc effectuer un travail contre la pression des forces extérieures : $\Delta U = q + W$. q est la chaleur et W le travail.

7. **Faux.** La chaleur (q) et le travail (W) sont les deux façons qu'utilise un système gazeux pour échanger de l'énergie avec le monde extérieur : $\Delta U = q + W$. Pour les systèmes liquides et solides, seule la chaleur peut s'échanger.

8. **Faux.** Le $\Delta H^{o}_{\text{formation}}$ représente la variation d'enthalpie standard de formation d'un composé. Il est défini dans les conditions standard c'est-à-dire à la pression de 1 atm pour des éléments purs, pris dans leur état le plus stable à la température considérée. Les Tables de constantes sont établies à la température de 25 °C mais rien ne s'oppose à définir ces grandeurs à d'autres températures. Attention, il se peut, dans ce cas, que l'état physique d'un composé soit différent de celui adopté à 25 °C.
   Exemple : à 25 °C, c'est le Br_2 liquide qui est l'état le plus stable pour le brome. À 100 °C, ce serait $Br_2(g)$.

9. **Vrai.** Le chemin réversible est celui qui permet d'effectuer la totalité de la transformation en passant par une série de changements infinitésimaux qui, à chaque étape, sont en équilibre avec l'environnement.
   Exemple : l'expansion isotherme d'un gaz permet de récupérer plus de travail par un chemin réversible plutôt que par un chemin irréversible. Le travail (W) est représenté par l'aire sous la courbe.



Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

10. **Vrai.** La capacité calorifique d'un système est la quantité de chaleur requise pour faire augmenter la température du système de 1 degré. Son origine moléculaire est la suivante : un apport d'énergie permet d'augmenter l'énergie cinétique moyenne des particules. Ceci se reflète en partie sur les mouvements de translation mais aussi, selon le cas, sur les mouvements de vibration et de rotation des molécules. Ces mouvements dans les trois directions de l'espace sont appelés degrés de liberté. Plus la molécule est complexe, plus le nombre de possibilités de vibration interne et de rotation est élevé. En conséquence, une quantité d'énergie plus importante est requise pour augmenter la température du système de 1 degré.

11. **Vrai.** On calcule le ΔH° de réaction ($\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$) en se servant des ΔH° de formation ($\Delta H^\circ_{\text{formation}}$) des produits et des réactifs. Ces grandeurs figurent dans la Table 5 des Tables de constantes. Elles sont définies à la pression de 1 atm et internationalement, à 25 °C.

Comme réaction générale : a A + b B → c C + d D, le $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ est calculé grâce à la relation :

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = \Sigma\, \nu_p \cdot \Delta H^\circ_{\text{formation}}\,(\text{produits}) - \Sigma\, \nu_r \cdot \Delta H^\circ_{\text{formation}}\,(\text{réactifs})$$
$$= c \cdot \Delta H^\circ_{\text{formation}}(C) + d \cdot \Delta H^\circ_{\text{formation}}(D) - a \cdot \Delta H^\circ_{\text{formation}}(A) - b \cdot \Delta H^\circ_{\text{formation}}(B)$$

La quantité de matière est prise en compte grâce aux coefficients stœchiométriques.

12. **Faux.** Les phénomènes spontanés ou naturels sont le plus fréquemment exothermiques. C'est la chaleur libérée au cours de ce processus qui permet à la réaction chimique de s'auto-entretenir, la rendant ainsi spontanée. La spontanéité ou non d'une réaction peut dépendre de la température.
Exemple : lors d'un feu de forêt, c'est l'énergie libérée au cours de la combustion qui permet à la réaction de s'auto-entretenir.

13. **Faux.** La variation d'entropie de fusion (ΔS_{fus}) d'un composé, $\Delta S_{\text{fus}} = \dfrac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$ est toujours plus petite que la variation de son entropie de vaporisation. L'accroissement du désordre moléculaire qui accompagne la conversion d'une mole de liquide en vapeur est significativement plus grand que celui qui accompagne la transformation d'une mole de solide en liquide.

14. **Vrai.** Le deuxième principe de la thermodynamique stipule qu'un processus spontané, qui se passe dans un système isolé, est toujours accompagné d'un accroissement d'entropie. Dans un système ouvert, c'est la variation d'entropie de l'Univers qui est toujours positive. $\Delta S_{\text{Univers}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{env}} > 0$

15. **Faux.** Dans les Tables de constantes, on trouve les entropies absolues de formation (S°) de tous les composés. Comme l'entropie d'un système est nulle à 0 K, dans les conditions standard :

$\Delta S^\circ_{\text{syst}} = S^\circ_{298\ \text{K}} - S^\circ_{0\ \text{K}} = S^\circ_{298\ \text{K}}$ (entropie absolue)

16. **Faux.** Le troisième principe de thermodynamique est lié à l'entropie d'un système et se base sur la définition de l'entropie énoncée par Boltzman : $S = k \cdot \ln\Omega$

k est la constante de Boltzman et Ω représente le nombre de configurations que peut prendre le système.

À 0 K, le système est « figé » : il n'y a donc qu'une seule configuration spatiale possible et ln(1) = 0. L'entropie est nulle.

17. **Vrai.** Pour une réaction générale a A + b B → c C + d D, le $\Delta S^\circ_{\text{réaction}}$ est calculé grâce à la relation :

$$\Delta S^\circ_{\text{réaction}} = \Sigma\, \nu_p \cdot S^\circ(\text{produits}) - \Sigma\, \nu_r \cdot S^\circ(\text{réactifs})$$
$$= c \cdot S^\circ(C) + d\, S^\circ(D) - a\, S^\circ(A) - b\, S^\circ(B)$$

La quantité de matière est prise en compte grâce aux coefficients stœchiométriques.

18. **Faux.** À pression et température constantes, c'est le $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$ qui permet de prévoir le caractère spontané d'une réaction chimique dans les conditions standard. Pour être spontanée, $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$ doit être négatif.

19. **Vrai.** Une diminution d'énergie et un accroissement d'entropie conduisent toujours à une diminution de l'enthalpie libre d'un système

Copyright © 2015 Dunod.

en accord avec l'expression suivante : $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} = \Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{réaction}}$

20. **Faux.** À 100 °C, la variation d'enthalpie libre standard ne peut se calculer que d'une seule façon en utilisant l'expression :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} = \Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{réaction}}$$

L'expression $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} = \Sigma\, \nu_p \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$ (produits) $- \Sigma\, \nu_r \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$ (réactifs) ne peut s'utiliser qu'à 25 °C puisque c'est à cette température que sont définis les ΔG° de formation dans les Tables de constantes.

21. **Vrai.** Le quotient réactionnel (Q) comparé à la constante d'équilibre ($K_{\text{éq}}$) et le $\Delta G_{\text{réaction}}$ peuvent être utilisés tous les deux pour prédire le sens spontané d'une réaction chimique.
- la réaction inverse est spontanée si $Q > K_{\text{éq}}$ et $\Delta G > 0$
- la réaction directe est spontanée si $Q < K_{\text{éq}}$ et $\Delta G < 0$
- la réaction est à l'équilibre si $Q = K_{\text{éq}}$ et $\Delta G = 0$

22. **Faux.** La relation $\Delta G_{\text{réaction}} = - R \cdot T \cdot \ln K_{\text{éq}}$ est incorrecte. A l'équilibre, $\Delta G_{\text{réaction}} = 0$ et $Q = K_{\text{éq}}$, l'expression correcte est donc $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} = - R \cdot T \cdot \ln K_{\text{éq}}$

23. **Faux.** Les concentrations introduites dans l'expression d'une constante d'équilibre sont les concentrations du système lorsque celui-ci est à l'équilibre. Les concentrations introduites dans le quotient réactionnel sont des concentrations hors équilibre.

24. **Vrai.** L'expression thermodynamique de la constante d'équilibre fait appel à deux termes : un des deux dépend du $\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}}$ et est pour cette raison appelé enthalpique, l'autre dépend du $\Delta S^{\circ}_{\text{réaction}}$ et est dit entropique.

La relation qui lie les deux termes est la suivante :

$$K_{\text{éq}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}}}{R \cdot T}\right)$$

$$= \exp\left(\frac{-\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}}}{R \cdot T}\right) . \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}_{\text{réaction}}}{R}\right)$$

25. **Vrai.** Ainsi, si dans une équation générale de type $a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$, on rajoute du réactif A, l'équilibre va essayer de faire disparaître A en favorisant la réaction directe.

Si on retire du réactif A, l'équilibre va tendre à favoriser la formation de A et la réaction évoluera de droite à gauche. Le même raisonnement peut être tenu avec les produits de réaction.

Cette loi est connue sous le nom de loi de Le Châtelier.

26. **Faux.** La constante d'équilibre augmente avec la température, s'il s'agit d'une réaction endothermique ($\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} > 0$). Au contraire, si la réaction est exothermique ($\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} < 0$), la réaction est défavorisée par une augmentation de température et $K_{\text{éq}}$ diminue. Si $\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} = 0$, la température n'a aucune influence sur l'équilibre.

27. **Vrai.** Seule la température peut faire varier la constante d'équilibre. Par contre, la pression ne peut provoquer un déplacement d'équilibre que si le nombre de moles de réactifs gazeux est différent du nombre de moles de produits gazeux.

Si dans une réaction, le nombre de moles gazeuses de produits est plus petit que le nombre de moles gazeuses de réactifs, une augmentation de pression favorisera la réaction directe. Au contraire, si le nombre de moles gazeuses de produits est plus grand que le nombre de moles gazeuses de réactifs, une augmentation de pression défavorisera la réaction directe au profit de la réaction inverse. Si le nombre de moles est le même dans les deux membres de l'équation, la pression n'a aucune influence sur l'équilibre.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Exercices

1. Pour la réaction : $Na_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(s)$, à la pression de 1 atm, on observe une variation de volume $\Delta V = -7{,}8$ mL.

a) À quoi correspond ce ΔV ?

b) Que vaut le ΔU de cette réaction si le $\Delta H_{réaction} = -6{,}53 \cdot 10^4$ J ?

c) Quelles sont vos conclusions ?

2. **a)** Calculez la variation du nombre de moles de gaz pour la réaction de combustion du *n*-butane à 25 °C.

b) Calculez la différence $\Delta H - \Delta U$ pour cette réaction.

3. Dans un récipient parfaitement isolé, un gaz parfait se dilate en dépit d'une pression externe constante de 2,00 atm et passe d'un volume initial de 1,40 L à un volume final de 5,90 L. Calculez le changement d'énergie interne (ΔU) de ce gaz et expliquez pourquoi la température du gaz monte.

4. La chaleur spécifique moyenne de l'eau entre 0 °C et 100 °C est de 4,18 joules $\cdot\ g^{-1} \cdot K^{-1}$. Si vous souhaitez faire chauffer 2,0 L d'eau de 5 °C à 95 °C dans une bouilloire, calculez la quantité de chaleur à fournir. S'agit-il d'un ΔH ou d'un ΔU ?

5. Pour l'aluminium (Al) et le cuivre (Cu) solides, les chaleurs spécifiques, à 25 °C et exprimées en calories par gramme et par Kelvin, sont respectivement de 0,215 et 0,092. Pour chacune de ces substances, calculez la capacité calorifique (en joules par mole et par Kelvin) ainsi que la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une mole de substance de 20 °C à 50 °C.

6. Quelle quantité d'énergie faut-il fournir pour élever la température d'une mole de **(a)** $C_2H_6(g)$ ($C_m = 52{,}63$ J $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ K^{-1}) et **(b)** $N_2(g)$ ($C_m = 29{,}12$ J $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ K^{-1}) de 18 °C à 40 °C, à la pression constante de 1 atm ? Expliquez pourquoi les valeurs obtenues sont différentes.

7. La chaleur de combustion de l'éthane gazeux (C_2H_6) vaut −1 560 kJ. Sachant que 60 % de la chaleur est utilisée, combien de litres d'éthane (mesurés à T.P.N.) doivent brûler pour que l'énergie libérée permette à la température de 50,0 kg d'eau de passer de 10 °C à 110 °C ?

(*Données* : capacité calorifique molaire de $H_2O(l) = 75{,}2$ J $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ K^{-1} ; la variation d'enthalpie standard molaire de vaporisation de $H_2O(l) = 44{,}01$ kJ $\cdot$ mol^{-1}; capacité calorifique molaire de $H_2O(g) = 33{,}6$ J $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ K^{-1})

8. Écrivez les équations des réactions de formation de $CuOH(s)$ et de $CH_3CH_2COOH(l)$.

9. Déterminez qualitativement le signe de $\Delta S°_{réaction}$ pour les réactions suivantes :

a) $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$

b) $N_2(g) + 2\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$

c) $2\ IBr(g) \rightleftharpoons I_2(s) + Br_2(l)$

d) $(NH_4)_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$

Copyright © 2015 Dunod.

10. À partir des substances suivantes classées deux à deux, choisissez, dans chaque couple, la substance qui devrait posséder l'entropie absolue la plus élevée.

On suppose qu'il y a une mole de chaque substance à la même température et à la même pression.

a) C(*gr*) et Ag(*s*)

b) $Br_2(g)$ et 2 Br(*g*)

c) B (298K) et B (398 K)

d) Ar (1 atm) et Ar (0,1 atm)

11. Calculez le $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$, à 25 °C et sous 1 atm, des réactions suivantes :

a) $C_4H_{10}(g) + H_2(g) \rightarrow 2\ C_2H_6(g)$

b) $Al_2O_3(s) + 3\ CO(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 2\ Al(s)$

12. Calculez le $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ pour la réaction : $2\ C(gr) + 2\ H_2O(l) \rightarrow CH_3COOH(l)$

13. La chaleur de combustion de l'éthanol liquide, CH_3CH_2OH, vaut –1 368 kJ.

Calculez la variation d'enthalpie standard de formation de l'éthanol.

14. La réaction suivante est très exothermique :

$2\ Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(s)$

a) Calculez le ΔH° de cette réaction.

b) Sachant que la variation d'enthalpie standard de fusion du chrome (Cr) vaut 14,6 kJ, quelle masse d'aluminium doit-on utiliser pour faire fondre 100,0 g de chrome ?

15. Calculez l'entropie molaire de formation de l'acide succinique solide ($C_4H_6O_4$) sachant que sa chaleur molaire de formation, à pression constante (1 atm) et 25 °C, est de $-918{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$ et que sa variation d'enthalpie libre molaire de formation est de $-744{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$.

16. **a)** Calculez la variation d'enthalpie libre standard correspondant à l'oxydation totale d'une mole d'acide pyruvique à 25 °C d'après la réaction :

$$CH_3\text{–}CO\text{–}COOH + \ldots\ O_2(g) \rightarrow \ldots\ CO_2(g) + \ldots\ H_2O(l) \text{ (à équilibrer)}$$

La variation d'enthalpie libre standard de formation de l'acide est de $-485{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$.

b) Dans le cycle de Krebs, cette oxydation permet de faire la synthèse d'un certain nombre de moles d'ATP à partir d'ADP selon la réaction :

$ADP + HPO_4^{2-} \rightarrow ATP + H_2O \qquad \Delta G^\circ_{\text{réaction}} = +\ 29{,}3\ kJ$

Sachant que 43 % seulement de la variation d'enthalpie libre libérée par l'oxydation d'une mole d'acide pyruvique sont utilisés pour la formation d'ATP, calculez la quantité de matière d'ATP ainsi formée à partir d'une mole d'acide pyruvique.

17. Comment expliqueriez-vous à un autre étudiant le phénomène suivant ?

« L'eau gèle spontanément à toute température inférieure à 0 °C. La glace ainsi formée a une entropie plus faible que l'eau liquide car l'état solide présente moins de désordre au niveau moléculaire que l'état liquide. Comment ce processus spontané peut-il se produire alors qu'on observe une diminution d'entropie ? »

18. Si un processus est à la fois endothermique et non spontané, quel sera le signe de ΔS ? Justifiez.

19. La production d'urée $[CO(NH_2)_2](s)$ se fait selon la réaction :

$CO_2(g) + 2\ NH_3(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$

Cette production sera-t-elle spontanée sous 1 atm et à 25 °C ? Justifiez votre réponse.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

20. Soit l'équilibre suivant en solution :

$Co(H_2O)_6^{2+}(aq) + 4\ Cl^-(aq) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(aq) + 6\ H_2O(l)$

A(rose) B(bleu)

À température ambiante, la solution est de couleur violette. Lorsque la température diminue, la solution devient rose.

a) La réaction est-elle endo- ou exothermique ? Justifiez.

b) Comment se déplace l'équilibre ci-dessus :

- si on augmente la température ? Justifiez.
- si on diminue la pression ? Justifiez.
- si on élimine du $Cl^-(aq)$? Justifiez.

c) Schématisez l'allure de la courbe $G = f$ (% de conversion ou degré d'avancement) se rapportant à l'équilibre ci-dessus sachant que la réaction est non spontanée à température ambiante. Indiquez tous les paramètres intéressants.

21. Le pourcentage de décomposition de $NOBr(g)$ à la pression de 1 atm et à 25 °C est de 34 % selon l'équilibre suivant : $2\ NOBr(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Br_2(g)$

Calculez la constante d'équilibre (K_P) de cette réaction.

22. On ajoute de l'argent solide à une solution qui contient Ag^+, Fe^{2+} et Fe^{3+}.

L'équilibre suivant s'établit alors à 25 °C : $Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$

a) Calculez la constante d'équilibre de cette réaction à 25 °C.

b) Initialement, chacun des ions a une concentration de 0,100 mol · L^{-1}.

Quelles seront les concentrations molaires des trois ions une fois l'équilibre atteint ?

23. À 1 000 K, la constante K_P de la réaction ci-dessous vaut 0,65.

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Si 2 moles de $CO(g)$ et 2 moles de $H_2O(g)$ sont mélangées sous une pression totale P dans un volume V à l'état initial, quel sera le rendement en dihydrogène gazeux à l'équilibre ? Le rendement est le rapport entre le nombre de moles de H_2 formées à l'équilibre et le nombre de moles qui se formeraient si la réaction était totale.

24. Une mole de dichlore et une mole de dibrome sont placées dans un réservoir de 2,5 L à une température T et l'équilibre suivant s'établit :

$Cl_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ BrCl(g)$ $\qquad K_C = 4{,}7 \cdot 10^{-2}$

a) Quelles sont les concentrations à l'équilibre ?

b) Que sera la masse de produit une fois l'équilibre atteint ?

25. À une certaine température, pour la réaction : $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$ $K_P = 0{,}050$

Calculez les pressions de toutes les espèces à l'équilibre lorsque initialement :

a) $pN_2 = 0{,}0$ atm ; $pO_2 = 0{,}0$ atm ; $pNO = 10{,}0$ atm

b) $pN_2 = 5{,}0$ atm ; $pO_2 = 5{,}0$ atm ; $pNO = 10{,}0$ atm

26. Pour la réaction : $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g)$

La constante d'équilibre vaut $1{,}57 \cdot 10^{-1}$ à 900 K et $5{,}13 \cdot 10^{-1}$ à 1 000 K.

Calculez ΔG° et ΔH° de cette réaction entre 900 K et 1 000 K.

27. À 298 K, l'addition d'eau sur l'éthylène conduit dans certaines conditions à la formation d'éthanol selon la réaction :

$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$ $\qquad \Delta G^\circ_{\text{réaction}} = -\ 8{,}07$ kJ

Copyright © 2015 Dunod.

a) Si à l'équilibre, les pressions partielles de $C_2H_4(g)$ et de $C_2H_5OH(g)$ sont respectivement de 1,0 et de 0,2 atm, quelle est la valeur de la pression partielle de l'eau à l'équilibre ?

b) Calculez la variation d'enthalpie libre de la réaction à 25 °C lorsque :

$pC_2H_5OH = 2{,}0$ atm et $pC_2H_4 = pH_2O = 0{,}25$ atm.

c) Dans quel sens la réaction est-elle thermodynamiquement possible à 25 °C pour les conditions expérimentales exprimées en **b)** ?

d) Sachant que le $\Delta S°$ de la réaction est de $-125{,}69\ J \cdot K^{-1}$ à 298 K, quel sera l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre de cette réaction ? Justifiez.

e) Quel sera l'effet d'une diminution de pression sur l'équilibre de cette réaction ? Justifiez.

28. Soit à 56 °C, la réaction : $2\ N_2O_5(g) \rightleftharpoons 4\ NO_2(g) + O_2(g)$

À 25 °C : $\Delta H°_{formation}\ N_2O_5(g) = 11{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta G°_{formation}\ N_2O_5(g) = 115{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$; $S°N_2O_5(g) = 355{,}7\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

a) Donnez le nom IUPAC du réactif.

b) Au départ de 6,04 g de $N_2O_5(g)$, quel volume de $NO_2(g)$ formerait-on à la pression de 746 mmHg, si la réaction était totale ?

c) Calculez la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction à 56 °C.

d) Cette réaction est-elle favorisée par une diminution de température ? Justifiez.

e) Cette réaction est-elle favorisée par une augmentation de pression ? Justifiez.

f) Quelle condition thermodynamique doit être remplie pour que l'équilibre soit atteint ?

29. Le monoxyde d'azote et le monoxyde de carbone sont deux polluants de l'air, générés par les automobiles. Sous certaines conditions, ces deux gaz peuvent réagir entre eux et produire du diazote et du dioxyde de carbone gazeux.

a) Écrivez l'équation chimique équilibrée de cette réaction.

b) Écrivez l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction.

c) Calculez à 298 K, le $\Delta G°$ et la constante $K_{éq}$ de cette réaction.

d) Si tous les gaz sont à la pression de 1 atm, l'équilibre favorise-t-il la formation de réactifs ou la formation de produits à 25 °C ?

e) Dans une cité urbaine à 25 °C, les pressions partielles de ces gaz sont respectivement de :

$pN_2 = 0{,}781$ atm ; $pCO_2 = 3{,}1 \cdot 10^{-4}$ atm ; $pNO = 5{,}7 \cdot 10^{-7}$ atm ; $pCO = 5{,}0 \cdot 10^{-5}$ atm

Dans quel sens l'équilibre est-il déplacé ?

f) Dans quel sens se déplacera l'équilibre de cette réaction, si elle se produit, à plus haute température, dans le tuyau d'échappement d'une automobile ?

30. À 500 °C, un mélange à l'équilibre contient 0,021 mole de $CO(g)$, 0,121 mole de $H_2O(g)$, 0,179 mole de $CO_2(g)$ et 0,079 mole de $H_2(g)$ selon la réaction suivante :
$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

a) Calculez la constante d'équilibre de cette réaction.

b) Si on ajoute 0,100 mole de H_2 gazeux au mélange, dans quel sens évoluera la réaction pour que l'équilibre soit établi ?

Justifiez de deux manières différentes.

c) Quelles sont les quantités de matière (en mol) des quatre substances une fois l'équilibre rétabli ?

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. Soit la réaction : $Na_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(s)$

a) $\Delta V = V_{final} - V_{initial} = -7{,}8$ mL

Comme ΔV est négatif, le volume final est plus petit que le volume initial.

b) Pour calculer ΔU_{syst}, la pression doit être convertie en Pascal et la variation de volume en m^3 :

$P = 1$ atm $= 1{,}013 \cdot 10^5$ Pa

$\Delta V = 7{,}80$ mL $= 7{,}80 \cdot 10^{-3}$ $dm^3 = 7{,}80 \cdot 10^{-6}$ m^3

Calculons ensuite la variation d'énergie interne pour ce gaz :

$\Delta H_{syst} = \Delta U_{syst} + P_{ext} \cdot \Delta V$

$\Delta U_{syst} = \Delta U_{syst} - P_{ext} \cdot \Delta V = -6{,}53 \cdot 10^4$ J $- 1{,}013 \cdot 10^5$ Pa $\times$ $7{,}80 \cdot 10^{-6}$ $m^3 = -65\,300{,}8$ J $= -65{,}3$ kJ

c) ΔH_{syst} et ΔU_{syst} présentent des valeurs très proches. La contribution du travail dans la variation d'énergie interne (ΔU_{syst}) est très faible par rapport à la quantité de chaleur. $\Delta U_{syst} \approx \Delta H_{syst}$ pour les solides et les liquides.

2. **a)** Soit la réaction de combustion du *n*-butane : $C_4H_{10}(g) + 13/2\ O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l)$

À 25 °C, la variation du nombre de moles de gaz (Δn_{gaz}) pour cette réaction est de :
4 mol – 7,5 mol = –3,5 mol

b) Comme $\Delta H_{syst} = \Delta U_{syst} + P_{ext} \cdot \Delta V$, alors $\Delta H_{syst} - \Delta U_{syst} = P_{ext} \cdot \Delta V$

Comme le terme « $P_{ext} \cdot \Delta V$ » se rapporte aux substances en phase gazeuse, nous pouvons (à température constante) remplacer ce terme par :

$P_{ext} \cdot \Delta V = \Delta n_{gaz} \cdot R \cdot T$

$\rightarrow \Delta H_{syst} - \Delta U_{syst} = R \cdot T \cdot \Delta n_{gaz} = 8{,}314$ J $\cdot$ $mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15$ K $\times$ $(-3{,}5$ mol$)$

$\Delta H_{syst} - \Delta U_{syst} = -8\,675{,}9$ J $= -8{,}68$ kJ

3. Convertissons la pression en Pascal et la variation de volume en m^3 :

$P = 2{,}00$ atm $= 2{,}026 \cdot 10^5$ Pa

$\Delta V = 5{,}90$ L – $1{,}40$ L $= 4{,}50$ L $= 4{,}50 \cdot 10^{-3}$ m^3

Le système est isolé : $\Delta U_{syst} = 0$

Or, $\Delta U_{syst} = q - P_{ext} \cdot \Delta V = q - 2{,}026 \cdot 10^5$ Pa $\times 4{,}50 \cdot 10^{-3}$ $m^3 \rightarrow q = -911{,}7$ J

La chaleur est absorbée par le système ; ce qui explique que la température du gaz monte.

4. Comme c'est la capacité calorifique C_s qui est donnée dans l'énoncé, nous convertissons les 2,0 litres d'eau en masse, soit 2,0 kg d'eau.

La quantité de chaleur à fournir pour chauffer l'eau de 5 °C à 95 °C ($\Delta T = 95 - 5 = 90$ °C ou 90 K) se calcule grâce à la relation :

$q = m \cdot C_s \cdot \Delta T$

$q = 2\,000$ g $\times$ $4{,}18$ J $\cdot$ $g^{-1} \cdot K^{-1} \times 90$ K $= 752\,400$ J $= 752{,}4$ kJ

Il s'agit d'un ΔH_{syst} **et** d'un ΔU_{syst} car l'expérience se déroule à pression constante et en phase liquide.

Copyright © 2015 Dunod.

En effet, pour une réaction chimique : $\Delta H_{syst} = H_{produits} - H_{réactifs}$ ou $\Delta H_{syst} = \Delta U_{syst} + P_{ext} \cdot \Delta V + V \cdot \Delta P_{ext}$

En travaillant à pression constante, $\Delta P_{ext} = 0$: $\Delta H_{syst} = \Delta U_{syst} + P_{ext} \cdot \Delta V$

Comme les liquides et les solides ont des coefficients de dilatation négligeables, ΔV est nul :

$\Delta H_{syst} = \Delta U_{syst}$

5. Convertissons tout d'abord les capacités calorifiques (ou spécifiques) en joules par gramme et par Kelvin (1 cal = 4,18 J) :

$C_{s(Al)} = 0{,}215 \text{ cal} \cdot g^{-1} \cdot K^{-1} = 0{,}899 \text{ J} \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$

$C_{s(Cu)} = 0{,}092 \text{ cal} \cdot g^{-1} \cdot K^{-1} = 0{,}385 \text{ J} \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$

Pour calculer la capacité calorifique molaire de chacun des solides, nous multiplions la chaleur massique par la masse molaire de chacun des atomes :

$C_{m(Al)} = C_{s\,(Al)} \times M_{Al} = 0{,}899 \text{ J} \cdot g^{-1} \cdot K^{-1} \times 26{,}98 \text{ g} \cdot mol^{-1} = 24{,}25 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$C_{m(Cu)} = C_{s\,(Cu)} \times M_{Cu} = 0{,}385 \text{ J} \cdot g^{-1} \cdot K^{-1} \times 63{,}55 \text{ g} \cdot mol^{-1} = 24{,}47 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Finalement pour calculer la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une mole de substance de 20 °C à 50 °C (ΔT = 30 °C ou 30 K), nous utilisons la relation : $q = n \cdot C_m \cdot \Delta T$

$q_{Al(s)} = 1 \text{ mol} \times 24{,}25 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 30 \text{ K} = 727{,}5 \text{ J}$

$q_{Cu(s)} = 1 \text{ mol} \times 24{,}47 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 30 \text{ K} = 734{,}1 \text{ J}$

6. Pour calculer la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer une mole de substance de 18 °C à 40 °C (ΔT = 22 °C ou 22 K), nous utilisons la relation : $q = n \cdot C_m \cdot \Delta T$.

$q_{C_2H_6(g)} = 1 \text{ mol} \times 52{,}63 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 22 \text{ K} = 1157{,}9 \text{ J}$

$q_{N_2(g)} = 1 \text{ mol} \times 29{,}12 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 22 \text{ K} = 640{,}6 \text{ J}$

Les valeurs obtenues sont différentes à cause des capacités calorifiques molaires différentes des deux substances. En effet, $C_2H_6(g)$ est une molécule plus complexe que $N_2(g)$ et possède, de ce fait, une capacité calorifique plus élevée.

N'oublions pas que les **capacités calorifiques** (ou **chaleurs spécifiques**) sont différentes d'une substance à l'autre, elles sont associées aux degrés de liberté de mouvement dont dispose la substance pour dissiper et répartir la chaleur en son sein.

7. Seuls 60 % de la chaleur de combustion de l'éthane gazeux (C_2H_6) peuvent être récupérés :

soit 60 % × 1 560 kJ = 936 kJ

Nous désirons chauffer 50,0 kg d'eau de 10 °C à 110 °C. Convertissons la masse d'eau en nombre de moles :

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{50 \cdot 10^3 \text{ g}}{18{,}02 \text{ g} \cdot mol^{-1}} = 2\,774{,}7 \text{ mol}$$

Tenant compte des capacités calorifiques molaires et de la variation d'enthalpie standard de vaporisation, calculons la quantité de chaleur nécessaire à ce chauffage :

$q = n \cdot C_m \cdot \Delta T$	$+ n \cdot \Delta H^\circ_{vap}$	$+ n \cdot C_m \cdot \Delta T$
phase liquide 10 °C → 100 °C (ΔT = 90 K)	changement d'état (100 °C)	phase liquide 100 °C → 110 °C (ΔT = 10 K)

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$q = 2\,774{,}7\ \text{mol} \times 75{,}2 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 90\ \text{K} + 2\,774{,}7\ \text{mol} \times 44{,}0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} +$

$2\,774{,}7\ \text{mol} \times 33{,}6 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 10\ \text{K} = 141\,798\ \text{kJ}$

Nous avons donc besoin de 141 798 kJ pour chauffer l'eau.

Regardons combien de moles d'éthane gazeux doivent être brûlées :

$$n_{C_2H_6} = \frac{141\,798\ \text{kJ}}{936\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 151{,}49\ \text{mol}$$

Comme le volume d'éthane est mesuré dans les conditions normales de température et de pression (273,15 K et 1 atm), nous pouvons utiliser le volume molaire (22,41 L) :

$$V_{C_2H_6} = \frac{n_{C_2H_6}}{22{,}41\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{151{,}49\ \text{mol}}{22{,}41\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 6{,}76\ \text{L}$$

8. Équation de formation : équation qui mène à la formation d'**une mole** de substance, sous une pression de 1 atm et à la température précisée, à partir de ses éléments, **pris dans leur état le plus stable**, dans les conditions standard.

$Cu(s) + \frac{1}{2}\ O_2(g) + \frac{1}{2}\ H_2(g) \rightarrow CuOH(s)$

$3\ C(gr) + 3\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow CH_3CH_2COOH(l)$

9. **Conseil méthodologique**

Voir conseil méthodologique de la question 5 des QCM.

Propositions :

a) $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$

Une mole solide se transforme en deux moles de gaz → **désordre augmente** → $\Delta S^\circ_{\text{réaction}} > 0$.

b) $N_2(g) + 2\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$

Trois moles de gaz se transforment en deux moles de gaz → **désordre diminue** → $\Delta S^\circ_{\text{réaction}} < 0$.

c) $2\ IBr(g) \rightleftharpoons I_2(s) + Br_2(l)$

Deux moles de gaz se transforment en une mole solide et une mole liquide → **désordre diminue** → $\Delta S^\circ_{\text{réaction}} < 0$.

d) $(NH_4)_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$

Une mole solide se transforme en 4 moles de gaz → **désordre augmente** → $\Delta S^\circ_{\text{réaction}} > 0$.

10. Dans le couple, la substance qui devrait posséder l'entropie absolue la plus élevée (c'est-à-dire le désordre le plus grand) sera **en gras** :

a) $C(gr)$ et **Ag(*s*)** : $S^\circ(C_{(gr)}) = 5{,}74\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} < S^\circ(Ag_{(s)}) = 42{,}55\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$C(gr)$ est un solide covalent. Ce solide possède des liaisons rigides. A la température ambiante, ses atomes ne peuvent pas se déplacer autant que ceux de l'argent qui est un solide métallique dans lequel la maille élémentaire est occupée par des cations entourés d'électrons délocalisés.

b) $Br_2(g)$ et **2 Br(*g*)** : $S^\circ(Br_{2(g)}) = 245{,}46\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} < 2 \times S^\circ(Br_{(g)}) = 2 \times 175{,}02\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

Deux atomes « séparés » provoquent un désordre plus grand qu'une molécule diatomique (où ces deux atomes sont liés entre eux).

c) B (298K) et **B (398 K)** : plus la température est élevée, plus les atomes de bore sont agités et désordonnés.

d) Ar (1 atm) et **Ar (0,1 atm)** : pour une mole d'argon, plus la pression est faible, plus le volume est grand.

→ désordre (entropie) plus grand à basse pression.

Copyright © 2015 Dunod.

11. **a)** $C_4H_{10}(g) + H_2(g) \rightarrow 2\ C_2H_6(g)$

$\Delta H^o_{298} = 2 \times \Delta H^o_{formation}(C_2H_{6(g)}) - 1 \times \Delta H^o_{formation}(H_{2(g)}) - 1 \times \Delta H^o_{formation}(C_4H_{10(g)})$

$= 2\ mol \times (-84{,}68\ kJ \cdot mol^{-1}) - 1\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1} - 1\ mol \times (-126{,}15\ kJ \cdot mol^{-1}) = -43{,}21\ kJ$

b) $Al_2O_3(s) + 3\ CO(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 2\ Al(s)$

$\Delta H^o_{298} = 2 \times \Delta H^o_{formation}(Al_{(s)}) + 3 \times \Delta H^o_{formation}(CO_{2(g)}) - 3 \times \Delta H^o_{formation}(CO_{(g)}) - 1 \times \Delta H^o_{formation}(Al_2O_{3(s)})$

$= 2\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1} + 3\ mol \times (-393{,}51\ kJ \cdot mol^{-1}) - 3\ mol \times (-110{,}53\ kJ \cdot mol^{-1}) - 1\ mol \times (-1\ 675{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}) = 826{,}76\ kJ$

12. Soit la réaction : $2\ C(gr) + 2\ H_2O(l) \rightarrow CH_3COOH(l)$

$\Delta H^o_{298} = 1 \times \Delta H^o_{formation}(CH_3COOH_{(l)}) - 2 \times \Delta H^o_{formation}(H_2O_{(l)}) - 2 \times \Delta H^o_{formation}(C_{(gr)})$

$= 1\ mol \times (-484{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}) - 2\ mol \times (-285{,}83\ kJ \cdot mol^{-1}) - 2\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1} = 87{,}16\ kJ$

13. Pour calculer la variation d'enthalpie standard de formation de l'éthanol liquide, deux méthodes sont possibles :

Méthode 1 :

Soit la réaction de combustion d'une mole d'éthanol liquide :
$CH_3CH_2OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$

$\Delta H^o_{combustion} = 2 \times \Delta H^o_{formation}(CO_{2(g)}) + 3 \times \Delta H^o_{formation}(H_2O_{(l)}) - 3 \times \Delta H^o_{formation}(O_{2(g)}) - 1 \times \Delta H^o_{formation}(CH_3CH_2OH_{(l)})$

$-1\ 368\ kJ = 2\ mol \times (-393{,}51\ kJ \cdot mol^{-1}) + 3\ mol \times (-285{,}83\ kJ \cdot mol^{-1}) - 3\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1} - \Delta H^o_{formation}(CH_3CH_2OH)_{(l)}$

$\rightarrow \Delta H^o_{formation}(CH_3CH_2OH_{(l)}) = -276{,}51\ kJ$

Méthode 2 :

Nous pouvons également utiliser la loi de Hess pour calculer la variation d'enthalpie standard de formation de l'éthanol : $2\ C(gr) + 3\ H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CH_3CH_2OH(l)$ **[1]**

Nous orientons convenablement les équations de formation de CO_2 et de H_2O et l'équation de combustion de l'éthanol afin d'obtenir l'équation **[1]** :

$2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow CH_3CH_2OH(l) + 3\ O_2(g)$	**× 1** $(-\Delta H^o_{combustion})$
$2\ C(gr) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g)$	**× 2** $\Delta H^o_{formation}(CO_{2(g)})$
$3\ H_2(g) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow 3\ H_2O(l)$	**× 3** $\Delta H^o_{formation}(H_2O_{(l)})$
$2\ C(gr) + 3\ H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CH_3CH_2OH(l)$	

$\Delta H^o_{réaction} = \Delta H^o_{formation}(CH_3CH_2OH_{(l)}) = (-\Delta H^o_{combustion}) + 2 \times \Delta H^o_{formation}(CO_{2(g)}) + 3 \times \Delta H^o_{formation}(H_2O_{(l)})$

$\rightarrow \Delta H^o_{formation}(CH_3CH_2OH_{(l)}) = 1\ mol \times 1\ 368\ kJ \cdot mol^{-1} + 2\ mol \times (-393{,}51\ kJ \cdot mol^{-1}) + 3\ mol \times (-285{,}83\ kJ \cdot mol^{-1})$

$\rightarrow \Delta H^o_{formation}(CH_3CH_2OH_{(l)}) = -276{,}51\ kJ$

14. Soit la réaction exothermique : $2\ Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(s)$

a) À 298 K, $\Delta H^o_{réaction} = 2 \times \Delta H^o_{formation}(Fe_{(s)}) + 1 \times \Delta H^o_{formation}(Al_2O_{3(s)}) - 1 \times \Delta H^o_{formation}(Fe_2O_{3(s)}) - 2 \times \Delta H^o_{formation}(Al_{(s)})$

$= 2\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1} + 1\ mol \times (-1\ 675{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}) - 1\ mol \times (-824{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}) - 2\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1} = -851{,}5\ kJ$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

b) Calculons le nombre de moles de chrome solide à faire fondre :

$$n_{Cr} = \frac{m_{Cr}}{M_{Cr}} = \frac{100{,}0 \text{ g}}{52{,}00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}923 \text{ mol}$$

...ainsi que la chaleur nécessaire pour ce changement d'état :

$$q_{Cr} = n \cdot \Delta H^{\circ}_{fusion} = 1{,}923 \text{ mol} \times 14{,}6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 28{,}08 \text{ kJ}$$

Sachant que la réaction exothermique impliquant l'aluminium libère 851,5 kJ par deux moles d'aluminium :

851,5 kJ → 2 mol d'Al(*s*)

il faudra : 28,08 kJ → 0,0659 mol d'Al(*s*)

→ $m_{Al} = n_{Al} \cdot M_{Al} = 0{,}0659 \text{ mol} \times 26{,}98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1{,}78 \text{ g}$

15. Dans l'énoncé, on donne pour l'acide succinique solide ($C_4H_6O_4$) :

$\Delta H^{\circ}_{formation} = -918{,}0$ kJ et $\Delta G^{\circ}_{formation} = -744{,}0$ kJ

Pour calculer l'entropie molaire de formation de l'acide succinique solide, utilisons la relation :

$$\Delta G^{\circ}_{réaction} = \Delta H^{\circ}_{réaction} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{réaction}$$

$$-744{,}0 \text{ kJ} = -918{,}0 \text{ kJ} - 298{,}15 \text{ K} \times \Delta S^{\circ}_{réaction}$$

$$\Delta S^{\circ}_{réaction} = -0{,}5836 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = -583{,}6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

16. **a)** Soit la réaction d'oxydation totale de l'acide pyruvique :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}COOH(l) + 5/2\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

$$\Delta G^{\circ}_{réaction} = 2 \times \Delta G^{\circ}_{formation}(H_2O_{(l)}) + 3 \times \Delta G^{\circ}_{formation}(CO_{2(g)}) - 5/2 \times \Delta G^{\circ}_{formation}(O_{2(g)}) - 1 \times \Delta G^{\circ}_{formation(l)}(\text{acide})$$

$$= 2 \text{ mol} \times (-237{,}13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 3 \text{ mol} \times (-394{,}36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 5/2 \text{ mol} \times 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \times (-485{,}5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1\,171{,}84 \text{ kJ}$$

b) Comme 43 % seulement de la variation d'enthalpie libre libérée par l'oxydation d'une mole d'acide pyruvique peuvent être utilisés pour la formation d'ATP :

$$\Delta G^{\circ}_{acide} = 0{,}43 \times 1\,171{,}84 \text{ kJ} = 503{,}89 \text{ kJ}$$

Le nombre de moles d'ATP ainsi formées :

$$ADP + HPO_4^{2-} \rightarrow ATP + H_2O \qquad \Delta G^{\circ}_{réaction}(ATP) = +29{,}3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

sera de :

$$n_{ATP} = \frac{\Delta G^{\circ}_{acide}}{\Delta G^{\circ}_{réaction}(ATP)} = \frac{503{,}89 \text{ kJ}}{29{,}3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 17{,}2 \text{ mol}$$

17. Un processus spontané doit être accompagné d'une augmentation d'entropie seulement **lorsqu'il se produit dans un système isolé**. Lorsque l'eau gèle, elle libère de la chaleur dans l'environnement :

$$H_2O(s) \underset{\text{Exothermique}}{\overset{\text{Endothermique}}{\rightleftharpoons}} H_2O(l)$$

L'entropie de l'eau décroît mais l'entropie de l'environnement s'accroît à cause de la chaleur dissipée par le changement d'état. Par conséquent, grâce à cette augmentation

Copyright © 2015 Dunod.

de l'entropie de l'environnement qui est plus grande que la décroissance de l'entropie de l'eau, l'entropie de l'univers (système + environnement) augmente.

18. Si un processus est à la fois endothermique ($\Delta H > 0$) et non spontané ($\Delta G > 0$), alors : ΔS sera soit < 0, soit > 0 à basse température.

$$\underbrace{\Delta G}_{>0} = \underbrace{\Delta H}_{>0} - \underbrace{T \cdot \Delta S}_{>0}$$

19. Pour déterminer si une réaction est spontanée, il faut calculer le ΔG de la réaction. Sous 1 atm, la réaction se déroule dans les conditions standard et donc $\Delta G_{\text{réaction}} = \Delta G^\circ_{\text{réaction}}$.

$$\Delta G^\circ_{298} = 1 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(H_2O_{(l)}) + 1 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}[CO(NH_2)_{2(s)}] - 2 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(NH_{3(g)}) - 1 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(CO_{2(g)})$$

$$= 1 \text{ mol} \times (-237{,}13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \times (-197{,}33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2 \text{ mol} \times (-16{,}45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 1 \text{ mol} \times (-394{,}36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -7{,}2 \text{ kJ}$$

Comme $\Delta G_{\text{réaction}}$ ($= \Delta G^\circ_{\text{réaction}}$) est négatif, cette production sera spontanée sous 1 atm et à 25 °C.

20. Soit l'équilibre :

$$Co(H_2O)_6^{2+}(aq) + 4\ Cl^-(aq) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(aq) + 6\ H_2O(l)$$

A(rose) B(bleu)

Conseil méthodologique

Voir conseil méthodologique de la question 22 des QCM.

a) Lorsque la température diminue, la solution devient rose. Par conséquent, lorsque la température augmente, la solution deviendra bleue. La réaction directe est donc endothermique.

b) – Si on augmente la température, le sens endothermique de l'équilibre sera favorisé. Par conséquent, l'équilibre se déplace dans le sens direct.

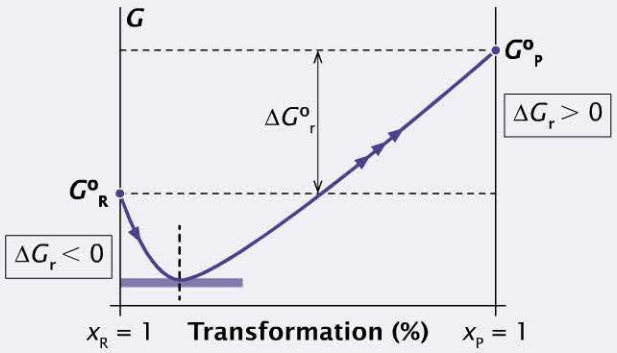
– Si on diminue la pression, le sens de l'équilibre qui s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles de gaz sera favorisé. L'équilibre considéré ici ne contient aucun réactif ni produit en phase gazeuse. Cette modification n'aura donc aucun effet sur l'équilibre.

– Si on élimine du $Cl^-(aq)$, le système s'oppose à la perturbation imposée et réagit de manière à atteindre un nouvel état d'équilibre. Par conséquent, l'équilibre se déplace dans le sens inverse, de manière à régénérer des $Cl^-(aq)$.

c) Comme la réaction est non spontanée à température ambiante : $\Delta G^\circ > 0$

Par conséquent : $G^\circ_{\text{produits}} - G^\circ_{\text{réactifs}} > 0 \rightarrow G^\circ_{\text{produits}} > G^\circ_{\text{réactifs}}$

Courbe $G = f$ (% de conversion) :



Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

21. Soit la réaction : $2\ NOBr(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Br_2(g)$

Réalisons un tableau :

	2 NOBr(*g*)	**2 NO(*g*)**	**$Br_2(g)$**
$p_{initiale}$ (atm)	1,00	-	-
Changement de pression	$-\frac{34}{100} \cdot 1{,}00$ $= -0{,}34\ (= -2x)$	$+2x$ $= +0{,}34$	$+x$ $= +0{,}17$
$p_{équilibre}$ (atm)	$1{,}00 - 0{,}34$ $= 0{,}66$	0,34	0,17

Calculons K_P :

$$K_P = \frac{p_{Br_2} \cdot (p_{NO})^2}{(p_{NOBr})^2} = \frac{0{,}17 \times (0{,}34)^2}{(0{,}66)^2} = 0{,}045$$

22. Soit l'équilibre : $Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$

a) Grâce à la Table 5 des Tables de constantes, calculons $\Delta G°_{réaction}$ à 25 °C :

$$\begin{aligned}\Delta G°_{réaction} &= 1 \times \Delta G°_{formation}(Fe^{3+}_{(aq)}) + 1 \times \Delta G°_{formation}(Ag_{(s)}) - 1 \times \Delta G°_{formation}(Fe^{2+}_{(aq)}) \\ &\quad - 1 \times \Delta G°_{formation}(Ag^+_{(aq)}) \\ &= 1\ mol \times (-4{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}) + 1\ mol \times 0\ kJ \cdot mol^{-1} - 1\ mol \times (-78{,}90\ kJ \cdot mol^{-1}) \\ &\quad - 1\ mol \times 77{,}11\ kJ \cdot mol^{-1} \\ &= -2{,}91\ kJ\end{aligned}$$

Calculons la constante d'équilibre :

$$K_{éq} = \exp\left(\frac{-\Delta G°_{réaction}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{2{,}91 \cdot 10^3\ J}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298{,}15\ K}\right) = 3{,}23$$

b) Réalisons un tableau :

	$Ag^+(aq)$	**$Fe^{2+}(aq)$**	**$Ag(s)$**	**$Fe^{3+}(aq)$**
$C_{initiale}$ (mol · L^{-1})	0,1	0,1	-	0,1

Comme on ajoute de l'argent solide, l'équilibre est déplacé.

Pour prédire le sens de déplacement de l'équilibre, il suffit de comparer le quotient réactionnel (Q) à la constante d'équilibre :

$$Q = \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Ag^+} \cdot C_{Fe^{2+}}} = \frac{0{,}10}{0{,}10 \times 0{,}10} = 10$$ Ag(s) n'intervient pas dans le quotient

Comme $Q > K_{éq}$ ($10 > 3{,}23$), la réaction se déplace vers la gauche, dans le sens inverse de la réaction :

	$Ag^+(aq)$	**$Fe^{2+}(aq)$**	**$Ag(s)$**	**$Fe^{3+}(aq)$**
Changement de concentration	$+x$	$+x$	solide	$-x$
$C_{équilibre}$ (mol · L^{-1})	$0{,}1 + x$	$0{,}1 + x$	solide	$0{,}1 - x$

Trouvons x grâce à la valeur de la constante d'équilibre :

$$K_{éq} = 3{,}23 = \frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Ag^+\right] \cdot \left[Fe^{2+}\right]} = \frac{(0{,}1 - x)}{(0{,}1 + x) \cdot (0{,}1 + x)}$$

$$0{,}1 - x = 3{,}23 \cdot (0{,}01 + 0{,}2\,x + x^2)$$

$$-3{,}23\,x^2 - 1{,}646\,x + 0{,}0677 = 0 \quad \rightarrow \quad x_1 = 0{,}038 \quad et \quad x_2 = -0{,}548 \text{ (à rejeter car } < 0)$$

Copyright © 2015 Dunod.

Les concentrations molaires des trois ions une fois l'équilibre atteint seront donc :

	$Ag^+(aq)$	$Fe^{2+}(aq)$	$Ag(s)$	$Fe^{3+}(aq)$
$C_{\text{équilibre}}$ (mol · L^{-1})	0,1 + 0,038 = 0,138	0,1 + 0,038 = 0,138	solide	0,1 – 0,038 = 0,062

23. Soit la réaction : $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

La constante d'équilibre K_P peut se calculer avec les nombres de moles des réactifs et des produits :

$$K_P = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{\frac{n_{CO_2} \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{n_{CO} \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_{H_2O} \cdot R \cdot T}{V}}$$

Simplifions les termes (RT / V) du numérateur et du dénominateur :

$$K_P = \frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}}$$

Réalisons un tableau :

	$CO(g)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2(g)$
n_{initiale} (mol)	2	2	–	–
$n_{\text{équilibre}}$ (mol)	2 – x	2 – x	x	x

Le rendement est le rapport entre le nombre de moles de H_2 formées à l'équilibre et le nombre de moles qui se formeraient si la réaction était totale. Si la réaction était totale :

$$n_{H_2} = n_{CO} = n_{H_2O}^{initial} = 2 \text{ mol}$$

Pour calculer le nombre de moles de H_2 formées à l'équilibre, trouvons le x dans le tableau ci-dessus :

$$K_P = 0{,}65 = \frac{x \cdot x}{(2-x) \cdot (2-x)}$$

$$\pm \sqrt{0{,}65} = \frac{x}{2-x} \rightarrow x_1 = 0{,}893 \quad et \quad x_2 = -8{,}32 \text{ (à rejeter car } < 0)$$

$$\rightarrow n_{H_2} = 0{,}893 \text{ mol}$$

Le rendement est par conséquent :

$$\text{rendement en dihydrogène gazeux} = \frac{0{,}893 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} \times 100\ \% = 44{,}65\ \%$$

24. Soit la réaction : $Cl_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ BrCl(g)$

a) Réalisons un tableau :

	$Cl_2(g)$	$Br_2(g)$	2 $BrCl(g)$
n (mol)	1,00	1,00	–
C (mol · L^{-1}) = $\frac{n \text{ (mol)}}{V \text{ (L)}}$	$\frac{1{,}00 \text{ mol}}{2{,}5 \text{ L}}$ = 0,40 mol · L^{-1}	$\frac{1{,}00 \text{ mol}}{2{,}5 \text{ L}}$ = 0,40 mol · L^{-1}	–
Changement de concentration	– x	– x	+ 2x
$C_{\text{équilibre}}$ (mol · L^{-1})	0,40 – x	0,40 – x	2x

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Grâce à la valeur de la constante d'équilibre (K_C), trouvons x :

$$K_C = 4{,}7 \cdot 10^{-2} = \frac{[BrCl]^2}{[Cl_2] \cdot [Br_2]} = \frac{(2x)^2}{(0{,}40 - x) \cdot (0{,}40 - x)}$$

$$4{,}7 \cdot 10^{-2} = \frac{(2x)^2}{(0{,}40 - x)^2} \quad \rightarrow \quad \pm \sqrt{4{,}7 \cdot 10^{-2}} = \frac{2x}{0{,}40 - x}$$

$\rightarrow x_1 = 0{,}039$ et $x_2 = -0{,}049$ (à rejeter car < 0)

Les concentrations à l'équilibre seront :

	$Cl_2(g)$	$Br_2(g)$	2 BrCl(g)
$C_{\text{équilibre}}$ (mol · L^{-1})	$0{,}40 - x$ $= 0{,}361$	$0{,}40 - x$ $= 0{,}361$	$2x$ $= 0{,}078$

b) 0,078 mol de BrCl sont produits dans 1,0 L.

Comme le réservoir est de 2,5 L, il y aura 0,195 mol de BrCl.

Convertissons ce nombre de mole en masse :

$$m_{BrCl} = n_{BrCl} \cdot M_{BrCl} = 0{,}195 \text{ mol} \times 115{,}35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 22{,}49 \text{ g}$$

25. Soit la réaction : $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$

a) Réalisons un tableau :

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	2 NO(g)
p_{initiale} (atm)	0	0	10,0
Changement de pression	$+ x$	$+ x$	$- 2x$
$p_{\text{équilibre}}$ (atm)	x	x	$10{,}0 - 2x$

Grâce à la valeur de la constante d'équilibre (K_P), trouvons x :

$$K_P = 0{,}050 = \frac{(p_{NO})^2}{p_{N_2} \cdot p_{O_2}} = \frac{(10{,}0 - 2x)^2}{x \cdot x}$$

$$\pm \sqrt{0{,}050} = \frac{10{,}0 - 2x}{x} \quad \rightarrow \quad x_1 = 4{,}5 \quad \text{et} \quad x_2 = 5{,}63 \text{ (à rejeter car } 10 - 2 \times 5{,}63 < 0)$$

Les pressions à l'équilibre sont :

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	2 NO(g)
$p_{\text{équilibre}}$ (atm)	4,5	4,5	1,0

b) Réalisons un tableau :

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	2 NO(g)
p_{initiale} (atm)	5,0	5,0	10,0

Pour prédire le sens de déplacement de l'équilibre, il suffit de comparer le quotient réactionnel (Q) à la constante d'équilibre :

$$Q = \frac{(p_{NO})^2}{p_{N_2} \cdot p_{O_2}} = \frac{(10{,}0)^2}{5{,}0 \times 5{,}0} = 4$$

Comme $Q > K_{éq}$ ($4 > 0{,}050$), la réaction se déplace vers la gauche, dans le sens inverse de la réaction :

Copyright © 2015 Dunod.

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	2 NO(g)
Changement de pression	$+ x$	$+ x$	$- 2x$
$p_{\text{équilibre}}$ **(atm)**	$5{,}0 + x$	$5{,}0 + x$	$10{,}0 - 2x$

Grâce à la valeur de la constante d'équilibre (K_P), trouvons x :

$$K_P = 0{,}050 = \frac{(p_{NO})^2}{p_{N_2} \cdot p_{O_2}} = \frac{(10{,}0 - 2x)^2}{(5{,}0 + x) \cdot (5{,}0 + x)}$$

$$\pm \sqrt{0{,}050} = \frac{10{,}0 - 2x}{5{,}0 + x} \quad \rightarrow \quad x_1 = 4{,}0 \quad \text{et} \quad x_2 = 6{,}26 \text{ (à rejeter car } 10 - 2 \times 6{,}26 < 0)$$

Les pressions à l'équilibre sont :

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	2 NO(g)
$p_{\text{équilibre}}$ **(atm)**	9,0	9,0	2,0

26. Soit la réaction : $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + ½\ O_2(g)$

Pour déterminer à 1 000 K, le $\Delta G°_{\text{réaction}}$, nous devons utiliser la constante d'équilibre à cette température :

$$K_{\text{éq}} = \exp\left(\frac{-\Delta G°_{\text{réaction}}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G°_{\text{réaction}}}{8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\,000\ \text{K}}\right) = 5{,}13 \cdot 10^{-1}$$

$\rightarrow \Delta G°_{\text{réaction}} = 5{,}55$ kJ

Deux constantes d'équilibres d'une même réaction à deux températures différentes sont liées par le $\Delta H°_{\text{réaction}}$:

$$\ln \frac{K_{\text{éq2}}}{K_{\text{éq1}}} = \frac{-\Delta H°_{\text{réaction}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{5{,}13 \cdot 10^{-1}}{1{,}57 \cdot 10^{-1}} = \frac{-\Delta H°_{\text{réaction}}}{8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{1\,000\ \text{K}} - \frac{1}{900\ \text{K}}\right)$$

$\rightarrow \Delta H°_{\text{réaction}} = 88{,}60$ kJ

27. Soit la réaction : $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$ $\quad \Delta G°_{\text{réaction}} = -\ 8{,}07$ kJ

a) Grâce au $\Delta G°_{\text{réaction}}$ à 298,15 K, la constante d'équilibre peut être calculée :

$$K_{\text{éq}} = \exp\left(\frac{-\Delta G°_{\text{réaction}}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{+\ 8{,}07 \cdot 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}\right) = 25{,}935$$

Résumons les données de l'énoncé dans un tableau :

	$C_2H_4(g)$	$H_2O(g)$	$C_2H_5OH(g)$
$p_{\text{équilibre}}$ **(atm)**	1,0	x	0,2

Grâce à l'expression de la constante en fonction des pressions partielles des différents gaz, déterminons la pression partielle de l'eau à l'équilibre :

$$K_P = \frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{H_2O} \cdot p_{C_2H_4}} = \frac{0{,}2}{1{,}0 \cdot x} = 25{,}935$$

$\rightarrow x = 7{,}7 \cdot 10^{-3}$ atm

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

b) Lorsque $p_{C_2H_5OH} = 2{,}0$ atm et $p_{C_2H_4} = p_{H_2O} = 0{,}25$ atm, le système n'est plus dans les conditions standard. Pour calculer la variation d'enthalpie libre, le quotient réactionnel doit être pris en considération :

$$\Delta G_{\text{réaction}} = \Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} + R \cdot T \cdot \ln Q = \Delta G^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{H_2O} \cdot p_{C_2H_4}}$$

$$\Delta G_{\text{réaction}} = -8{,}07 \text{ kJ} + 8{,}314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \times 298{,}15 \text{ K} \times \ln \frac{2}{0{,}25 \times 0{,}25} = 0{,}521 \text{ kJ}$$

c) Pour les conditions expérimentales exprimées en **b)**, $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}}$ est positif. La réaction est par conséquent non spontanée dans le sens direct et spontanée dans le sens inverse.

d) Grâce à la relation : $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} = \Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{réaction}}$, calculons le ΔH° de cette réaction :

$-8{,}07 \text{ kJ} = \Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} - 298{,}15 \text{ K} \times (-125{,}69 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})$

$\rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} = -45{,}54$ kJ

« *Si la réaction est exothermique, elle sera défavorisée par une augmentation de température.* » : l'équilibre se déplace donc dans le sens inverse, puisque la réaction est exothermique ($\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} < 0$) dans le sens direct.

e) « *Quand on diminue la pression externe* (*ce qui revient à augmenter le volume du système*), *l'équilibre se déplace dans le sens qui produit une augmentation du nombre de moles de gaz.* » : l'équilibre se déplace donc dans le sens inverse.

28. Soit la réaction à 56 °C (ou 329,15 K) : $2\ N_2O_5(g) \rightleftharpoons 4\ NO_2(g) + O_2(g)$

a) N_2O_5 : pentoxyde de diazote

b) Si la réaction était totale : $\frac{1}{2} n_{N_2O_5} = \frac{1}{4} n_{NO_2}$

Pour NO_2, convertissons la pression en atm : $P = 746$ mmHg $= 0{,}982$ atm

$$\frac{1}{2} \frac{m_{N_2O_5}}{M_{N_2O_5}} = \frac{1}{4} \frac{P_{NO_2} \cdot V_{NO_2}}{R \cdot T}$$

$$\frac{1}{2} \times \frac{6{,}4 \text{ g}}{108{,}02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1}{4} \times \frac{0{,}982 \text{ atm} \times V_{NO_2}}{0{,}082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 329{,}15 \text{ K}}$$

$V_{NO_2} = 3{,}08$ L

c) Pour calculer la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction à 56 °C, il faut d'abord calculer $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}}$ à 298 K. Par conséquent, pour calculer ce $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}}$, nous devons passer par les valeurs de $\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}}$ et $\Delta S^{\circ}_{\text{réaction}}$: $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} = \Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{réaction}}$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} = 1 \times \Delta H^{\circ}_{\text{formation}}(O_{2(g)}) + 4 \times \Delta H^{\circ}_{\text{formation}}(NO_{2(g)}) - 2 \times \Delta H^{\circ}_{\text{formation}}(N_2O_{5(g)})$$
$$= 1 \text{ mol} \times 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4 \text{ mol} \times 33{,}18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \text{ mol} \times 11{,}3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 110{,}12 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{réaction}} = 1 \times S^{\circ}(O_{2(g)}) + 4 \times S^{\circ}(NO_{2(g)}) - 2 \times S^{\circ}(N_2O_{5(g)})$$
$$= 1 \text{ mol} \times 205{,}14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 4 \text{ mol} \times 240{,}06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 2 \text{ mol} \times 355{,}7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$= 453{,}98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Nous supposons que les valeurs de $\Delta H^{\circ}_{\text{réaction}}$ et $\Delta S^{\circ}_{\text{réaction}}$ restent constantes dans de petits intervalles de température et sans changement d'état.

$\rightarrow \Delta G^{\circ}_{\text{réaction}} = \Delta H^{\circ}_{\text{réaction}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{réaction}} = 110{,}12 \text{ kJ} - (329{,}15 \text{ K} \times 453{,}98 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}) = -39{,}31$ kJ

Copyright © 2015 Dunod.

d) Non, une diminution de température va favoriser le sens exothermique ($\Delta H^\circ_{\text{réaction}} < 0$) de la réaction, soit le sens inverse de la réaction.

e) Non, une augmentation de pression va favoriser le sens de la réaction qui s'accompagne d'une diminution du nombre de moles de gaz, soit dans ce cas le sens inverse de la réaction (5 moles de gaz donnent 2 moles de gaz).

f) Condition thermodynamique pour que l'équilibre soit atteint : $\Delta G_{\text{réaction}} = 0$ kJ

29. **a)** $2\ NO(g) + 2\ CO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\ CO_2(g)$

b) La constante d'équilibre de cette réaction peut s'écrire sous forme de K_p car toutes les substances sont en phase gazeuse à 298,15 K :

$$K_p = \frac{p_{N_2} \cdot p^2_{CO_2}}{p^2_{NO} \cdot p^2_{CO}}$$

c) $\Delta G^\circ_{\text{réaction}} = 2 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(CO_{2(g)}) + 1 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(N_{2(g)}) - 2 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(CO_{(g)}) - 2 \times \Delta G^\circ_{\text{formation}}(NO_{(g)})$

$= 2\ \text{mol} \times (-394{,}36\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 1\ \text{mol} \times 0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2\ \text{mol} \times (-137{,}17\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2\ \text{mol} \times 86{,}55\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -687{,}48\ \text{kJ}$

$$K_{\text{éq}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{\text{réaction}}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{+\ 687{,}48 \cdot 10^3\ \text{J}}{8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times\ 298{,}15\ \text{K}}\right) = \exp(277{,}34)$$

Conseil méthodologique

La plupart des machines à calculer ne donne pas de résultats pour cette exponentielle. Afin de convertir e^{277} en puissance de 10, prenons le logarithme en base 10 de K_{298} :

$e^{277{,}34} = 10^x$

$\log\left(e^{277{,}34}\right) = x \quad \rightarrow \quad 277{,}34 \times \log(e) = 120{,}45 = x$

$\rightarrow K_{\text{éq}} = \exp(277{,}34) = 10^{120}$

d) Si tous les gaz sont à la pression de 1 atm, l'équilibre se trouve dans les conditions standard :

$\Delta G_{\text{réaction}} = \Delta G^\circ_{\text{réaction}}$

Comme $\Delta G^\circ_{\text{réaction}}$ est négatif, l'équilibre favorise la réaction directe, donc la formation de produits.

e) Pour déterminer le sens de déplacement de l'équilibre, calculons le quotient réactionnel de cet équilibre :

$$Q = \frac{p_{N_2} \cdot p^2_{CO_2}}{p^2_{NO} \cdot p^2_{CO}} = \frac{(0{,}781) \times (3{,}1 \cdot 10^{-4})^2}{(5{,}7 \cdot 10^{-7})^2 \times (5{,}0 \cdot 10^{-5})^2} = 9{,}24 \cdot 10^{13}$$

Comme Q ($9{,}24 \cdot 10^{13}$) $< K_{\text{éq}}$ (10^{120}), l'équilibre sera déplacé dans le sens direct de la réaction.

f) Si la température augmente, le sens endothermique de la réaction sera favorisé.
Calculons tout d'abord le $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$ de la réaction à 298,15 K :

$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = 2 \times \Delta H^\circ_{\text{formation}}(CO_{2(g)}) + 1 \times \Delta H^\circ_{\text{formation}}(N_{2(g)}) - 2 \times \Delta H^\circ_{\text{formation}}(CO_{(g)}) - 2 \times \Delta H^\circ_{\text{formation}}(NO_{(g)})$

$= 2\ \text{mol} \times (-393{,}51\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 1\ \text{mol} \times 0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2\ \text{mol} \times (-110{,}53\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 2\ \text{mol} \times \text{w}90{,}25\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -746{,}46\ \text{kJ}$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

→ La réaction est donc exothermique dans le sens direct.

À plus haute température, le sens inverse de la réaction sera favorisé.

30. Soit la réaction : $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

a) La constante d'équilibre K_P peut se calculer avec les nombres de moles des réactifs et des produits (explication voir réponse 23) :

$$K_P = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}}$$

Grâce aux nombres de moles à l'équilibre, calculons la constante d'équilibre spécifique de cette réaction, à la température de 500 °C :

$$K_P = \frac{0{,}179 \times 0{,}079}{0{,}021 \times 0{,}121} = 5{,}565$$

b) Réalisons un tableau :

	CO(*g*)	**$H_2O(g)$**	**$CO_2(g)$**	**$H_2(g)$**
$n_{initiale}$ (mol)	0,021	0,121	0,179	0,079
Modification apportée	–	–	–	+ 0,100 mol

Justification n° 1 : Selon le principe de Le Châtelier, le système s'oppose à la perturbation imposée et réagit de manière à atteindre un nouvel état d'équilibre. Par conséquent, si nous rajoutons du dihydrogène, l'équilibre se déplace dans le sens inverse de manière à le consommer.

Justification n° 2 : nous calculons le quotient réactionnel et nous le comparons à K_P :

$$Q = \frac{0{,}179 \times 0{,}179}{0{,}021 \times 0{,}121} = 12{,}61$$

Comme $Q > K_P$, la réaction évoluera dans le sens inverse.

c) Continuons le tableau :

	CO(*g*)	**$H_2O(g)$**	**$CO_2(g)$**	**$H_2(g)$**
$n_{initiale}$ (mol)	0,021	0,121	0,179	0,179
Changement de quantité de matière	$+ x$	$+ x$	$- x$	$- x$
$n_{équilibre}$ (mol)	$0{,}021 + x$	$0{,}121 + x$	$0{,}179 - x$	$0{,}179 - x$

Trouvons x grâce à la valeur de la constante d'équilibre :

$$K_P = 5{,}565 = \frac{(0{,}179 - x) \cdot (0{,}179 - x)}{(0{,}021 + x) \cdot (0{,}121 + x)}$$

$$\frac{0{,}032 - 0{,}358\,x + x^2}{0{,}021 \cdot 0{,}121 + 0{,}142\,x + x^2} = 5{,}565 \quad \rightarrow \quad x_1 = 1{,}47 \cdot 10^{-2} \text{ et } x_2 = -0{,}266 \text{ (à rejeter car } < 0)$$

Les quantités de matière (en mol) des quatre substances une fois l'équilibre rétabli seront :

	CO(*g*)	**$H_2O(g)$**	**$CO_2(g)$**	**$H_2(g)$**
$n_{équilibre}$ (mol)	0,0357	0,1357	0,1643	0,1643

Copyright © 2015 Dunod.

Copyright © 2015 Dunod.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

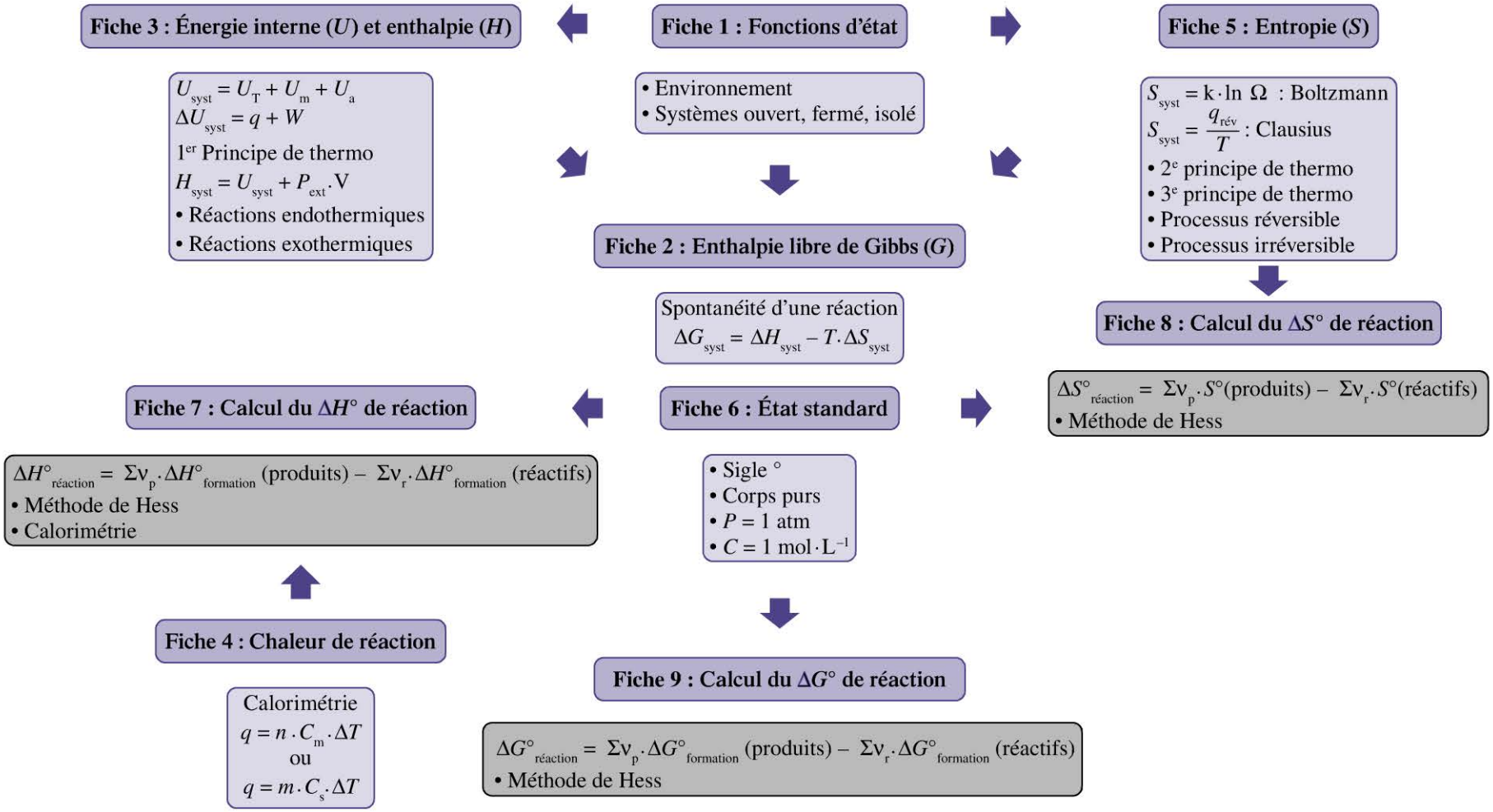
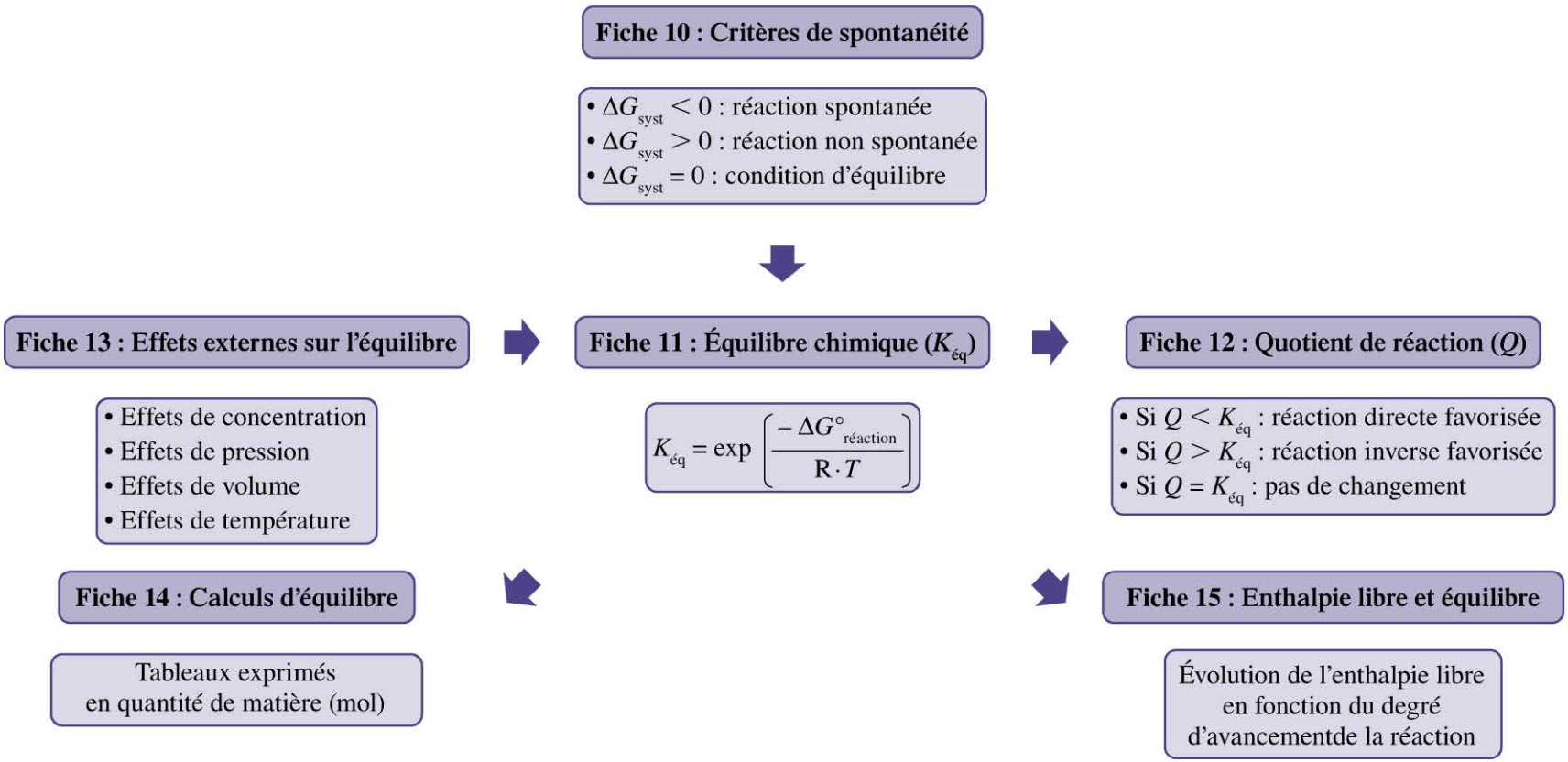


Schéma de synthèse : La thermodynamique

Copyright © 2015 Dunod.

Schéma de synthèse : La thermodynamique



La cinétique chimique

7

MOTS-CLÉS

- Vitesse
- vitesse initiale
- vitesse instantanée
- ordre partiel
- ordre global
- constante cinétique
- équation cinétique
- loi des vitesses
- méthode d'intégration
- méthode des vitesses initiales
- méthode de van't Hoff
- énergie d'activation
- facteur de fréquence
- facteur d'orientation
- équation d'Arrhénius
- catalyseur
- inhibiteur
- mécanisme de réaction
- réaction élémentaire
- réaction complexe
- étape déterminante
- chemin réactionnel

Une réaction chimique thermodynamiquement permise possède deux caractéristiques générales de la plus haute importance : sa position d'équilibre et sa vitesse.

La cinétique chimique étudie la vitesse à laquelle s'effectuent des réactions chimiques et donne une information quant à la complexité du mécanisme de ces réactions. La vitesse d'une réaction indique avec quelle rapidité un réactif est consommé ou à quelle cadence un produit fait son apparition au cours de la réaction en question. La vitesse d'une réaction est une grandeur observable à l'échelle macroscopique lorsque la réaction s'effectue en un temps raisonnable à l'échelle humaine.

Souvent, on cherche à agir sur la vitesse d'une réaction soit pour l'accélérer et diminuer le temps de réaction (cuisson sous pression), soit pour la ralentir en empêchant, par exemple, la dégradation par oxydation (congélation des aliments). Trouver les conditions cinétiques optimales pour une réaction est un défi qui peut en outre avoir une incidence économique appréciable.

La cinétique chimique permet non seulement de contrôler les facteurs qui affectent la vitesse des réactions chimiques mais aussi, plus largement, de contrôler tout ce qui se passe au cours d'une réaction au niveau microscopique. Elle constitue un moyen détourné de collecter des informations sur les mécanismes de réaction, non observables de manière directe.

Copyright © 2015 Dunod.

Définitions de la vitesse

Une réaction chimique est un processus qui se déroule dans le temps de façon très variable. À mesure que les produits de la réaction se forment, ils réagissent pour reformer les réactifs de départ.

$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$ – **réaction directe**

$c\,C + d\,D \rightarrow a\,A + b\,B$ – **réaction inverse**

Par conséquent, la vitesse globale à laquelle la réaction s'effectue est :

Vitesse globale = vitesse réaction directe – vitesse réaction inverse

Lorsque la réaction atteint l'équilibre, la vitesse globale est nulle et la vitesse directe est égale à la vitesse inverse. L'équilibre est dynamique. Lorsque le mélange réactionnel est loin de sa composition d'équilibre, c'est soit la vitesse directe, soit la vitesse inverse qui domine, selon que les réactifs ou les produits sont en excès par rapport à la valeur de leur concentration à l'équilibre. Nous limiterons notre étude aux situations où seule la vitesse de la réaction directe est importante. Tel est le cas juste après l'addition des réactifs, lorsque le mélange est loin de l'équilibre.

Considérons la réaction de décomposition du dioxyde d'azote :

$$2\,NO_2(g) \rightarrow 2\,NO(g) + O_2(g)$$

La **vitesse** d'un processus chimique est définie par le rapport entre la variation de la concentration d'une espèce choisie (réactif ou produit) et la durée pendant laquelle cette variation a lieu.

Ainsi, pour la réaction ci-dessus, à température constante, on définira la vitesse de réaction de la façon suivante :

$$v = -\frac{1}{2}\,\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = +\,\frac{1}{2}\,\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = +\,\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

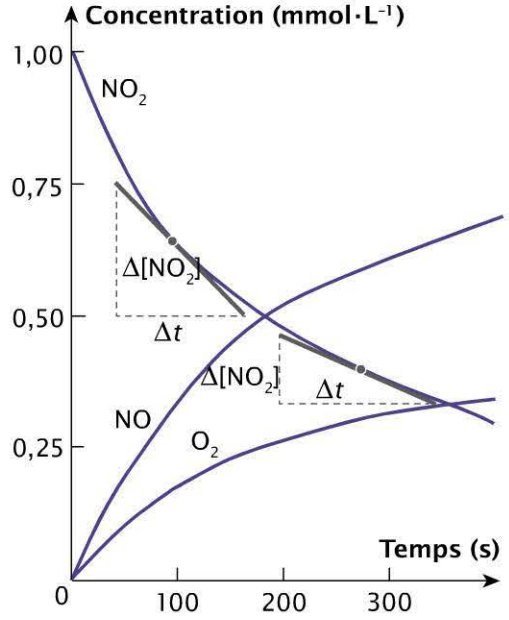
– Le signe « moins » indique que les réactifs disparaissent au cours de la réaction.

– Le signe « plus » indique l'apparition des produits.

– Les facteurs fractionnaires sont introduits pour ramener toutes les expressions à des quantités de matière équivalentes (1 mol), de sorte qu'on puisse suivre indifféremment la vitesse en observant soit la disparition du réactif, soit l'apparition d'un des produits ; le choix étant généralement guidé par la simplicité expérimentale.

– La vitesse s'exprime en $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

Copyright © 2015 Dunod.



Dans cette réaction, on voit que la vitesse de consommation du NO_2 est égale, en valeur absolue, à la vitesse d'apparition de NO et est encore égale, en valeur absolue, à deux fois la vitesse de production de O_2.

Sur le graphique ci-dessus, si on suit la vitesse de disparition du NO_2 en fonction du temps, la **vitesse instantanée de la réaction** est obtenue en prenant la pente de la tangente au temps considéré. En conséquence, on voit que la vitesse instantanée d'une réaction décroît au cours du temps, au fur et à mesure que la concentration des réactifs diminue (ou que la concentration des produits augmente) et dépend des coefficients stœchiométriques de la réaction.

D'une manière générale, pour une réaction dont le bilan stœchiométrique est le suivant :

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

la **vitesse moyenne** peut se mesurer de la façon suivante :

$$v_{moy} = -\frac{1}{a}\,\frac{[A]_{t_2} - [A]_{t_1}}{t_2 - t_1} = -\frac{1}{a}\,\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

La vitesse moyenne ainsi définie dépend de l'intervalle de temps choisi. On peut cependant éliminer le choix arbitraire de l'intervalle de temps en sélectionnant celui-ci de plus en plus petit. Dans ces conditions, la vitesse instantanée v_{inst} à un instant t est égale à la valeur de ce rapport lorsque $(t_2 - t_1)$ tend vers zéro, c'est-à-dire à la dérivée de la quantité [A] par rapport au temps.

Les expressions équivalentes possibles de la vitesse sont alors :

$$v_{inst} = -\frac{1}{a}\,\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\,\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}\,\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d}\,\frac{d[D]}{dt}$$

Cette définition n'est cependant valable que si on respecte plusieurs conditions expérimentales :

– le mécanisme de réaction doit être simple (sans intermédiaires) ;
– le milieu doit être homogène ;
– le volume doit être constant.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Si ces conditions ne sont pas respectées, la concentration d'un constituant ne peut être définie et en conséquence, la vitesse ne peut être suivie en mesurant l'apparition des produits ou la disparition des réactifs.

D'autre part, la valeur de la vitesse définie par la relation ci-dessus dépend de la valeur donnée aux coefficients stœchiométriques, c'est-à-dire de l'écriture de la réaction chimique.

Fiche 2

Les lois cinétiques

La définition quantitative de la vitesse est associée à une équation stœchiométrique qu'il faut expliciter.

L'expression mathématique, qui montre comment la vitesse de réaction dépend de la concentration, porte le nom de loi ou équation cinétique. La **loi cinétique** ou **loi des vitesses** ou **équation cinétique** d'une réaction chimique quelconque :

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

est souvent représentée par une équation de la forme :

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

La concentration des produits n'apparaît pas dans la loi des vitesses car la réaction est étudiée loin de l'équilibre, dans des conditions où la réaction inverse ne contribue pas significativement à la réaction globale.

v est la vitesse de la réaction définie par les relations ci-dessous :

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \ldots$$

k est une constante, appelée **constante cinétique** ou constante de vitesse. Elle est associée à la vitesse qu'aurait la réaction si les concentrations en réactifs étaient unitaires (égales à 1,0 mol · L^{-1}).

[A] et [B] sont les concentrations en réactifs.

α, β sont les **ordres partiels** de la réaction par rapport à chacun des réactifs.

« $\alpha + \beta$ » est appelé **ordre global** de la réaction.

Les ordres partiels sont des nombres qui peuvent être entiers ou fractionnaires. Ils peuvent aussi être nuls. Dans ce cas, un ordre égal à 0 signifie que la concentration du constituant considéré n'intervient pas dans l'expression de la vitesse de réaction. Les ordres ne sont pas prévisibles et leur valeur ne peut être déterminée que de manière ***expérimentale***. Les ordres ne correspondent pas forcément aux coefficients stœchiométriques. Ainsi, par exemple, pour la réaction en milieu aqueux :

$$S_2O_8^{2-} + 3\,I^- \rightarrow 2\,SO_4^{2-} + I_3^-$$

$v = k \cdot [S_2O_8^{2-}] \cdot [I^-]$ – ordre ≠ coefficients stœchiométriques

Copyright © 2015 Dunod.

alors que pour la réaction en phase gazeuse :

$$2\ NO + Cl_2 \rightarrow 2\ NOCl$$

$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [Cl_2]$ – ordre = coefficients stœchiométriques

Fiche 3

La détermination expérimentale de l'équation de vitesse

Déterminer l'équation de la vitesse revient à déterminer les ordres partiels par rapport aux réactifs ou à déterminer l'ordre global ainsi que la constante cinétique k.

L'ordre global d'une réaction chimique ne peut être déterminé qu'**expérimentalement** et il ne peut **en aucun cas** être déduit directement de l'équation stœchiométrique.

En général, pour une réaction :

$$a\ A \rightarrow b\ B + c\ C$$

l'équation cinétique se représente par la relation :

$$v = k \cdot [A]^{\alpha}$$

Pour déterminer les paramètres k et α de cette équation, plusieurs méthodes expérimentales peuvent être utilisées :

– la méthode par intégration ;
– la méthode des vitesses initiales ;
– la méthode de van't Hoff.

Le choix de la méthode est laissé à l'appréciation de l'expérimentateur.

Exemple : pour une réaction simple de décomposition :

$$2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$

$$v = k \cdot [N_2O_5]^{\alpha}$$

v et k seront déterminés par une des trois méthodes.

Ces dernières peuvent également s'appliquer à des réactions plus complexes comme :

$$2\ NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2\ NO_2F(g)$$

dont l'équation de vitesse s'exprime de la manière suivante : $v = k \cdot [NO_2]^{\alpha} \cdot [F_2]^{\beta}$

Pour trouver α, β et k, il est cependant impératif de mettre l'équation sous une forme plus simple n'impliquant qu'un seul réactif à la fois, ce qui impose de travailler dans des conditions expérimentales qui permettent d'« ignorer » certains des réactifs. Cette méthode porte le nom de **méthode d'isolement**.

Elle consiste à réaliser la réaction en plaçant un ou plusieurs des réactifs en excès, de manière à ce que leur concentration soit constante au cours du temps et qu'on puisse les inclure dans une nouvelle constante k'.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Dans le cas ci-dessus :

– Si on travaille avec un large excès de NO_2, on peut considérer que sa concentration varie peu au cours du temps et peut, dès lors, être considérée « en première approximation » comme constante.

L'équation cinétique se réduit alors à : $v = k' \cdot [F_2]^{\beta}$ avec $k' = k \cdot [NO_2]^{\alpha}$

k' est la constante de vitesse apparente et β l'ordre apparent.

– Si on travaille avec un large excès de F_2, on peut négliger la variation de sa concentration au cours du temps et la concentration de F_2 reste « en première approximation » constante.

L'équation cinétique se réduit alors à : $v = k'' \cdot [NO_2]^{\alpha}$ avec $k'' = k \cdot [F_2]^{\beta}$

k'' est la constante de vitesse apparente et α l'ordre apparent.

Fiche 4

La méthode par intégration

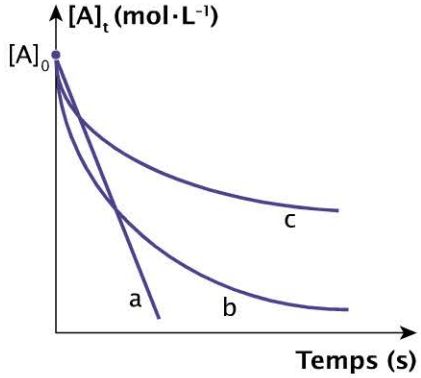
La **méthode par intégration** peut être utilisée pour déterminer l'ordre α et la constante cinétique k d'une réaction où un seul un réactif est impliqué :

$$a\ A \rightarrow \text{produits}$$

l'équation cinétique aura alors la forme :

$$v = k \cdot [A]^{\alpha}$$

A cet effet, on suit expérimentalement la concentration du réactif [A] au cours du temps. Le profil de décroissance du réactif peut avoir une des allures suivantes :



Ces profils de décroissance correspondent aux ordres les plus simples et les plus fréquemment rencontrés, à savoir :

– courbe a = ordre 0 ;

– courbe b = ordre 1 ;

– courbe c = ordre 2.

Ces valeurs d'ordre sont confirmées par intégration de l'équation cinétique :

$$v = k \cdot [A]^{\alpha}$$

en posant différentes hypothèses sur l'ordre présumé de la réaction, qui permettent de linéariser les résultats.

Copyright © 2015 Dunod.

Si l'ordre α vaut 0

Pour l'équation cinétique : $v = k \cdot [A]^{\alpha}$ avec $\alpha = 0$

On peut écrire, en utilisant les deux définitions de la vitesse :

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^{\alpha} = k \cdot [A]^{0} = k \text{ ou encore } -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{[A]^{0}} = k \cdot dt$$

En désignant par $[A]_0$, la valeur de la concentration de l'espèce A à l'instant $t = 0$ et par $[A]_t$, la valeur de la concentration de l'espèce A à l'instant t, l'intégration de cette équation conduit à l'expression :

$$-\frac{1}{a}\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = k \cdot \int_{0}^{t} dt$$

Le résultat de l'intégration montre que la concentration du réactif A, qui reste dans le milieu au temps t, est donnée par l'expression :

$$[A]_t = [A]_0 - a \cdot k \cdot t$$

Le résultat de l'intégration conduit à une relation linéaire, vérifiée en portant $[A]_t = f(t)$ et dont le coefficient angulaire vaut $-a \cdot k$ (voir graphique **A**).

k est exprimé en $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ et le **temps de demi-vie** ($t_{1/2}$), c'est-à-dire le temps que met la substance à décroître de moitié est égal à :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\ a \cdot k}$$

Si l'ordre α vaut 1

Pour l'équation cinétique : $v = k \cdot [A]^{\alpha}$ avec $\alpha = 1$

En utilisant les définitions de la vitesse :

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^{\alpha} = k \cdot [A]^{1} \text{ ou encore } -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{[A]^{1}} = k \cdot dt$$

En désignant par $[A]_0$, la valeur initiale de la concentration de l'espèce A à l'instant $t = 0$, et par $[A]_t$, la valeur de la concentration de l'espèce A à l'instant t, l'intégration de cette équation conduit à l'expression :

$$-\frac{1}{a}\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \cdot \int_{0}^{t} dt$$

Le résultat de l'intégration montre que la concentration du réactif A, présent dans le milieu au temps t, est donnée par l'expression :

$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - a \cdot k \cdot t$$

Le résultat de l'intégration conduit à une relation linéaire, vérifiée en portant $\ln [A]_t = f(t)$ et dont le coefficient angulaire vaut $-a \cdot k$ (voir graphique **C**).

k est exprimé en s^{-1} et le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) est égal à :

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{a \cdot k}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Si l'ordre α vaut 2

Pour l'équation cinétique : $v = k \cdot [A]^{\alpha}$ avec $\alpha = 2$

En utilisant la définition de la vitesse :

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^{\alpha} = k \cdot [A]^2 \text{ ou encore } -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt$$

En désignant par $[A]_0$, la valeur initiale de la concentration de l'espèce A à l'instant $t = 0$, et par $[A]_t$, la valeur de la concentration de l'espèce A à l'instant t, l'intégration de cette équation conduit à l'expression :

$$-\frac{1}{a}\int_{[A]_0}^{[A]_t}\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot \int_0^t dt$$

Le résultat de l'intégration montre que la concentration du réactif A qui reste dans le milieu au temps t est donnée par l'expression :

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a \cdot k \cdot t$$

Le résultat de l'intégration conduit à une relation linéaire, vérifiée en portant $\frac{1}{[A]_t} = f(t)$ et dont le coefficient angulaire vaut $+ a \cdot k$ (voir graphique **E**).

k est exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ et le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) est égal à :

$$t_{1/2} = \frac{1}{a \cdot k \cdot [A]_0}$$

Ces méthodes par intégration s'appliquent également à une équation cinétique de la forme :

$v = [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$ qu'on peut réduire à l'expression $v = k' \cdot [A]^{\alpha}$ avec $k' = k \cdot [B]^{\beta}$

en maintenant la concentration en espèce B constante au cours de la réaction, c'est-à-dire en plaçant une quantité de B en très large excès dans le milieu réactionnel.

ou

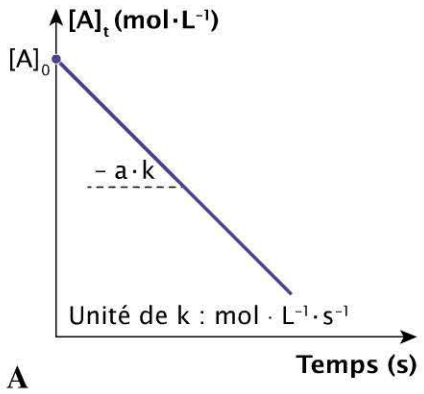
$v = [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$ qu'on peut réduire à l'expression $v = k'' \cdot [B]^{\beta}$ avec $k'' = k \cdot [A]^{\alpha}$

en maintenant la concentration en espèce A constante au cours de la réaction, c'est-à-dire en plaçant une quantité de A en très large excès dans le milieu réactionnel.

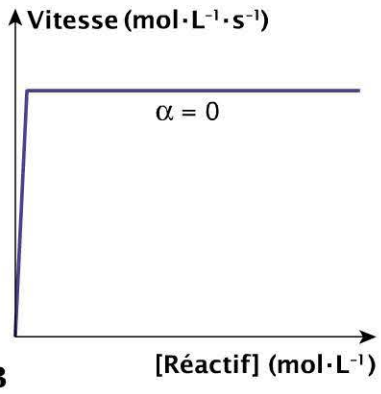
Copyright © 2015 Dunod.

En résumé :

Ordre 0

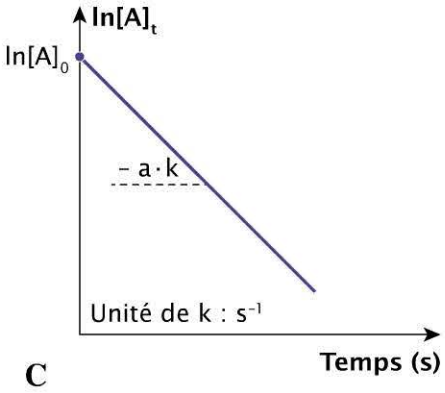


A

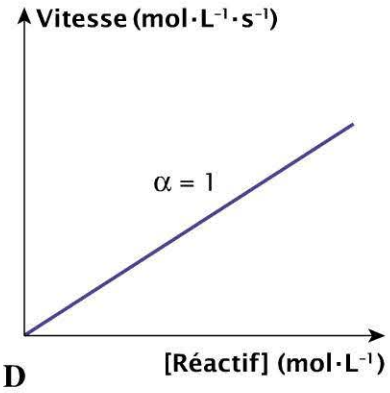


B

Ordre 1

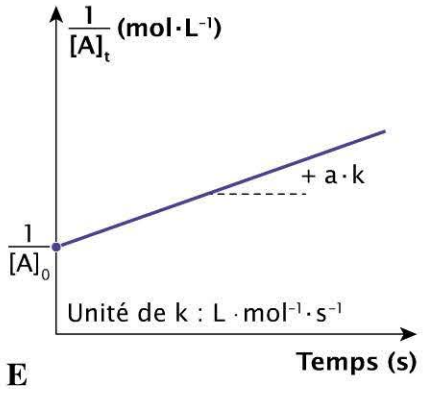


C

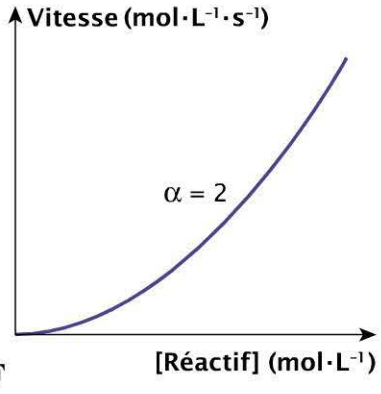


D

Ordre 2



E



F

Fiche 5

La méthode des vitesses initiales

Pour établir l'équation cinétique : $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$

La **méthode des vitesses initiales** consiste à élaborer plusieurs expériences au cours desquelles la concentration initiale d'un des réactifs est maintenue constante. Si, par

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

exemple, [B] est constante, on suit, dans ces conditions, la disparition du réactif A au cours du temps.

La procédure est simple : pour chaque concentration initiale de A choisie, on mesure la vitesse initiale de la réaction. Celle-ci est donnée par la pente de la tangente à la courbe $[A] = f(t)$ à l'instant $t = 0$, c'est-à-dire à l'instant initial. On fixe également la concentration de B en excès.

Si on choisit, par exemple, les conditions expérimentales suivantes :

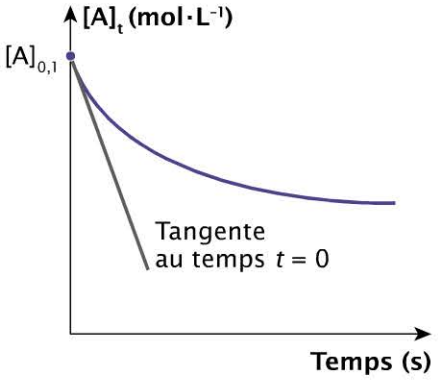
Exp. 1 : La concentration de B est constante et égale à $[B]_1$. On choisit une concentration initiale $[A] = [A]_{0,1}$ et on mesure la décroissance de [A] au cours du temps.

Exp. 2 : La concentration de B est constante et égale à $[B]_2$. On choisit une seconde concentration initiale $[A] = [A]_{0,2}$ et on mesure la décroissance de [A] au cours du temps.

Exp. 3 : La concentration de B est constante et égale à $[B]_3$. On choisit une troisième concentration initiale $[A] = [A]_{0,3}$ et on suit la décroissance de [A] au cours du temps.

Généralement, trois à quatre expériences suffisent et $[B]_1$ est souvent égal soit à $[B]_2$, soit à $[B]_3$.

La vitesse initiale (v_{init}) de l'expérience 1 est obtenue de la façon suivante :



$$v_{\text{init } 1} = -\frac{1}{a}\frac{d[A]_{0,1}}{dt}$$

= coefficient angulaire de la tangente à $t = 0$

On procède de façon identique pour déterminer les vitesses initiales dans les expériences 2 ($v_{\text{init } 2}$) et 3 ($v_{\text{init } 3}$). Pour faciliter l'interprétation des résultats, ceux-ci sont placés en tableau.

Expériences	[A]	[B]	v_{init}
1	$[A]_{0,1}$	$[B]_1$	$v_{\text{init } 1}$
2	$[A]_{0,2}$	$[B]_2$	$v_{\text{init } 2}$
3	$[A]_{0,3}$	$[B]_3$	$v_{\text{init } 3}$

Ensuite, la comparaison de l'évolution des vitesses initiales en fonction des concentrations de A va permettre de déduire l'ordre α par rapport à A, l'ordre β par rapport à B et la constante k.

Copyright © 2015 Dunod.

Exemple

Nous allons appliquer cette théorie à un exemple concret. Considérons la réaction :

$$2\ NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2\ NO_2F(g)$$

dont l'équation de vitesse s'exprimera de la façon suivante : $v = k \cdot [NO_2]^{\alpha} \cdot [F_2]^{\beta}$
Pour cette réaction, le tableau expérimental suivant est obtenu :

Exp	$[NO_2]$ (mol · L^{-1})	$[F_2]$ (mol · L^{-1})	v_{init} (mol · L^{-1} · s^{-1})
1	1,00	1,00	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$
2	2,00	1,00	$2{,}00 \cdot 10^{-4}$
3	1,00	2,00	$2{,}00 \cdot 10^{-4}$
4	2,00	2,00	$4{,}00 \cdot 10^{-4}$

En comparant les expériences 1 et 2, nous voyons que la vitesse initiale double lorsqu'on double la concentration en NO_2, en maintenant la concentration de F_2 constante.

$$v = k' \cdot [NO_2]^{\alpha} \text{ avec } k' = k \cdot [F_2]^{\beta}$$

En remplaçant les concentrations et les vitesses initiales par les valeurs du tableau :

$$v_{init\ 1} = 1{,}00 \cdot 10^{-4} = k' \cdot [1]^{\alpha}$$
$$v_{init\ 2} = 2{,}00 \cdot 10^{-4} = k' \cdot [2]^{\alpha}$$

et en faisant le rapport entre les deux :

$$\frac{v_{init\ 1}}{v_{init\ 2}} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-4}}{2{,}00 \cdot 10^{-4}} = \frac{1^{\alpha}}{2^{\alpha}}$$

$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\alpha}$ et on en déduit que α ne peut être qu'égal à 1.

En comparant les expériences 2 et 4, nous voyons que la vitesse double lorsqu'on double la concentration en F_2, en maintenant la concentration de NO_2 constante.

$$v = k'' \cdot [F_2]^{\beta} \text{ avec } k'' = k \cdot [NO_2]^{\alpha}$$

en remplaçant les concentrations et les vitesses initiales par les valeurs du tableau :

$$v_{init\ 2} = 2{,}00 \cdot 10^{-4} = k'' \cdot [1]^{\beta}$$
$$v_{init\ 4} = 4{,}00 \cdot 10^{-4} = k'' \cdot [2]^{\beta}$$

et en faisant le rapport entre les deux :

$$\frac{v_{init\ 2}}{v_{init\ 4}} = \frac{2{,}00 \cdot 10^{-4}}{4{,}00 \cdot 10^{-4}} = \frac{1^{\beta}}{2^{\beta}}$$

$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\beta}$ et par conséquent, on voit que β est aussi égal à 1.

L'équation cinétique de la réaction s'écrit : $v = k \cdot [NO_2] \cdot [F_2]$
Les ordres partiels par rapport aux réactifs valent chacun 1 et l'ordre global de la réaction vaut 2.
Pour trouver la valeur de la constante cinétique k, on substitue la vitesse initiale et les concentrations en réactifs par les valeurs d'une des expériences du tableau :

$$2{,}00 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k \times 1{,}00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2{,}00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
$$\rightarrow k = 1{,}00 \cdot 10^{-4}\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Rappelons que cette valeur correspond à la vitesse que prend cette réaction d'ordre global 2, lorsque les concentrations en réactifs sont unitaires.

Ces valeurs de constantes cinétiques permettent de comparer les vitesses de réaction entre elles. Il existe des Tables où figurent des valeurs de constantes. Ces valeurs sont cependant réservées à un public spécialisé et ne figurent dès lors pas dans nos Tables de constantes.

Fiche 6

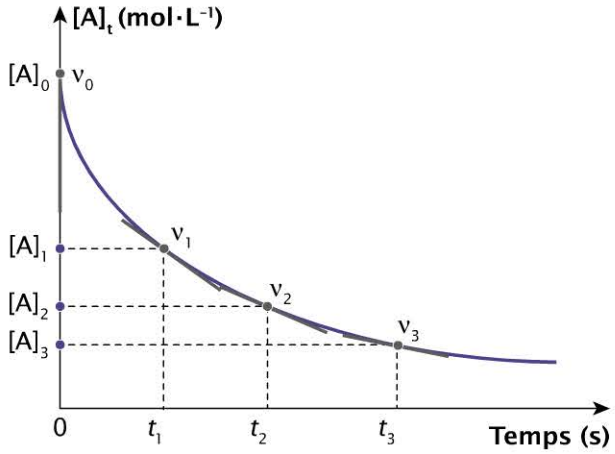
La méthode de van't Hoff

Cette méthode s'applique aussi à une équation de la forme : $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$ qu'on réduit :

– soit à l'expression $v = k' \cdot [A]^{\alpha}$ lorsque $k' = k \cdot [B]^{\beta}$ ([B] est constante) et on suit [A] au cours du temps ;

– soit à l'expression $v = k'' \cdot [B]^{\beta}$ lorsque $k'' = k \cdot [A]^{\alpha}$ ([A] est constante) et on suit [B] au cours du temps.

On mesure, dans les deux cas, la **vitesse instantanée** en prenant le coefficient angulaire de la tangente au temps considéré sur la courbe de décroissance du réactif (soit A, soit B) en fonction du temps.



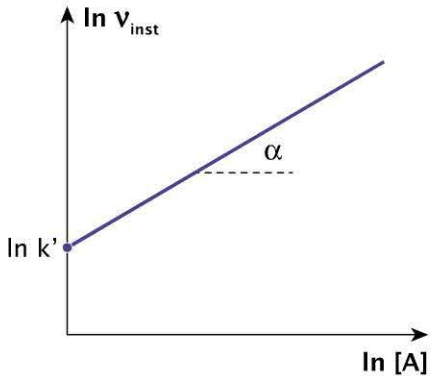
Ensuite, on linéarise l'expression réduite ($v = k' \cdot [A]^{\alpha}$) en passant aux logarithmes népériens.

$$\ln v_{inst} = \ln k' + \alpha \ln [A]$$

Les vitesses instantanées mesurées ci-dessus sont ensuite portées sur le graphe

$$\ln v_{inst} = f(\ln [A])$$

Copyright © 2015 Dunod.



Le coefficient angulaire de la droite est égal à l'ordre par rapport à A. L'ordonnée à l'origine permet de trouver la constante apparente k'. Cette méthode est avantageuse car elle permet d'avoir accès à deux paramètres simultanément, α et k'.

Pour trouver la valeur de la constante k, on doit réaliser l'expérience qui consiste à suivre $[A] = f(t)$ plusieurs fois, en choisissant à chaque fois, des valeurs de concentration de B en excès, différentes.

Ainsi, pour une concentration de B égale à $[B]_1$: $\ln v_{inst1} = \ln k'_1 + \alpha \ln [A]$

Pour une concentration de B égale à $[B]_2$: $\ln v_{inst2} = \ln k'_2 + \alpha \ln [A]$

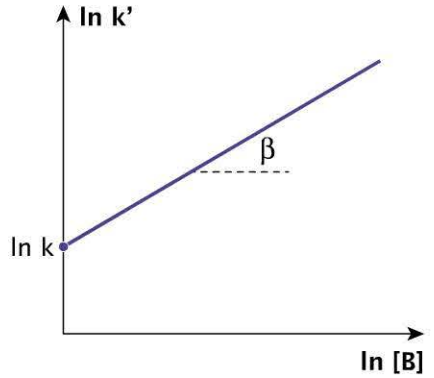
Pour une concentration de B égale à $[B]_3$: $\ln v_{inst3} = \ln k'_3 + \alpha \ln [A]$

Ensuite, on linéarise l'expression $k' = k \cdot [B]^{\beta}$, en prenant le logarithme népérien :

$$\ln k' = \ln k + \beta \ln [B]$$

ln k est l'ordonnée à l'origine de la droite, obtenue en portant $\ln k' = f(\ln [B])$.

Le coefficient angulaire donne la valeur de β.



On obtient par cette méthode, les trois paramètres inconnus (α, β, k) qui permettent de définir l'équation cinétique.

Rappelons, que le choix de la méthode (intégration, vitesse initiale ou van't Hoff) est laissé à l'appréciation de l'expérimentateur.

Fiche 7

Les facteurs affectant la vitesse de réaction

La mesure de la vitesse de réaction repose sur la détermination expérimentale de la composition chimique du mélange réactionnel à divers moments au cours de la réaction. Le

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

choix du constituant n'a aucune importance : en général, on choisit le constituant le plus facile à doser (exemple : un gaz ou un produit coloré).

Lorsqu'on mélange deux composés, plusieurs réactions peuvent souvent se produire simultanément : les réactions observées sont celles qui s'effectuent le plus rapidement. Il est néanmoins possible d'influencer le cours d'une réaction chimique en contrôlant les facteurs qui affectent la vitesse de réaction, appelés **facteurs cinétiques**.

La vitesse de réaction dépend :
– de la concentration, de la nature et de l'état physique des réactifs mis en présence ;
– de la température ;
– de la nature du solvant (si la réaction s'effectue en solution) ;
– de la présence de substances étrangères (catalyseurs ou inhibiteurs).

Fiche 8

Le rôle des réactifs

Les réactifs chimiques peuvent influencer la vitesse de réaction de différentes manières : par leur nature, leur état physique et leur concentration.

La nature chimique des réactifs

Bien que les deux réactions ci-dessous soient similaires d'un point de vue stœchiométrique et qu'elles concernent des éléments appartenant à la même période, elles présentent une différence de vitesse appréciable. Ceci démontre clairement que la nature des atomes mis en jeu joue un rôle important.

Exemple : $2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ – réaction rapide à 25 °C

$2\ CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g)$ – réaction très lente à 25 °C

La nature du réactif influence également les ordres partiels :

$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\ HI(g)$ – $v = k \cdot [H_2]^1 \cdot [I_2]^1$

$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2\ HBr(g)$ – $v = k \cdot [H_2]^1 \cdot [Br_2]^{1/2}$

En milieu aqueux :

$MnO_4^- + Fe^{2+} \rightarrow \ldots\ldots$ – rapide

$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \rightarrow \ldots\ldots$ – lente (rupture des liaisons de l'anion oxalate)

L'état physique des réactifs

En milieu hétérogène, c'est-à-dire si les deux réactifs se trouvent dans des phases différentes, la réaction se passe à l'interface entre les deux phases. En conséquence, dans de tels systèmes, la vitesse de réaction augmente avec l'accroissement de la surface de contact disponible. Ainsi, un bloc de fer solide s'oxyde très lentement à l'air. Par contre, à l'état de poudre fine, lorsque les grains offrent une **surface spécifique** de contact importante, il s'oxyde si facilement qu'il peut brûler spontanément.

Exemple : Personne ne considère la farine comme potentiellement dangereuse. Néanmoins, une poudre de farine finement pulvérisée peut s'enflammer spontanément et faire exploser les silos à grains. En se basant sur le même principe, on

Copyright © 2015 Dunod.

se débarrassera plus rapidement d'une migraine en prenant une aspirine broyée ou dissoute plutôt qu'une aspirine en comprimé.

En solution, l'agitation qui active le transport des réactifs à l'interface des deux phases accélère aussi la réaction.

La concentration des réactifs

Considérons la réaction suivante en phase aqueuse à 25 °C :

$$BrO_3^-(aq) + 5\ Br^-(aq) + 6\ H^+(aq) \rightarrow 3\ Br_2(aq) + 3\ H_2O(l)$$

La vitesse de la réaction peut être suivie soit en mesurant la disparition de BrO_3^- ou de Br^- en fonction du temps, soit en suivant l'apparition de Br_2.

Si les résultats expérimentaux suivants sont obtenus :

Expériences	BrO_3^- (mol · L^{-1})	Br^- (mol · L^{-1})	H^+ (mol · L^{-1})	Vitesses initiales (mol · L^{-1} · s^{-1})
1	0,10	0,10	0,10	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
2	0,20	0,10	0,10	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$
3	0,10	0,30	0,10	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$
4	0,20	0,10	0,15	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$

On voit, d'après ce tableau, que la vitesse de la réaction dépend des concentrations initiales mises en jeu pour les différents réactifs et qu'une réaction est d'autant plus rapide que les concentrations initiales en réactif(s) sont élevées.

Fiche 9

Les effets de solvant

La plupart des réactions chimiques ont lieu en solution et on constate que, dans certains solvants, leur vitesse peut être considérablement augmentée. Ces effets de solvant sont délicats à interpréter car ils dépendent à la fois de la nature du solvant mais aussi des réactifs considérés.

Ainsi, d'une manière générale, en milieu polaire et ionique, les solvants interviennent à la fois par leur **constante diélectrique** (*exemple* : si elle est élevée, la dissociation ionique est facilitée) et par le **pouvoir de solvatation** des molécules et des ions formés lors de la mise en solution. Dans le cas de réactions mettant en jeu des ions, on constate que lorsque ceux-ci sont solvatés, ils sont entourés de molécules qui les « lestent » et modifient leur champ électrique. D'autre part, par **effet de cage**, le solvant peut exercer une barrière physique vis-à–vis de la diffusion des produits réactionnels, et ce d'autant plus efficacement que le solvant est visqueux. Cet effet a également pour conséquence de masquer la charge portée par l'ion et de diminuer les interactions de Coulomb (voir chapitre 5).

À titre d'exemple, pour la réaction en milieu aqueux : $C_2H_5I + N(C_2H_5)_3 \rightarrow [N(C_2H_5)_4]^+\ I^-$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Solvant	Constante diélectrique	Constante cinétique relative (k) à 100 °C
Hexane	1,88	1
Benzène	2,27	80
Chlorobenzène	5,63	332
Acétone	20,7	530
Nitrobenzène	34,8	2 766

Fiche 10

L'effet de la température

Dans la quasi-totalité des cas, une élévation de température augmente la vitesse des réactions chimiques.

Il est généralement admis que la vitesse est multipliée par un facteur 2 si la température augmente de 10 °C (règle de van't Hoff). Sur base de ce facteur, une élévation de température de 100 °C multiplie la vitesse de réaction par environ un facteur mille. C'est la raison pour laquelle les mesures de vitesse de réaction doivent être réalisées à une température constante soigneusement contrôlée. Aussi, la valeur d'une vitesse (ou une constante de vitesse) n'a de signification que si la température est précisée.

Selon Arrhénius, une augmentation de 10 °C augmente la vitesse d'une réaction d'un facteur 2 à 4.

C'est par l'intermédiaire de la constante cinétique (k) que la température influence une réaction chimique.

La dépendance est donnée par la relation d'Arrhénius : $\mathrm{k} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$

E_a est l'énergie d'activation de la réaction (en $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$) ; R : la constante des gaz parfaits ($8{,}314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$) ; A : un facteur pré-exponentiel dont le sens physique est défini par la théorie des collisions (voir fiche 11) ; T : la température (en K).

Fiche 11

La théorie des collisions

D'une manière générale, une **réaction élémentaire** bimoléculaire (c'est-à-dire une réaction qui se passe en une seule étape entre deux molécules) :

$$\mathrm{A{-}A + B{-}B \rightarrow 2\ A{-}B}$$

ne peut avoir lieu que si les réactifs entrent fréquemment en collisions avec une énergie cinétique suffisante et une orientation précise, de manière à pouvoir rompre les liaisons dans les composés A — A et B — B pour former deux nouvelles liaisons A — B.

Copyright © 2015 Dunod.

Le facteur de fréquence (*Z*)

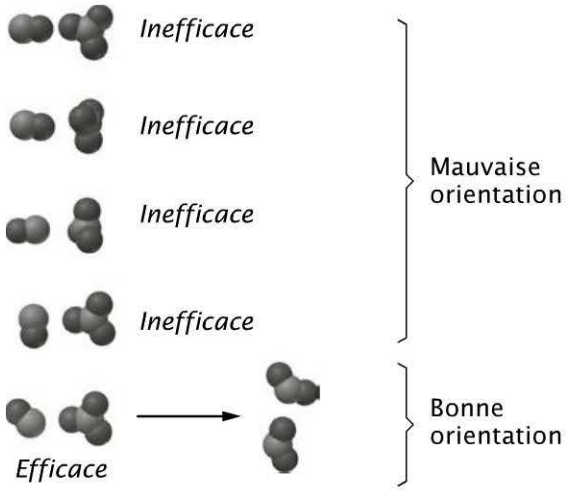
A une température donnée, la **fréquence des collisions** (*Z*) par lesquelles se réalise une réaction élémentaire est d'autant plus grande que la concentration en espèces concernées est importante : plus les molécules sont nombreuses dans un volume donné, plus elles ont de chances d'entrer en collision. La vitesse de réaction est donc proportionnelle à cette fréquence.

Cependant, parmi les collisions, certaines sont efficaces alors que d'autres ne le sont pas. Si toutes les collisions donnaient effectivement lieu à une réaction, les vitesses de toutes les réactions en phase gazeuse seraient à peu près les mêmes à 25 °C et très élevées : ~ $1 \cdot 10^9$ mol $\cdot$ $L^{-1} \cdot s^{-1}$. Toutes les réactions seraient pratiquement instantanées, ce qui n'est pas le cas. Les vitesses réelles des réactions sont variables, mais elles sont en moyenne de $1 \cdot 10^{10}$ à $1 \cdot 10^{12}$ fois plus faibles que cette prévision. Ceci démontre bien que toutes les collisions ne sont pas suivies d'effet et que beaucoup d'entre elles sont inefficaces. On admet généralement qu'environ une collision sur $1 \cdot 10^{10}$ « déclenche » effectivement une réaction. Les autres collisions, c'est-à-dire presque toutes, s'assimilent à de simples chocs élastiques. Mal orientées, ou pas suffisamment énergétiques, les molécules rebondissent les unes sur les autres comme des boules de billard et repartent dans des directions différentes, en ayant éventuellement réparti différemment leur énergie cinétique, mais sans avoir réagi et conduit à la formation de produits.

Le facteur d'orientation (*P*)

Les atomes entre lesquels va s'établir une liaison doivent s'approcher suffisamment l'un de l'autre pour que leurs nuages électroniques puissent se recouvrir. Cela nécessite au moment du choc une orientation appropriée des molécules comme le montre la figure ci-dessous.

Pour la réaction : $NO(g) + NO_3(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$



Les collisions, dont l'**orientation** (*P*) et la **fréquence** (*Z*) obéissent aux lois du hasard, ne satisfont pas nécessairement aux conditions de collisions optimales. L'importance de ces facteurs est variable et ils peuvent contribuer de façon significative à réduire la vitesse de la réaction. Ces deux facteurs constituent le terme *A* de l'équation d'Arrhénius.

$$A = P \cdot Z$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

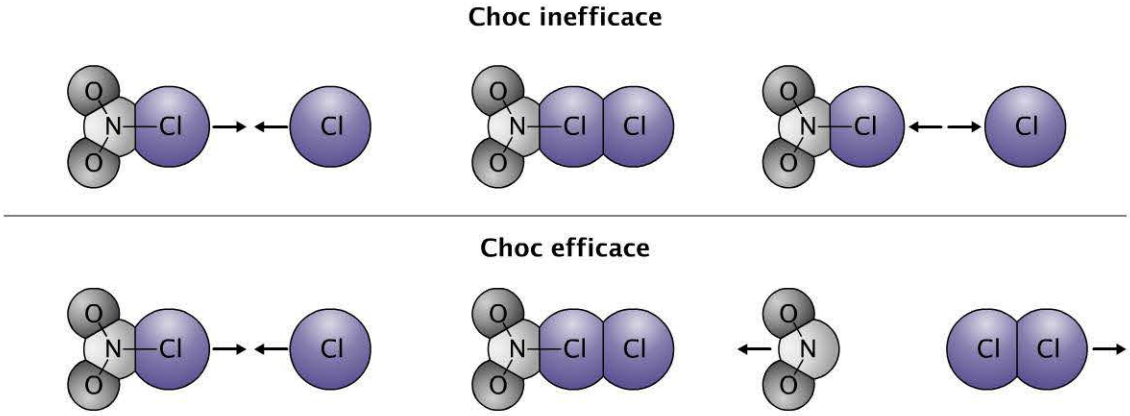
Le facteur *A* représente, en fait, la vitesse que prendrait la réaction chimique si son énergie d'activation était nulle.

Fiche 12

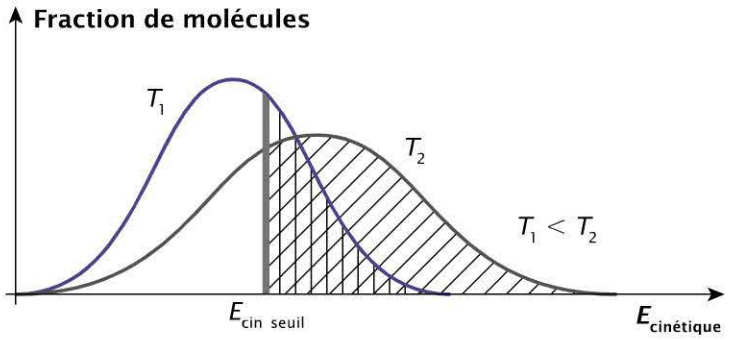
L'énergie d'activation

Pour être efficace, outre le facteur de fréquence et le facteur d'orientation au moment du choc, la collision doit être suffisamment violente (énergétique). Au moment du choc, les molécules doivent en effet posséder une énergie cinétique suffisante leur permettant de surmonter les forces de répulsion qui se manifestent entre elles aux courtes distances, pour pouvoir entrer en interaction électronique. Sinon, elles ne font que rebondir l'une sur l'autre. L'énergie des molécules doit donc être suffisante pour permettre l'interpénétration des nuages électroniques des deux espèces impliquées dans la collision.

Ainsi, pour la réaction : $NO_2Cl(g) + Cl(g) \rightarrow NO_2(g) + Cl_2(g)$



Or, dans un gaz comme en solution, toutes les molécules ne possèdent pas la même énergie cinétique à une température définie. Il y a donc, à chaque température, des molécules inactives et des molécules aptes à réagir au cours d'une collision. Les molécules qui réagissent sont celles dont l'énergie cinétique est suffisante pour provoquer un choc efficace. Il existe donc toujours une énergie seuil. Et, comme le montre la figure ci-dessous, plus la température est élevée, plus la fraction de molécules possédant une énergie cinétique égale ou supérieure à cette énergie seuil (aussi appelée **énergie d'activation**) est grande et plus la vitesse de la réaction est élevée.

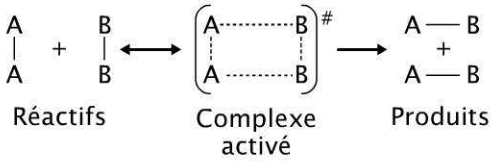


Copyright © 2015 Dunod.

Cette fraction de molécules est proportionnelle à $\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ (facteur de Boltzmann).

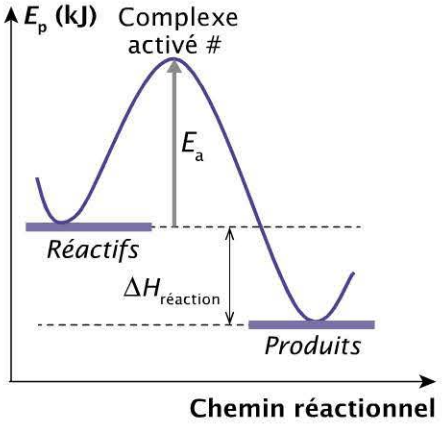
Si on relie cette énergie d'activation à la répartition statistique des molécules en fonction de leur énergie propre, on constate que plus cette barrière est basse, plus grande est la proportion de molécules ayant une énergie propre supérieure à l'énergie d'activation nécessaire pour entrer en réaction.

L'**énergie d'activation** est donc définie comme l'énergie cinétique minimale que doit présenter une molécule au moment du choc pour que celui-ci soit efficace et que puisse se former un complexe activé.



Pour une réaction élémentaire (qui se fait en une étape), dans le diagramme d'énergie potentielle ci-dessous, l'énergie d'activation est l'énergie qu'il faut fournir aux réactifs pour leur permettre de franchir la barrière du complexe activé (état de transition instable de durée de vie brève).

Le **complexe activé** est un intermédiaire de réaction, où les liaisons au sein des molécules de réactifs sont partiellement détruites au profit de la formation de nouvelles liaisons entre les réactifs pour former des molécules de produits.



Ce profil est caractérisé par un $\Delta H_{réaction} < 0$ et se rapporte donc à une réaction exothermique. Un profil analogue est envisageable pour une réaction endothermique auquel cas, $\Delta H_{réaction} > 0$.

Cette représentation décrit le profil énergétique d'une réaction chimique élémentaire c'est-à-dire qui se passe en une seule étape. Elle montre la manière dont varie l'énergie potentielle en fonction d'un paramètre appelé **chemin réactionnel** ou progression de la réaction.

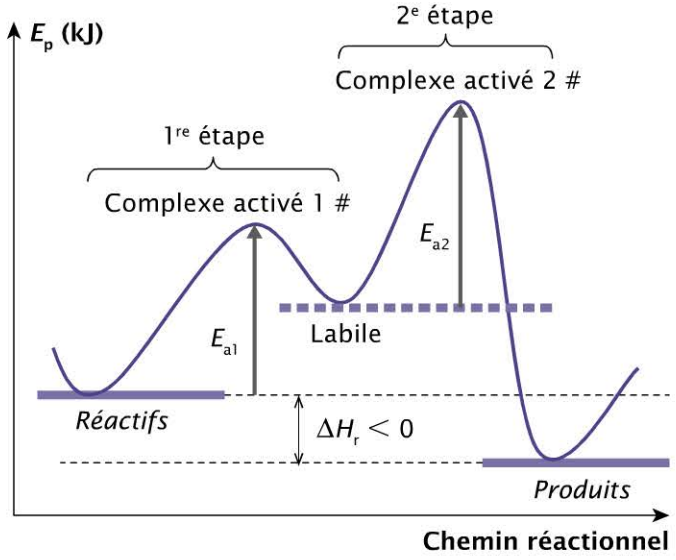
Les produits et les réactifs sont dans un creux, un minimum de la courbe ou puits de potentiel, indiquant la stabilité de ces composés. Entre les deux, la courbe passe par un maximum d'énergie potentielle, supérieure à celle des réactifs et des produits. Ceci correspond à ce qu'on appelle l'**état de transition**. C'est un état instable dans lequel les liaisons des réactifs sont en cours de rupture, et celles des produits en cours de formation, ou les deux. Ce profil indique l'énergie à fournir aux réactifs pour leur permettre

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

de passer la barrière énergétique de l'état de transition, (complexe activé) et former les produits de réaction.

Le chemin réactionnel désigne le parcours de moindre énergie permettant aux réactifs d'évoluer vers les produits. Ce chemin étant indépendant du sens de la réaction, il doit être le même pour la réaction inverse. C'est un postulat appelé principe de micro-réversibilité.

Si la réaction est une **réaction complexe**, c'est-à-dire se déroulant en plusieurs étapes, le profil réactionnel suit l'évolution suivante, par exemple, pour une réaction s'effectuant en deux étapes :



La courbe fait apparaître deux complexes activés (deux états de transition), deux énergies d'activation et passe par la formation d'une espèce labile.

Le **labile** est un intermédiaire de réaction. Il apparaît au cours de la première étape pour disparaître aussitôt au cours de la deuxième étape. Il ne peut être isolé que par des techniques spectroscopiques de pointe et n'apparaît dès lors pas dans l'équation stœchiométrique de la réaction.

Dans ce profil, comme $E_{a2} > E_{a1}$, la vitesse moyenne de la réaction sera déterminée par la vitesse de la deuxième étape qui sera l'étape la plus lente ou l'**étape déterminante**.

L'énergie d'activation est toujours une grandeur positive et son ordre de grandeur moyen est de ~ 50 kJ · mol^{-1}. Ainsi, plus l'énergie d'activation est grande, plus l'effet de la température sur la vitesse sera important.

L'énergie d'activation se détermine expérimentalement. Il suffit pour cela de mesurer deux constantes de vitesse (k_1 et k_2) à deux températures différentes (T_1 et T_2 respectivement) :

$$k_1 = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right) \text{ et } k_2 = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right)$$

En prenant le logarithme népérien du rapport des deux membres de ces équations on trouve :

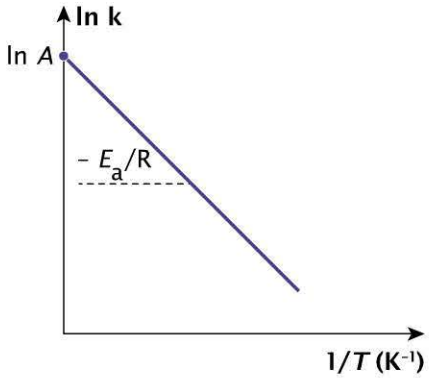
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

On peut également utiliser la méthode graphique si on dispose de plusieurs valeurs de k à différentes températures en passant aux logarithmes népériens :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Copyright © 2015 Dunod.

Graphiquement, on porte ln k = $f(1/T)$.



La pente de la droite permet de calculer E_a et l'ordonnée à l'origine la valeur de A.

L'effet principal d'une élévation de température sur les réactions chimiques est d'accroître la proportion de chocs efficaces, en augmentant l'énergie cinétique moyenne des molécules. Notons qu'une élévation de température augmente l'agitation moléculaire et, par conséquent, augmente aussi la fréquence de collisions (augmentation du facteur pré-exponentiel Z). Cet effet reste cependant limité puisque le rapport des fréquences de collisions à deux températures est proportionnel à $\sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$ (voir expression de Maxwell-Boltzmann).

Entre 25 °C et 100 °C, la fréquence de collisions est généralement multipliée par un facteur 1,12, alors que la vitesse des réactions est couramment multipliée par 100, voire beaucoup plus. Cette contribution est donc totalement masquée par les effets résultant d'une augmentation de la fraction de molécules capables de franchir la barrière de potentiel de l'état de transition.

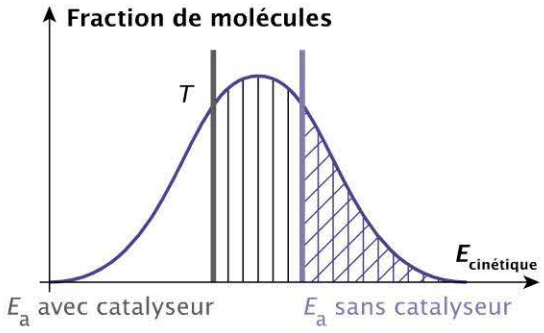
Fiche 13

L'ajout de substances étrangères

Pour diverses raisons, on peut être amené à vouloir accélérer ou ralentir une réaction chimique, sans avoir à modifier la température. On fait alors appel à des catalyseurs ou à des inhibiteurs selon le cas.

Un **catalyseur** est une substance qui accélère une réaction chimique mais n'apparaît pas dans le bilan stœchiométrique et ne change pas la constante d'équilibre. Introduit en petites quantités, le catalyseur modifie le profil énergétique (chemin réactionnel) de la réaction pour passer des réactifs aux produits en diminuant l'énergie d'activation. De cette façon, pour une même température, on augmente la proportion de molécules qui ont l'énergie suffisante pour réagir. Il est spécifique d'une réaction donnée.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

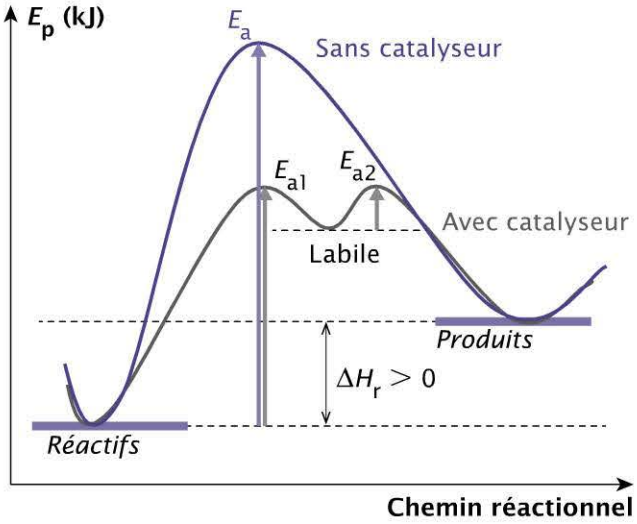


Si la réaction se produit dans un milieu homogène, c'est-à-dire où tous les réactifs sont dans un même état physique, la catalyse est homogène et son mécanisme peut être représenté comme suit pour l'équation : a A + b B → c C + d D

1re étape : a A + catalyseur → Labile + c C

2e étape : Labile + b B → d D + catalyseur

Le profil énergétique se présente sous la forme :



Les deux énergies d'activation de la voie catalysée correspondent aux deux étapes du mécanisme proposé. Leur valeur est de loin inférieure à la valeur de l'énergie d'activation de la voie non catalysée.

La vitesse de la réaction catalysée sera donc beaucoup plus élevée.

Notons que certaines réactions en phase gazeuse peuvent être catalysées par des surfaces métalliques (Pt, Ni). Dans ce cas, on parle de catalyse hétérogène. La catalyse enzymatique est une forme de catalyse hétérogène, où les catalyseurs sont des enzymes d'une très grande spécificité.

Un **inhibiteur** est un composé dont l'action est d'inhiber (c'est-à-dire de ralentir ou d'arrêter) une réaction chimique. Il agit de manière plus ou moins importante sur la vitesse de réaction et présente une action contraire à celle d'un catalyseur.

Les inhibiteurs sont souvent utilisés dans les réactions de polymérisation à des fins de contrôle ou de stabilisation, entre autres. Ils peuvent être également ajoutés à différents réactifs chimiques pour éviter les réactions indésirables, induites par des températures élevées, la présence de dioxygène (comme lors d'une corrosion) ou de rayons ultraviolets.

Copyright © 2015 Dunod.

Les mécanismes de réaction

L'équation-bilan d'une réaction ne caractérise que l'état initial et l'état final du système chimique qui évolue mais ne donne aucune indication sur « ce qui se passe » pendant la réaction : comment les molécules de réactifs entrent en contact, si la réaction s'effectue en une ou plusieurs étapes, si les ruptures et les formations des liaisons ont lieu en même temps, etc.

Les réponses à ces questions impliquent une connaissance du mécanisme de la réaction ou mécanisme réactionnel.

Un **mécanisme réactionnel** est un enchaînement de réactions élémentaires (en 1 seule étape), par lequel une transformation chimique se produit.

Bien que, pour la plupart des réactions, seul le bilan global (transformation des réactifs en produits) soit observable directement, différentes expériences peuvent donner accès à la séquence possible des étapes du mécanisme.

Un mécanisme réactionnel décrit en détail ce qui se passe exactement à chaque étape d'une transformation chimique. Il décrit quelles liaisons sont rompues et dans quel ordre, quelles liaisons sont reformées et dans quel ordre, ainsi que la vitesse relative de chaque étape. Un mécanisme réactionnel complet fournit aussi la quantité de chaque réactif consommé et celle de chaque produit formé. Le mécanisme décrit chaque état de transition et chaque intermédiaire réactionnel. Il met en jeu les réactifs et les produits, mais également d'autres espèces chimiques très réactives et de courte durée de vie qui se forment de manière transitoire au cours de la réaction puis se détruisent, de sorte qu'elles n'apparaissent pas dans le bilan global de la réaction : **les labiles**.

Considérons la réaction suivante : $CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$

On peut montrer expérimentalement que la cinétique de cette réaction est une réaction d'ordre 2, régie par la loi de vitesse suivante : $v = k \cdot [NO_2]^2$

La forme de cette équation cinétique suggère que l'ordre par rapport au CO est égal à 0 et que l'étape cinétiquement déterminante implique une réaction entre deux molécules de NO_2. Comme la vitesse est contrôlée par l'étape cinétiquement déterminante, un mécanisme possible, conforme à cette loi de vitesse, pourrait être le suivant :

$$2\,NO_2 \xrightarrow{k_1} NO_3 + NO$$

$$NO_3 + CO \xrightarrow{k_2} NO_2 + CO_2$$

Lorsqu'on écrit les étapes d'un mécanisme, on fait abstraction des états physiques des substances engagées.

Chaque étape du mécanisme est une **étape élémentaire** ou **acte élémentaire**, possédant sa propre loi de vitesse conforme à sa molécularité. En effet, pour un acte élémentaire, l'ordre de la réaction est égal à **la molécularité**, c'est-à-dire aux coefficients stœchiométriques des espèces considérées. Ainsi :

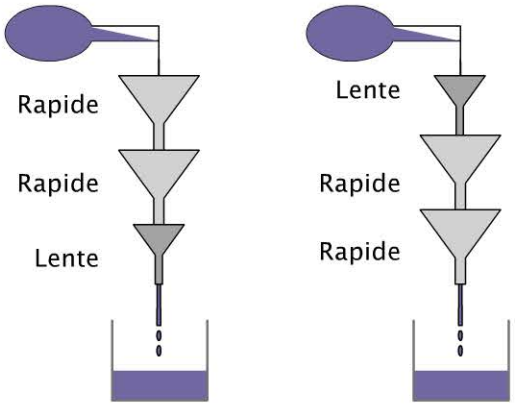
– 1re étape : $v_1 = k_1 \cdot [NO_2]^2$

– 2e étape : $v_2 = k_2 \cdot [NO_3] \cdot [CO]$

Dans ce cas précis, on voit que l'étape la plus lente est nécessairement la première étape ($v = v_1$), puisque c'est elle qui correspond à la loi des vitesses obtenues expérimentalement.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

L'étape la plus lente impose sa vitesse à l'ensemble des actes élémentaires du mécanisme. La deuxième étape sera plus rapide. Pour comprendre le rôle de l'étape lente, l'analogie suivante peut aider à mieux saisir ce concept :



Le remplissage du bécher se fera à la même vitesse dans l'expérience A et dans l'expérience B. La vitesse de déversement dans le bécher sera celle qui évitera tout débordement lors du remplissage des entonnoirs. L'entonnoir de plus petite capacité sera donc celui qui conditionnera la vitesse de remplissage et ce, quel que soit l'endroit où on le place.

Dans le cas du mécanisme : $2\ NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$

$$NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$$

quand on détermine l'équation cinétique globale de la réaction, on constate que l'équation correspond à l'équation cinétique de la première étape. C'est cette étape qui est dès lors la plus lente et qui détermine la vitesse de réaction, c'est elle qui est donc cinétiquement déterminante. Comme il s'agit d'une collision entre deux molécules NO_2, on dit que la réaction est **bimoléculaire**. Si on additionne les deux étapes, on retrouve la réaction globale. Dans cette réaction, NO_3 joue le rôle de labile. Une réaction qui procède en plusieurs étapes est aussi appelée **réaction complexe**.

En conclusion, le mécanisme réactionnel est une reconstitution présumée, à l'échelle microscopique, d'une réaction chimique détaillée dans le temps. Si on peut croire à la vraisemblance de certains mécanismes, beaucoup demeurent inconnus. Pour la majorité, ils ne sont souvent que des approximations valables dans seulement quelques cas spécifiques.

Copyright © 2015 Dunod.

QCM

Aspect qualitatif

1. **Pour la réaction A + 2 B → 2 C, l'équation cinétique pour la formation de C est égale à :**

- ❑ a. $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$
- ❑ b. $v = k \cdot [A] \cdot [B]$
- ❑ c. $v = k \cdot [C]^2/[A] \cdot [B]^2$
- ❑ d. $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$
- ❑ e. Impossible à déduire à partir des données fournies.

2. **Si les concentrations sont mesurées en mol · L^{-1} et le temps en minutes, les unités de la vitesse seront exprimées en :**

- ❑ a. mol · L^{-1} · min^{-1}
- ❑ b. L^2 · mol^{-2} · min^{-1}
- ❑ c. L · mol^{-1} · min^{-1}
- ❑ d. min^{-1}
- ❑ e. mol^2 · L^{-2} · min^{-1}

3. **La vitesse d'élimination du CO(*g*) de l'atmosphère terrestre par les champignons du sol est constante.**
Quel est l'ordre apparent de cette réaction d'élimination et quelles sont les unités de la constante cinétique de ce processus ?

- ❑ a. ordre 2 – L · mol^{-1} · s^{-1}
- ❑ b. ordre 1 – s^{-1}
- ❑ c. ordre 1 – L · mol^{-1} · s
- ❑ d. ordre 0 – L · mol^{-1} · s^{-1}
- ❑ e. ordre 0 – mol · L^{-1} · s^{-1}

4. **Parmi les réactions suivantes (toutes à l'état gazeux), lesquelles pourraient correspondre à un acte élémentaire ?**

1) $Cl_2 + CO \rightarrow Cl_2CO$	$v = k \cdot [Cl_2] \cdot [CO]$
2) $PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$	$v = k \cdot [PCl_5]$
3) $2\ NO + 2\ H_2 \rightarrow N_2 + 2\ H_2O$	$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$
4) $2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$	$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$
5) $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\ HBr$	$v = k \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}$

- ❑ a. 1 et 5
- ❑ b. 1, 4 et 5
- ❑ c. 1 et 4
- ❑ d. 1, 2 et 3
- ❑ e. 2, 3 et 5

5. **Quelle affirmation concernant l'ordre d'une réaction complexe est vraie ?**

- ❑ a. L'ordre d'une réaction doit être un nombre entier positif.
- ❑ b. Une réaction du second ordre est toujours bimoléculaire.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

❑ c. L'ordre d'une réaction peut être déduit à partir d'une réaction stœchiométrique correctement équilibrée.

❑ d. L'ordre d'une réaction augmente lorsque la température augmente.

❑ e. L'ordre d'une réaction ne peut être déterminé qu'expérimentalement.

6. **Pour une réaction dont l'énergie d'activation de la réaction directe est plus grande que l'énergie d'activation de la réaction inverse, on peut conclure que :**

❑ a. L'ordre de la réaction est égal à 0.

❑ b. $\Delta H_{\text{réaction}} = 0$

❑ c. $\Delta H_{\text{réaction}} > 0$

❑ d. $\Delta H_{\text{réaction}} < 0$

❑ e. $\Delta S_{\text{réaction}} = 0$

7. **Si l'énergie d'activation de la réaction directe est égale à l'énergie d'activation de la réaction inverse, alors :**

❑ a. $\Delta G_{\text{réaction}} = 0$ ❑ c. $\Delta H_{\text{réaction}} > 0$ ❑ e. $\Delta H_{\text{réaction}} = 0$

❑ b. $\Delta S_{\text{réaction}} > 0$ ❑ d. $\Delta H_{\text{réaction}} < 0$

8. **Pour la réaction d'hydrolyse de la thioacétamide, CH_3CSNH_2 (TA), en milieu acide à 25 °C contenant 0,1 mol · L^{-1} en TA et 0,1 mol · L^{-1} en H^+, la vitesse de réaction est égale à $v = k \cdot [H^+] \cdot [TA]$.**
Si on introduit un réactif qui consomme les H^+ de la solution :

❑ a. la vitesse de réaction décroît mais la constante k reste la même.

❑ b. la vitesse de réaction et la constante k diminuent toutes les deux.

❑ c. la vitesse de réaction augmente mais la constante k reste la même

❑ d. la vitesse de réaction et la constante k augmentent toutes les deux.

❑ e. la vitesse de réaction reste la même mais la constante k diminue.

9. **Pour la réaction de l'exercice 8, on fait passer la température de 25 °C à 75 °C.**

❑ a. La vitesse de réaction décroît mais la constante k reste la même.

❑ b. La vitesse de réaction et la constante k diminuent toutes les deux.

❑ c. La vitesse de réaction augmente mais la constante k reste la même.

❑ d. La vitesse de réaction et la constante k augmentent toutes les deux.

❑ e. La vitesse de réaction reste la même mais la constante k diminue.

10. **La dimérisation du $NO_2(g)$ s'effectue selon la réaction :**
$2\ NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$
La loi des vitesses pour cette réaction de dimérisation du $NO_2(g)$ à basse température est la suivante : $-\frac{d[NO_2]}{dt} = k \cdot [NO_2]^2$
Quelle proposition changera la valeur de la constante cinétique (k) ?

❑ a. On double la pression totale du système.

❑ b. On double le volume du récipient dans lequel la réaction se produit.

❑ c. On introduit une quantité de $O_2(g)$ dans le mélange réactionnel.

❑ d. On ajoute du $NO_2(g)$ dans le mélange réactionnel.

❑ e. On effectue la réaction dans un solvant plutôt qu'en phase gazeuse.

Copyright © 2015 Dunod.

11. **Quelle affirmation est vraie ?**

- ❑ a. Les réactions endothermiques ont une énergie d'activation plus élevée que les réactions exothermiques.
- ❑ b. Pour une réaction, la loi des vitesses dépend de la concentration de toutes les espèces présentes dans l'équation stœchiométrique.
- ❑ c. La vitesse d'une réaction catalysée est indépendante de la concentration en catalyseur.
- ❑ d. La constante cinétique d'une réaction est indépendante de la concentration en réactifs.
- ❑ e. Il y a une seule étape déterminante dans tous les mécanismes réactionnels.

Aspect quantitatif

12. **Pour la réaction hypothétique, $A + 2\,B \rightarrow 3\,C + D$, $\frac{d[C]}{dt}$ est égal à :**

- ❑ a. $-\frac{d[A]}{dt}$
- ❑ b. $-\frac{d[B]}{dt}$
- ❑ c. $\frac{3d[A]}{dt}$
- ❑ d. $-\frac{3}{2}\frac{d[B]}{dt}$
- ❑ e. $\frac{d[A]}{dt}$

13. **Pour la réaction $3\,H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$, quelle relation est correcte ?**

- ❑ a. $\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[N_2]}{dt}$
- ❑ b. $\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[N_2]}{dt}$
- ❑ c. $\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{d[NH_3]}{dt}$
- ❑ d. $\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt}$
- ❑ e. $\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{2}{3}\frac{d[N_2]}{dt}$

14. **Lorsqu'on étudie la réaction, $A + 2B \rightarrow C + 2D$, la vitesse initiale $-\frac{d[A]}{dt}$ à $t = 0$ vaut $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1} · s^{-1}. Quelle est la valeur de $-\frac{d[B]}{dt}$ à $t = 0$ exprimée dans les mêmes unités ?**

- ❑ a. $2{,}6 \cdot 10^{-2}$
- ❑ b. $5{,}2 \cdot 10^{-2}$
- ❑ c. $1{,}3 \cdot 10^{-2}$
- ❑ d. $1{,}0 \cdot 10^{-1}$
- ❑ e. $6{,}5 \cdot 10^{-3}$

15. **La réaction $A(g) + 2\,B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$ est un processus élémentaire. Dans une expérience, les pressions partielles initiales de A et de B valent respectivement $p_A = 0{,}60$ atm et $p_B = 0{,}80$ atm.**
Lorsque $p_C = 0{,}20$ atm, le rapport de la vitesse finale par rapport à la vitesse initiale vaut :

- ❑ a. 1/48
- ❑ b. 1/24
- ❑ c. 9/16
- ❑ d. 3/4
- ❑ e. 1/6

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Méthode des vitesses initiales et par intégration

16. **Pour la réaction suivante : $Cl_2(g) + 2\ NO(g) \rightarrow 2\ NOCl(g)$**
On trouve que, si on double la concentration des deux réactifs, la vitesse augmente d'un facteur 8. Si seule la concentration en $Cl_2(g)$ est doublée, la vitesse augmente d'un facteur 2. Quel est l'ordre par rapport à $NO(g)$?

- ❑ a. 0
- ❑ b. 1
- ❑ c. 2
- ❑ d. 3
- ❑ e. 1/2

17. **A 25 °C, l'étude de la réaction en milieu aqueux : $3\ I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_3^- + 2\ SO_4^{2-}$ donne les résultats suivants :**

Expériences	$[I^-]_0$ (mol · L^{-1})	$[S_2O_8^{2-}]_0$ (mol · L^{-1})	t (s)
1	0,080	0,040	44,0
2	0,080	0,080	22,1
3	0,160	0,020	43,9
4	0,040	0,040	88,0

L'ordre partiel par rapport à $S_2O_8^{2-}$ est :

- ❑ a. 0
- ❑ b. 1/2
- ❑ c. 1
- ❑ d. 2
- ❑ e. 3

Conseil méthodologique

Analysez attentivement les données du tableau de l'exercice 17.

18. **La réaction reprise dans l'exercice 17, s'accompagne de la formation d'un complexe coloré bleu en présence d'empois d'amidon. L'empois d'amidon forme un complexe coloré avec I_2. L'empois d'amidon est une macromolécule à structure hélicoïdale dans laquelle vient se loger le diiode. Le complexe ainsi formé a une couleur bleue intense.**
Si les concentrations initiales en I^- et en $S_2O_8^{2-}$ sont respectivement de 0,040 mol · L^{-1} et 0,120 mol · L^{-1}, après combien de temps la coloration bleue apparaîtra-t-elle dans le milieu réactionnel ?

- ❑ a. 29 secondes
- ❑ b. 33 secondes
- ❑ c. 44 secondes
- ❑ d. 88 secondes
- ❑ e. 264 secondes

Conseil méthodologique

Le temps de demi-vie est le temps qu'il faut à une substance pour que sa concentration diminue de moitié.

19. **Dans une solution aqueuse d'HCl 6,0 mol · L^{-1}, l'ion complexe $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ se décompose en une variété de produits. La réaction est d'ordre 1 par rapport au complexe de ruthénium, qui possède un temps de demi-vie de 14 heures à 25 °C. Dans ces conditions, quel temps faudra-t-il au complexe pour que sa concentration tombe à 12,5 % de sa valeur initiale ?**

- ❑ a. 42 heures
- ❑ b. 35 heures
- ❑ c. 28 heures
- ❑ d. 2,7 heures
- ❑ e. 1,4 heure

Copyright © 2015 Dunod.

20. La réaction de décomposition de l'azométhane ($CH_3N{=}NCH_3$) est d'ordre un : $CH_3N{=}NCH_3(g) \rightarrow N_2(g) + C_2H_6(g)$
Le réactif a un temps de demi-vie de 1,02 s à 300 °C. Un échantillon d'azométhane de 45,0 mg est placé dans un récipient de 300 mL à 300 °C.
(1) Quelle est la masse d'azométhane restant dans le récipient après 10 secondes ?
(2) Que vaut la pression partielle exercée par le $N_2(g)$ dans le récipient après 3 secondes ?

- ❑ a. (1) 0,050 mg – (2) 0,016 atm
- ❑ b. (1) 0,050 mg – (2) 0,106 atm
- ❑ c. (1) 22,82 mg – (2) 0,062 atm
- ❑ d. (1) 44,95 mg – (2) 1,604 atm
- ❑ e. (1) 44,95 mg – (2) 15,9 atm

21. La réaction $2\ NO(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g)$ obéit à la relation de vitesse suivante : $v = k \cdot [NO]^2$
Après une période de $2{,}0 \cdot 10^3$ s, la concentration en NO tombe d'une valeur initiale de $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1} à une valeur de $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1}. Que vaut la constante cinétique de cette réaction ?

- ❑ a. $7{,}2 \cdot 10^{-2}$ L · mol^{-1} · s^{-1}
- ❑ b. $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ L · mol^{-1} · s^{-1}
- ❑ c. $8{,}5 \cdot 10^{-5}$ L · mol^{-1} · s^{-1}
- ❑ d. $3{,}6 \cdot 10^{-2}$ L · mol^{-1} · s^{-1}
- ❑ e. $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ L · mol^{-1} · s^{-1}

22. La réaction de décomposition $2\ NO_2(g) \rightarrow 2\ NO(g) + O_2(g)$ est du second ordre. La constante cinétique de cette réaction vaut 1,70 L · mol^{-1} · s^{-1} à 627 K. Après combien de temps, restera-t-il 1/10 de la quantité initiale de $NO_2(g)$ à cette température ? La pression initiale est de 1 atm.

- ❑ a. 1,660 s
- ❑ b. 2,647 s
- ❑ c. 3,320 s
- ❑ d. 136,1 s
- ❑ e. 272,2 s

L'effet de la température

23. On a établi que la dénaturation d'un virus obéissait à une cinétique d'ordre un, avec une énergie d'activation égale à 586 kJ · mol^{-1}. Le temps de demi-vie du virus est de 4,5 heures à 29,6 °C.
Calculez le temps de demi-vie du virus à 37 °C.

- ❑ a. 1,04 min
- ❑ b. 271 min
- ❑ c. 0,67 min^{-1}
- ❑ d. 1,18 h
- ❑ e. $1{,}16 \cdot 10^{-3}$ h

24. La constante de vitesse de décomposition d'ordre 1 du N_2O_5 dans une solution de CCl_4 vaut $6{,}2 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} à 45 °C et $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} à 55 °C. Que vaut l'énergie d'activation de cette réaction en kJ · mol^{-1} ?

- ❑ a. 23
- ❑ b. 46
- ❑ c. $1{,}1 \cdot 10^2$
- ❑ d. $2{,}5 \cdot 10^4$
- ❑ e. $1{,}1 \cdot 10^5$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

L'effet d'un catalyseur

25. **Un catalyseur sert à augmenter la vitesse d'une réaction chimique**

- ❑ a. *via* une modification du $\Delta G^{\circ}_{\text{réaction}}$.
- ❑ b. *via* une modification du $\Delta H_{\text{réaction}}$.
- ❑ c. *via* une augmentation de l'énergie d'activation.
- ❑ d. *via* une diminution de l'énergie d'activation.
- ❑ e. *via* une diminution simultanée du $\Delta H_{\text{réaction}}$ et de l'énergie d'activation.

26. **Un catalyseur est une substance qui affecte :**
(1) la chaleur de réaction – (2) la variation d'enthalpie libre de la réaction – (3) l'énergie potentielle des réactifs – (4) l'état de transition d'une réaction – (5) la vitesse de la réaction directe d'un acte élémentaire

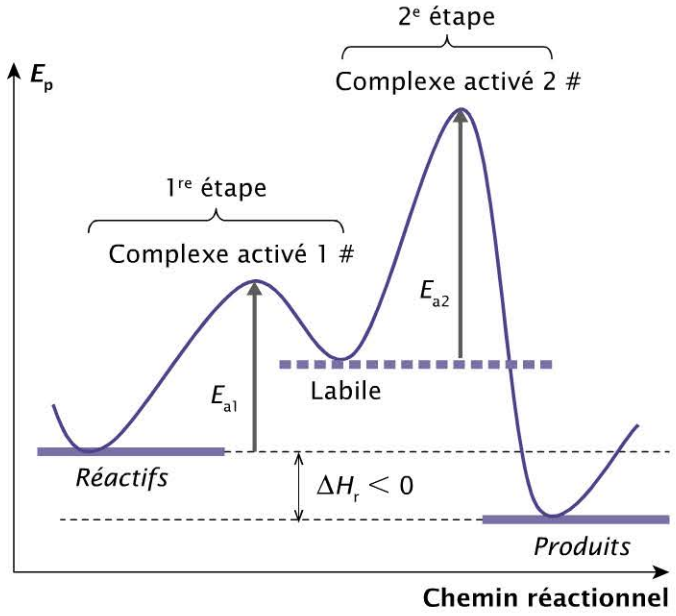
- ❑ a. (4)
- ❑ b. (3) et (4)
- ❑ c. (4) et (5)
- ❑ d. (1), (3) et (4)
- ❑ e. (1), (2) et (5)

Mécanismes réactionnels

27. **À basse température, l'équation de vitesse de la réaction : $CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$ est donnée par l'expression : $v = k \cdot [NO_2]^2$. Quel mécanisme est compatible avec cette expression ?**

- ❑ a. $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$
- ❑ b. $2\ NO_2 \rightarrow N_2O_4$ (rapide)
  $N_2O_4 + 2\ CO \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ NO$ (lente)
- ❑ c. $2\ NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$ (lente)
  $NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$ (rapide)
- ❑ d. $2\ NO_2 \rightarrow 2\ NO + O_2$ (rapide)
  $2\ CO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2$ (lente)
- ❑ e. Aucun des mécanismes proposés n'est compatible.

28. **À partir du diagramme suivant :**

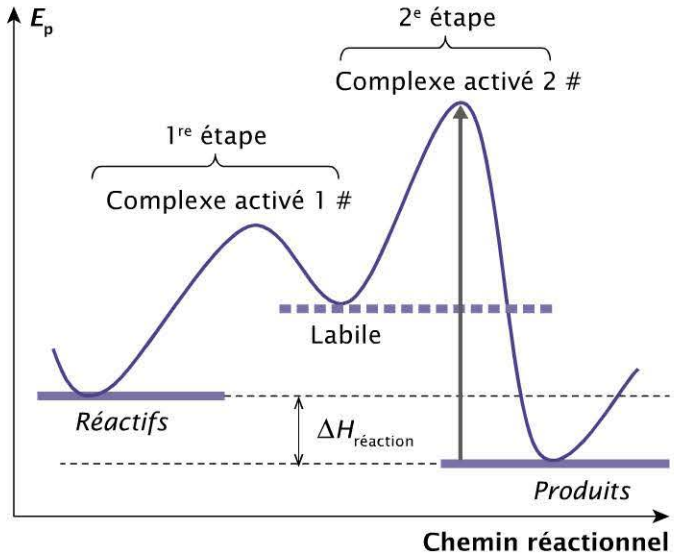


Copyright © 2015 Dunod.

On peut conclure que :

- ❑ a. la deuxième étape du mécanisme est déterminante.
- ❑ b. la première étape du mécanisme est déterminante.
- ❑ c. les deux étapes du mécanisme sont déterminantes.
- ❑ d. ce diagramme ne permet pas de désigner l'étape déterminante.
- ❑ e. pour établir l'étape déterminante, il faut connaître le mécanisme.

29. Dans le diagramme suivant :



La flèche grise représente :

- ❑ a. l'énergie d'activation de la première étape de la réaction directe.
- ❑ b. l'énergie d'activation de la deuxième étape de la réaction directe.
- ❑ c. l'énergie d'activation de la première étape de la réaction inverse.
- ❑ d. l'énergie d'activation de la deuxième étape de la réaction inverse.
- ❑ e. l'énergie d'activation de la réaction globale.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

Aspect qualitatif

1. **e.** Pour la réaction A + 2 B → 2 C, l'équation cinétique pour la formation de C est impossible à déduire à partir des données fournies. En effet, les coefficients stœchiométriques ne peuvent être pris comme ordres partiels que si la réaction s'effectue en une seule étape (acte élémentaire). Dans ce cas-ci, rien ne nous indique si cette réaction a lieu en une ou plusieurs étapes.

2. **a.** Si les concentrations sont mesurées en mol · L^{-1} et le temps en minutes, les unités de la vitesse seront exprimées en mol · L^{-1} · min^{-1}. En effet, la vitesse d'un processus chimique est définie par le rapport entre la variation de la concentration d'une espèce choisie (réactif ou produit) et la durée pendant laquelle cette variation a lieu.

3. **e.** La vitesse d'élimination du CO(*g*) de l'atmosphère terrestre par les champignons du sol est constante, c'est-à-dire qu'elle n'est pas influencée par la concentration en réactif. De ce fait, l'ordre apparent de cette réaction d'élimination sera de 0 et les unités de la constante cinétique de ce processus seront les mêmes que celles de la vitesse, à savoir mol · L^{-1} · s^{-1}.

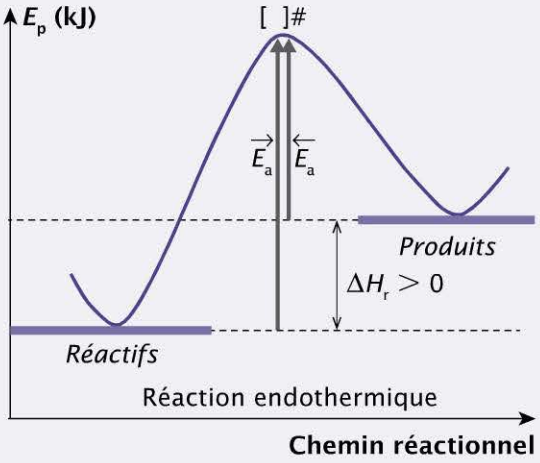
4. **c.** Lors d'un acte élémentaire, l'ordre de la réaction est égal à la molécularité, c'est-à-dire aux coefficients stœchiométriques des espèces considérées. Ainsi, les ordres partiels des réactifs sont égaux aux coefficients stœchiométriques de chacun d'eux : seules les réactions 1 et 4 satisfont à ce critère.

1) $Cl_2 + CO \rightarrow Cl_2CO$ $\qquad v = k \cdot [Cl_2] \cdot [CO]$

4) $2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$ $\qquad v = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$

5. **e.** L'ordre d'une réaction ne peut être déterminé qu'expérimentalement. Les autres affirmations sont fausses. En effet :
- l'ordre d'une réaction peut être fractionnaire (a) *Exemple* : $H_2 + Br_2 \rightarrow 2\ HBr$ et $v = k \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{1/2}$;
- une réaction du second ordre est bimoléculaire uniquement si elle se déroule en une seule étape (acte élémentaire) (b) ;
- l'ordre d'une réaction ne peut être déduit à partir d'une réaction stœchiométrique correctement équilibrée que s'il s'agit d'un acte élémentaire (une seule étape) (c) ;
- une élévation de température augmente la vitesse des réactions chimiques par l'intermédiaire de la constante cinétique mais n'affecte pas l'ordre de la réaction (d).

6. **c.** Une réaction dont l'énergie d'activation de la réaction directe est plus grande que l'énergie d'activation de la réaction inverse est une réaction endothermique. L'énergie potentielle des produits est plus élevée que celle des réactifs :



Nb : le diagramme d'évolution de la réaction ne donne aucune information sur ΔS.

Par conséquent, la réaction est endothermique ($\Delta H_{réaction} > 0$).

7. **e.** Pour une réaction chimique

$\vec{E}_a - \overleftarrow{E}_a = \Delta H_{réaction}$

Si l'énergie d'activation de la réaction directe est égale à l'énergie d'activation de la réaction inverse, alors les réactifs et les produits ont la même énergie potentielle et $\Delta H_{réaction} = 0$

Copyright © 2015 Dunod.

Conseil méthodologique

Voir schéma réponse 6

8. **b.** La vitesse de réaction de l'hydrolyse de la thioacétamide, CH_3CSNH_2 (TA), en milieu acide à 25 °C est égale à : $v = k \cdot [H^+] \cdot [TA]$

Si on introduit un réactif qui consomme les H^+ de la solution, $[H^+]$ va diminuer et la vitesse de réaction va décroître. La constante cinétique (k) diminue légèrement (collisions moins fréquentes, donc Z diminue). Seules la température et la nature du solvant vont affecter la constante cinétique de manière importante.

9. **d.** Si la température augmente de 25 °C à 75 °C, la constante cinétique (k) augmente selon la relation d'Arrhénius :

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Par conséquent, comme la vitesse est directement proportionnelle à la constante cinétique, cette dernière augmente également.

10. **e.** Pour la loi des vitesses de la réaction de dimérisation du $NO_2(g)$ à basse température :

$$-\frac{d[NO_2]}{dt} = k \cdot [NO_2]^2$$

la valeur de la constante cinétique (k) changera :

– si la température varie (relation d'Arrhénius, voir réponse 9) ;

– si on effectue la réaction dans un solvant plutôt qu'en phase gazeuse.

En solution, toutes les molécules réagissant sont constamment soumises à des forces exercées par plusieurs molécules voisines de solvant. Très souvent, la vitesse de la réaction n'est alors déterminée que par la vitesse de diffusion des molécules de réactifs. Cette dernière étant contrôlée par la viscosité du solvant.

11. **d.** La constante cinétique d'une réaction dépend légèrement de la concentration en réactifs (voir réponse 8).

Les autres affirmations sont fausses :

– Les réactions endothermiques n'ont pas nécessairement une énergie d'activation plus élevée que les réactions exothermiques (a). Par contre, $\vec{E_a} > \overleftarrow{E_a}$

– Pour une réaction, la loi des vitesses dépend de la concentration des réactifs et non de toutes les espèces présentes dans l'équation stœchiométrique (b).
$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$

– La vitesse d'une réaction catalysée est dépendante de la concentration en catalyseur (c). Si le catalyseur est hétérogène, sa surface spécifique est très importante. Plus il y a de catalyseur, plus la surface sera grande et plus la vitesse de réaction sera élevée.
Il peut y avoir plusieurs étapes lentes (étapes déterminantes) dans un mécanisme complexe (e).

Aspect quantitatif

12. **d.** Pour la réaction hypothétique, $A + 2\,B \rightarrow 3\,C + D$:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

$$\rightarrow \frac{d[C]}{dt} = -\frac{3}{2}\frac{d[B]}{dt}$$

13. **d.** Pour la réaction $3\,H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$:

$$v = -\frac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NH_3]}{dt}$$

$$\rightarrow \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt}$$

14. **b.** Soit la réaction, $A + 2B \rightarrow C + 2D$:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[D]}{dt}$$

Si la vitesse initiale $-\frac{d[A]}{dt}$ à $t = 0$ vaut $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1} · s^{-1}, alors la valeur de $-\frac{d[B]}{dt}$ à $t = 0$ vaudra :

$$\frac{d[B]}{dt} = 2 \times \frac{d[A]}{dt} = 2 \times 2{,}6 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 5{,}2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

15. **e.** Si la réaction A(g) + 2 B(g) → C(g) + D(g) est un processus élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques. Par conséquent, la vitesse initiale s'écrira : $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$

Réalisons un tableau d'avancement :

	A	B	C	D
p_{initiale} (atm)	0,60	0,80	–	–
p_{finale} (atm)	$0,60 - x$ $= 0,60 - 0,20$ $= 0,40$	$0,80 - 2x$ $= 0,80 - 0,40$ $= 0,40$	$0,20 (= x)$	x $= 0,20$

La vitesse de la réaction relative à la vitesse initiale vaut :

$$\frac{v_{\text{finale}}}{v_{\text{initiale}}} = \frac{k \cdot [A]_{\text{finale}} \cdot [B]^2_{\text{finale}}}{k \cdot [A]_{\text{initiale}} \cdot [B]^2_{\text{initiale}}} \quad \textbf{[1]}$$

Or, $n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \rightarrow \frac{n}{V} (= C) = \frac{P}{R \cdot T}$

Les facteurs «$(R \cdot T)^{-1}$» s'annulent au dénominateur et au numérateur de l'équation **[1]** :

$$\frac{v_{\text{finale}}}{v_{\text{initiale}}} = \frac{k \cdot (p_A)_{\text{finale}} \cdot (p_B)^2_{\text{finale}}}{k \cdot (p_A)_{\text{initiale}} \cdot (p_B)^2_{\text{initiale}}} = \frac{k \times (0,4 \text{ atm}) \times (0,40 \text{ atm})^2}{k \times (0,6 \text{ atm}) \times (0,80 \text{ atm})^2} = \frac{0,064}{0,384} = \frac{1}{6}$$

Méthode des vitesses initiales et par intégration

16. **c.** Pour la réaction suivante : $Cl_2(g) + 2\ NO(g) \rightarrow 2\ NOCl(g)$

Si seule la concentration en $Cl_2(g)$ est doublée et que la vitesse augmente d'un facteur 2, l'ordre partiel par rapport à Cl_2 est obligatoirement 1.

$$\frac{v_{\text{finale}}}{v_{\text{initiale}}} = 2 = \frac{k \cdot [Cl_2]^{\alpha}_{\text{finale}} \cdot [NO]^{\beta}_{\text{finale}}}{k \cdot [Cl_2]^{\alpha}_{\text{initiale}} \cdot [NO]^{\beta}_{\text{initiale}}} = \frac{[2]^{\alpha} \cdot [NO]^{\beta}}{[1]^{\alpha} \cdot [NO]^{\beta}}$$

$$2 = \left(\frac{2}{1}\right)^{\alpha} \quad \rightarrow \quad \alpha = 1$$

Si on double la concentration des deux réactifs et que la vitesse augmente d'un facteur 8, l'ordre par rapport à NO(g) est 2 : $v = k \cdot [Cl_2] \cdot [NO]^2$

$$\frac{v_{\text{finale}}}{v_{\text{initiale}}} = 8 = \frac{[2]^1 \cdot [2]^{\beta}}{[1]^1 \cdot [1]^{\beta}} = 2 \times (2)^{\beta} \quad \rightarrow \quad \beta = 2$$

17. **c.** Soit la réaction en milieu aqueux à 25 °C : $3\ I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_3^- + 2\ SO_4^{2-}$

L'équation cinétique s'écrira : $v = k \cdot [I^-]^{\alpha} \cdot [S_2O_8^{2-}]^{\beta}$

Utilisons la méthode des vitesses initiales et comparons les expériences du tableau ci-dessous en gardant la concentration d'un des deux réactifs constante.

Expériences	$[I^-]_0$ (mol · L^{-1})	$[S_2O_8^{2-}]_0$ (mol · L^{-1})	t (s)
1	0,080	0,040	44,0
2	0,080	0,080	22,1
3	0,160	0,020	43,9
4	0,040	0,040	88,0

Copyright © 2015 Dunod.

En comparant les expériences 1 et 2, nous voyons que lorsqu'on double la concentration en $S_2O_8^{2-}$ en maintenant la concentration de I^- constante, la réaction est deux fois plus rapide. Par conséquent, la vitesse initiale double : $2 \times v_1 = v_2$.

$v = k' \cdot [S_2O_8^{2-}]^{\beta}$ avec $k' = k \cdot [I^-]^{\alpha}$

En remplaçant les concentrations par les valeurs du tableau et en faisant le rapport entre les deux vitesses initiales :

$$\frac{v_{\text{init 2}}}{v_{\text{init 1}}} = 2 = \frac{k' \cdot (0{,}080 \text{ mol} \cdot L^{-1})^{\beta}}{k' \cdot (0{,}040 \text{ mol} \cdot L^{-1})^{\beta}} = \left(\frac{2}{1}\right)^{\beta}$$

L'ordre par rapport à $S_2O_8^{2-}$ (β) ne peut être qu'égal à 1.

Remarque :

En comparant les expériences 1 et 4, nous voyons que lorsqu'on double la concentration en I^- en maintenant la concentration de $S_2O_8^{2-}$ constante, la réaction est comme précédemment deux fois plus rapide. Par conséquent, la vitesse initiale double : $2 \times v_{\text{init}4} = v_{\text{init}1}$.

$v = k'' \cdot [I^-]^{\alpha}$ avec $k'' = k \cdot [S_2O_8^{2-}]^{\beta}$

En remplaçant les concentrations par les valeurs du tableau et en faisant le rapport entre les deux vitesses initiales :

$$\frac{v_{\text{init1}}}{v_{\text{init4}}} = 2 = \frac{k'' \cdot (0{,}080 \text{ mol} \cdot L^{-1})^{\alpha}}{k'' \cdot (0{,}040 \text{ mol} \cdot L^{-1})^{\alpha}} = \left(\frac{2}{1}\right)^{\alpha}$$

L'ordre par rapport à I^- (α) ne peut être qu'égal à 1.
L'équation cinétique de la réaction peut ainsi être exprimée : $v = k \cdot [I^-] \cdot [S_2O_8^{2-}]$

18. **a.** Si on se réfère à l'expérience 4 de l'exercice n° 17 où $[I^-]_0$ vaut également 0,0400 mol · L^{-1} mais où $[S_2O_8^{2-}]_0$ vaut 1/3 de la concentration proposée dans l'énoncé, on peut supposer que si $[S_2O_8^{2-}]_0$ est trois fois plus élevée, la réaction ira trois fois plus vite. L'apparition de la couleur bleue se fera après un temps :

$t = 1/3 \times 88\,s = 29{,}3\,s$

19. **a.** Grâce au temps de demi-vie et au fait que la réaction est d'ordre un, nous pouvons calculer la valeur de la constante cinétique grâce à une formule découlant de la méthode par intégration :

$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - a \cdot k \cdot t$ **[2]**

Le temps de demi-vie est le temps qu'il faut à une substance pour que sa concentration diminue de moitié :

$[A]_t = 0{,}5 \cdot [A]_0$

La formule **[2]** devient : $\ln 0{,}5[A]_0 = \ln [A]_0 - a \cdot k \cdot t$

$\ln 0{,}5[A]_0 - \ln [A]_0 = - a \cdot k \cdot t$

$$\ln \frac{0{,}5[A]_0}{[A]_0} = \ln 0{,}5 = - a \cdot k \cdot t \quad \textbf{[3]}$$

Calculons la valeur de la constante cinétique :

$\ln 0{,}5 = - k \cdot 14\ h$

$\rightarrow k = 4{,}95 \cdot 10^{-2}\ h^{-1}$

Pour calculer le temps qu'il faudra au complexe pour que sa concentration tombe à 12,5 % de sa valeur initiale, transformons quelque peu l'équation **[3]** :

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$\ln \frac{0{,}125[\text{complexe}]_0}{[\text{complexe}]_0} = \ln 0{,}125 = -\ 4{,}95 \cdot 10^{-2}\ \text{h}^{-1} \cdot t$$

$$\rightarrow t = 42\ \text{h}$$

20. **b.** Soit la réaction d'ordre un : $CH_3N{=}NCH_3(g) \rightarrow N_2(g) + C_2H_6(g)$

Grâce à l'équation **[3]**, calculons la valeur de la constante cinétique à partir du temps de demi-vie :

$\ln 0{,}5 = -a \cdot k \cdot t$

avec a (coefficient stœchiométrique devant l'azométhane) = 1 et t = 1,02 s :

$\ln 0{,}5 = -\ k \cdot 1{,}02\ \text{s}$

$\rightarrow k = 0{,}6796\ \text{s}^{-1}$

Afin d'utiliser la formule découlant de la méthode par intégration **[2]**, convertissons la masse en concentration :

$$n = C \cdot V = \frac{m}{M} \rightarrow C = \frac{m}{M \cdot V}$$

Si m_0 = 45 mg, V = 300 mL = 0,300 L et que T = 300 °C = 573,15 K :

$$C = \frac{45 \cdot 10^{-3}\ \text{g}}{58{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0{,}300\ \text{L}} = 2{,}58 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(1) L'équation **[2]** devient alors :

$\ln [\text{azométhane}]_t = \ln (2{,}58 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) - 0{,}6796\ \text{s}^{-1} \times 10\ \text{s}$

$\rightarrow [\text{azométhane}]_t = 2{,}89 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Cette concentration molaire est ensuite convertie en masse :

$$C = \frac{m}{M \cdot V} \rightarrow m = M \cdot C \cdot V = 58{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2{,}89 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0{,}300\ \text{L}$$

$$m = 5{,}03 \cdot 10^{-5}\ \text{g} = 0{,}050\ \text{mg}$$

(2) Sachant que :

$$n = \frac{m}{M} = C \times V_{\text{solution}} \rightarrow C = \frac{m}{M \times V_{\text{solution}}}$$

l'équation

$$\ln \frac{[\text{azométhane}]_t}{[\text{azométhane}]_0} = -\ a \cdot k\ \cdot t$$

devient :

$$\ln \left(\frac{\dfrac{m_t}{(M \times V_{\text{solution}})}}{\dfrac{m_0}{(M \times V_{\text{solution}})}} \right) = \ln \frac{m_t}{m_0} = -\ a \cdot k\ \cdot t$$

$$\ln \frac{m_t}{m_0} = -\ a \cdot k\ \cdot t$$

$$\ln \frac{m_t}{45\ \text{mg}} = -1 \times 0{,}6796\ \text{s}^{-1} \times 3\ \text{s}$$

$$\rightarrow m_t = 5{,}859\ \text{mg}$$

Copyright © 2015 Dunod.

Convertissons cette masse en quantité de matière :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{5{,}859 \cdot 10^{-3}\ \text{g}}{58{,}10\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}01 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}$$

Or, la quantité de matière initiale était de :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{45 \cdot 10^{-3}\ \text{g}}{58{,}10\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7{,}74 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{réagit}} = n_{\text{initial}} - n_{\text{excès}} = 7{,}74 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} - 1{,}01 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} = 6{,}74 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}$$

Cette quantité de matière est ensuite convertie en pression :

$$n = \frac{P \cdot V}{\text{R} \cdot T} \rightarrow P = \frac{n \cdot \text{R} \cdot T}{V} = \frac{6{,}74 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \times 0{,}082\ \text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 573{,}15\ \text{K}}{0{,}3\ \text{L}}$$

$$\rightarrow p = 0{,}106\ \text{atm}$$

21. **d.** Soit la réaction d'ordre deux : $2\ \text{NO}(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + \text{O}_2(g)$

Pour déterminer la constante cinétique, utilisons la formule découlant de la méthode par intégration :

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + \text{a} \cdot \text{k} \cdot t$$

avec $[\text{NO}]_0 = 2{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}]_t = 2{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a (coefficient stœchiométrique devant NO) = 2 et $t = 2{,}0 \cdot 10^3$ s :

$$\frac{1}{2{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{1}{2{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} + 2 \times \text{k} \times 2{,}0 \cdot 10^3\ \text{s}$$

$$\rightarrow \text{k} = 3{,}6 \cdot 10^{-2}\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

22. **d.** Soit la réaction du second ordre : $2\ \text{NO}_2(g) \rightarrow 2\ \text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$

Pour déterminer le temps nécessaire pour que 1/90 de la quantité initiale de $\text{NO}_2(g)$ ait été consommée à cette température, utilisons la formule découlant de la méthode par intégration :

$$\frac{1}{[\text{NO}]_t} = \frac{1}{[\text{NO}]_0} + 2\ \text{k} \cdot t$$

avec $(p_{\text{NO}})_0 = 1$ atm, $(p_{\text{NO}})_t = 0{,}1$ atm

Convertissons les pressions en concentrations molaires :

$$n = \frac{P \cdot V}{\text{R} \cdot T} \rightarrow \frac{n}{V}(= C) = \frac{P}{\text{R} \cdot T} = \frac{P}{0{,}082\ \text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 627\ \text{K}}$$

$$\rightarrow [\text{NO}]_0 = 1{,}945 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1},\ [\text{NO}]_t = 1{,}945 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le temps nécessaire pour que 1/90 de la quantité initiale de $\text{NO}_2(g)$ ait été consommée à cette température peut alors être calculé :

$$\frac{1}{1{,}945 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{1}{1{,}945 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} + 2 \times 1{,}70\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times t$$

$$\rightarrow t = 136{,}1\ \text{s}$$

L'effet de la température

23. **a.** La dénaturation d'un virus a une énergie d'activation égale à $586\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour calculer le temps de demi-vie à une autre température, nous allons calculer par quel facteur la vitesse

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

(à 29,6 °C, soit 302,75 K) est modifiée à la nouvelle température (37 °C, soit 310,15 K) : $v_{302} = x \times v_{310}$

$$\frac{v_{302}}{v_{310}} = \frac{k_{302}}{k_{310}} = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot 302{,}75\ K}\right)}{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot 310{,}15\ K}\right)} = \frac{\exp\left(\frac{-586 \cdot 10^3\ J \cdot mol^{-1}}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 302{,}75\ K}\right)}{\exp\left(\frac{-586 \cdot 10^3\ J \cdot mol^{-1}}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 310{,}15\ K}\right)} = 0{,}00387$$

$\rightarrow v_{302} = 0{,}00387 \times v_{310}$

La vitesse de la dénaturation à 302,75 K est donc plus petite que la vitesse de dénaturation à 310,15 K.

Le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) à 310,15 K sera, par conséquent, plus petit que 4,5 heures :

$t_{1/2} = 0{,}00387 \times 4{,}5\ h = 0{,}0174\ h = 1{,}04\ min$

24. **c.** Soient les données : $T_1 = 45\ °C = 318{,}15\ K$ $\quad k_1 = 6{,}2 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$T_2 = 55\ °C = 328{,}15\ K$ $\quad k_2 = 2{,}1 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

Pour calculer l'énergie d'activation de cette réaction, faisons le rapport des deux constantes cinétiques :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_1}\right)}{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_2}\right)} = \frac{\exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_1}\right)}{\exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_2}\right)}$$

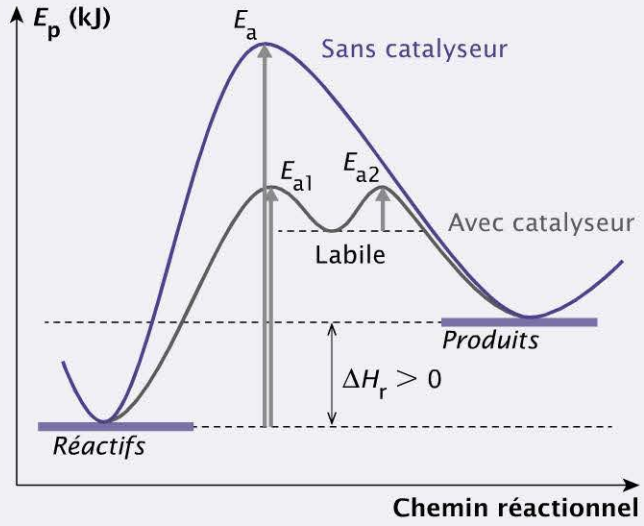
$$\rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln \frac{6{,}2 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}}{2{,}1 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}} = \frac{-E_a}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}\left(\frac{1}{318{,}15\ K} - \frac{1}{328{,}15\ K}\right)$$

$E_a = 105\ 892\ J \cdot mol^{-1} = 1{,}1 \cdot 10^2\ kJ \cdot mol^{-1}$

L'effet d'un catalyseur

25. **d.** Un catalyseur est une substance qui n'apparaît pas dans le bilan stœchiométrique et ne change pas la constante d'équilibre mais qui, introduite en petites quantités, modifie le profil énergétique pour passer des réactifs aux produits et **réduit l'énergie d'activation** :



Copyright © 2015 Dunod.

26. **c.** (voir profil énergétique réponse 25)

Un catalyseur est une substance qui affecte l'état de transition (complexe activé) d'une réaction et la vitesse de la réaction directe d'un acte élémentaire.

Un catalyseur n'affecte pas la chaleur de réaction (ΔH_r), ni la variation d'enthalpie libre de la réaction (ΔG_r), ni l'énergie potentielle des réactifs.

27. **c.** À basse température, l'équation de vitesse de la réaction

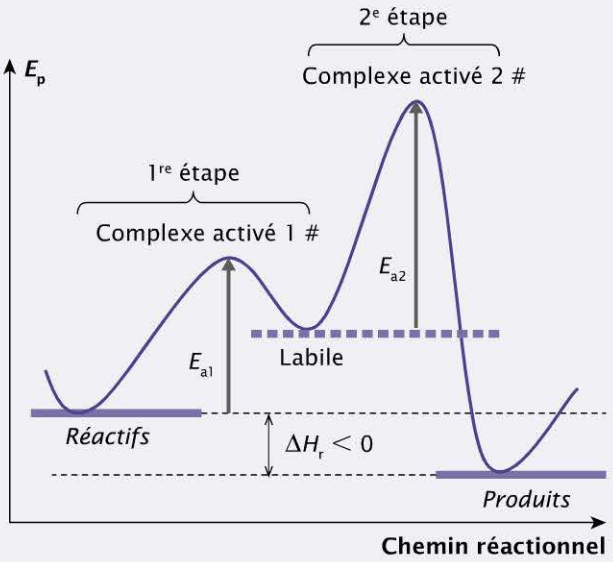
$CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$

est donnée par l'expression :

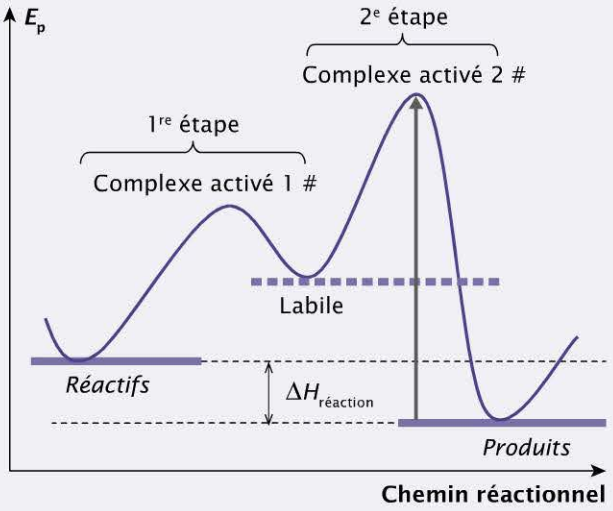
$v = k \cdot [NO_2]^2$

Nous devons tenir compte que :
- la somme des réactions dans les mécanismes proposés doit donner la réaction globale ci-dessus (voir fiche 14) ;
- l'étape la plus lente du mécanisme impose sa vitesse à l'ensemble des actes élémentaires du mécanisme et obéira à l'équation cinétique : $v = k \cdot [NO_2]^2$ (→ exclusion de la proposition b) ;
- les étapes des mécanismes sont des actes élémentaires. De ce fait, l'ordre de chaque étape est égal à la molécularité, c'est-à-dire aux coefficients stœchiométriques des espèces considérées (→ exclusion de la proposition a) ;
- l'étape lente conditionne la vitesse de tous les actes élémentaires (→ exclusion de la proposition d).

28. **a.** La deuxième étape du mécanisme est déterminante car $E_{a2} > E_{a1}$.



29. **c.** Dans le diagramme, la flèche grise représente l'énergie d'activation de la première étape de la réaction inverse.



Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Vrai ou faux

		Vrai	Faux
1.	La vitesse directe et la vitesse inverse d'une réaction chimique sont toujours égales.	☐	☐
2.	Pour définir la vitesse d'une réaction chimique, on peut se référer soit aux réactifs, soit aux produits de réaction.	☐	☐
3.	La vitesse d'une réaction chimique s'exprime toujours en $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.	☐	☐
4.	Pour mesurer la vitesse instantanée d'une réaction, il faut prendre le coefficient angulaire de la tangente au temps $t = 0$ d'un graphique $[A] = f(t)$.	☐	☐
5.	La loi des vitesses d'une réaction dépend des réactifs et des produits.	☐	☐
6.	La vitesse d'une réaction dépend de la température.	☐	☐
7.	La constante cinétique d'une réaction chimique représente une vitesse.	☐	☐
8.	L'ordre global d'une réaction chimique n'est pas corrélé aux ordres partiels de celle-ci.	☐	☐
9.	Les ordres de réaction ne peuvent être que des nombres entiers.	☐	☐
10.	Pour pouvoir déterminer l'ordre global de n'importe quelle réaction chimique, il est impératif de connaître l'équation stœchiométrique équilibrée.	☐	☐
11.	Il existe plusieurs méthodes permettant de déterminer la vitesse d'une réaction chimique.	☐	☐
12.	Il existe toujours une relation entre l'ordre et les coefficients stœchiométriques d'une réaction équilibrée.	☐	☐
13.	La méthode par intégration donne des relations linéaires quel que soit l'ordre considéré.	☐	☐
14.	Pour une réaction d'ordre 1, la constante de vitesse s'exprime toujours par unité de temps.	☐	☐
15.	L'énergie d'activation est une grandeur qu'on détermine expérimentalement en réalisant plusieurs fois la réaction en modifiant les concentrations en réactifs.	☐	☐
16.	La vitesse d'une réaction augmente avec la température uniquement à cause d'une augmentation de la fréquence des collisions.	☐	☐
17.	En réagissant, les réactifs doivent toujours passer par un état de complexe activé.	☐	☐
18.	Lorsque l'équation cinétique révèle que l'ordre n'est pas égal à la molécularité, alors la réaction est une réaction complexe.	☐	☐

Copyright © 2015 Dunod.

19. Pour tenter de reconnaître un acte élémentaire, il faut comparer l'ordre à la molécularité. ☐ ☐

20. Une réaction complexe obéit à un mécanisme constitué d'étapes élémentaires. ☐ ☐

21. Dans un mécanisme, il y a toujours une étape élémentaire déterminante. ☐ ☐

22. Le profil énergétique d'une réaction chimique est le même, que la réaction soit endo-ou exothermique. ☐ ☐

23. Un catalyseur a pour fonction de diminuer l'énergie d'activation d'une réaction chimique. ☐ ☐

24. Un inhibiteur a pour effet de diminuer la vitesse d'une réaction chimique. ☐ ☐

25. Un catalyseur n'a aucun effet sur la constante d'équilibre de la réaction. ☐ ☐

26. Si on connaît la variation d'enthalpie d'une réaction chimique et son énergie d'activation, alors on peut très facilement déduire l'énergie d'activation de la réaction inverse. ☐ ☐

27. La vitesse d'une réaction est indépendante de la nature du solvant dans lequel se passe la réaction. ☐ ☐

28. La surface spécifique d'un réactif a un effet important sur la vitesse d'une réaction chimique. ☐ ☐

29. La fréquence des collisions est indépendante de la température. ☐ ☐

30. Un labile est un intermédiaire de réaction qu'on peut isoler dans certaines conditions. ☐ ☐

31. Il peut y avoir plusieurs mécanismes compatibles avec la loi cinétique d'une réaction. ☐ ☐

32. Le complexe activé est une espèce qui apparaît au cours d'une étape et disparaît au cours d'une autre étape. ☐ ☐

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Réponses

1. **Faux.** La vitesse directe et la vitesse inverse d'une réaction ne sont égales que si on est à l'équilibre dynamique. Lorsqu'on est loin de l'équilibre, au moment du mélange des réactifs, la vitesse de la réaction directe est beaucoup plus grande que la vitesse de la réaction inverse. Cette dernière augmente à mesure que la quantité de produits formés devient importante.

2. **Vrai.** Pour suivre la vitesse d'une réaction chimique, on peut en effet soit suivre la disparition d'un réactif, soit suivre l'apparition d'un produit. Le choix est généralement dicté par la facilité expérimentale. Il est en effet aisé de suivre la disparition ou l'apparition d'une substance colorée ou d'une substance gazeuse.

Pour une réaction quelconque :
a A + b B → c C

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt}$$

3. **Vrai.** Lorsqu'on étudie la vitesse d'une réaction en suivant la disparition d'un réactif par exemple, on mesure en fait une variation de concentration par intervalle de temps. La concentration se mesure en mol · L^{-1} et le temps en s. La vitesse est une grandeur toujours positive exprimée en mol · L^{-1} · s^{-1}.

4. **Faux.** Pour mesurer la vitesse instantanée d'une réaction chimique, il faut mesurer le coefficient angulaire de la tangente au temps considéré, c'est-à-dire à n'importe quel moment de la réaction. Au temps $t = 0$, la vitesse instantanée est appelée vitesse initiale.

5. **Faux.** L'équation cinétique d'une réaction chimique dépend de la constante cinétique (k) et de la concentration des réactifs uniquement. Dans la plupart des cas, comme on travaille loin de l'équilibre, seule la réaction directe a une vitesse appréciable. Les produits n'interviennent donc jamais. Attention, certains réactifs peuvent ne pas intervenir si l'ordre qui affecte leur concentration est égal à 0.

6. **Vrai.** La vitesse d'une réaction chimique dépend de la température par l'intermédiaire de la relation d'Arrhénius :

$$k = P \cdot Z \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

En règle générale, plus la température d'une réaction est élevée, plus la vitesse est grande. Lors d'une expérience de cinétique, la température doit toujours être indiquée et surtout maintenue constante pendant tout le processus.

7. **Vrai.** La constante cinétique (k) représente la vitesse que prendrait la réaction si les concentrations en réactifs étaient unitaires. Dans ce cas, quel que soit l'ordre par rapport aux réactifs, comme les concentrations des réactifs valent toujours 1 mol · L^{-1}, $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} = k \cdot [1M]^{\alpha} \cdot [1M]^{\beta}$.

Par conséquent, $v = k$.

8. **Faux.** L'ordre global d'une réaction chimique est corrélé aux ordres partiels par rapport aux réactifs. L'ordre global est en effet la somme des ordres partiels.

9. **Faux.** Les ordres de réaction peuvent être des nombres entiers : le plus souvent 0, 1, 2 ou 3. Mais ils peuvent aussi être fractionnaires. Exemple : la pyrolyse de l'éthanal (CH_3–CHO) en méthane et monoxyde de carbone possède un ordre de 3/2 par rapport à l'éthanal :

$v = k \cdot [CH_3\text{–}CHO]^{3/2}$.

La réaction du dihydrogène avec le dibrome :

$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2\ HBr(g)$

$v = k \cdot [H_2]^1 \cdot [Br_2]^{1/2}$

10. **Faux.** La détermination de l'ordre par rapport à un réactif se fait toujours expérimentalement. En effet, il n'y a pour la plupart des réactions, aucun lien entre l'ordre et la molécularité (ou coefficients stœchiométriques).

Par contre, pour les actes élémentaires, c'est-à-dire les réactions qui se passent en une seule étape, l'ordre est égal à la molécularité

11. **Vrai.** Il existe trois méthodes qui permettent de déterminer les ordres partiels de réaction : la méthode par intégration, la méthode des vitesses initiales et la méthode de van't Hoff. Le choix de la méthode est laissé à l'appréciation de l'expérimentateur.

12. **Faux.** Voir réponse 10.

Copyright © 2015 Dunod.

13. **Vrai.** La méthode par intégration permet d'obtenir des droites quel que soit l'ordre.
Pour l'ordre 0, on obtient une relation linéaire si on porte la concentration d'un réactif ou d'un produit, en fonction du temps (de pente négative).
Pour l'ordre 1, on obtient une relation linéaire si on porte le logarithme népérien de la concentration d'un réactif ou d'un produit, en fonction du temps (de pente négative).
Pour l'ordre 2, on obtient une relation linéaire si on porte l'inverse de la concentration d'un réactif ou d'un produit, en fonction du temps (de pente positive).

14. **Vrai.** Par la méthode d'intégration, on voit que la réaction d'ordre 1 doit donner une relation linéaire si on porte le logarithme népérien de la concentration en fonction du temps. Comme le logarithme n'a pas d'unités, seul le temps est à prendre en considération. s^{-1} est l'unité S.I.

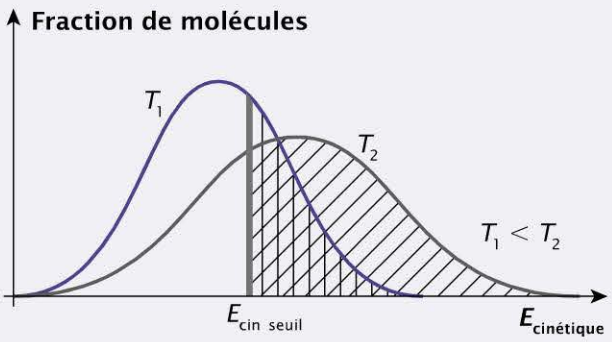
$$v = k \cdot [A]^1 \rightarrow k = \frac{v}{[A]} = \frac{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}{mol \cdot L^{-1}} = s^{-1}$$

15. **Faux.** Pour obtenir la constante de vitesse d'une réaction chimique, il faut réaliser plusieurs fois la réaction, non pas en modifiant les concentrations, mais plutôt en modifiant la température.

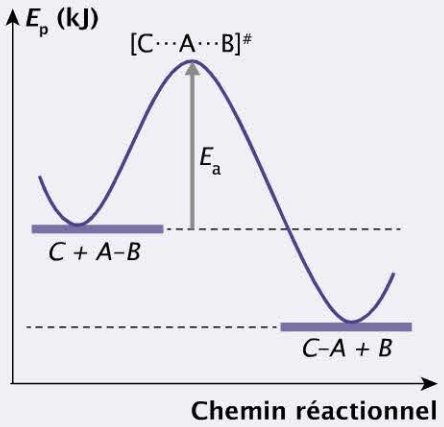
La relation à vérifier est la suivante :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

16. **Faux.** La vitesse d'une réaction augmente lorsque la température augmente en partie parce que le nombre de collisions augmente suite au déplacement plus rapide des particules dans le milieu réactionnel. Elle augmente surtout parce que la fraction de molécules qui ont une énergie cinétique suffisante pour franchir la barrière d'activation devient plus importante.



17. **Vrai.** Lors d'une réaction chimique, l'énergie à fournir aux molécules doit être suffisante pour pouvoir franchir la barrière énergétique du complexe activé. Le complexe activé est un état intermédiaire instable où les liaisons au sein des molécules de réactifs s'affaiblissent au profit de nouvelles liaisons qui se créent entre les réactifs pour conduire à la formation de produits.



18. **Vrai.** Une réaction complexe est composée d'étapes simples ou actes élémentaires à partir desquels on peut déduire l'équation cinétique de la réaction. Il n'y a que pour les actes élémentaires que l'ordre est égal à la molécularité.

19. **Vrai.** Pour un acte élémentaire, les ordres par rapport aux réactifs correspondent aux coefficients stœchiométriques qui affectent les réactifs dans l'équation chimique équilibrée. Par ailleurs, pour un acte élémentaire, il y a au plus deux molécules qui réagissent (exceptionnellement 3) et peu de liaisons sont rompues et formées. Dans une réaction complexe par exemple, toutes les étapes du mécanisme sont des actes élémentaires, pour lesquels on peut donc facilement établir l'équation cinétique correspondante.
Exemple : pour le processus élémentaire :
$NO_2(g) + NO_2(g) \rightarrow NO_3(g) + NO(g)$
$v = k \cdot [NO_2]^2$

20. **Vrai.** Une réaction complexe est composée d'étapes simples, ou actes élémentaires, à partir desquels on peut déduire l'équation cinétique de la réaction.
Exemple : on pense que la réaction

$$2\ NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2\ NO_2F(g)$$

se déroule selon le mécanisme suivant où deux étapes interviennent :

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$NO_2 + F_2 \rightarrow NO_2F + F$ $\quad v = k_1 \cdot [NO_2] \cdot [F_2]$

$NO_2 + F \rightarrow NO_2F$ $\quad v = k_2 \cdot [NO_2] \cdot [F]$

Si, dans l'énoncé, on faisait l'hypothèse que la deuxième étape est une étape lente, alors on sait que c'est elle qui déterminerait la vitesse de la réaction et $v_2 = k_2 \cdot [NO_2] \cdot [F]$
Cette équation cinétique fait appel au labile F et ne peut donc être présentée sous cette forme.
Comme on sait que le labile F apparaît au cours de la première étape et disparaît ensuite au cours de la deuxième étape, on peut admettre que la variation de sa concentration au cours du temps est nulle (cette hypothèse porte le nom d'hypothèse de stationnarité).

On peut donc écrire pour le labile :
vitesse d'apparition = vitesse de disparition

$$k_1 \cdot [NO_2] \cdot [F_2] = k_2 \cdot [NO_2] \cdot [F]$$

$$[F] = \frac{k_1 \cdot [NO_2] \cdot [F_2]}{k_2 \cdot [NO_2]}$$

en remplaçant [F] dans l'équation cinétique de l'acte élémentaire 2, on trouve :

$$\text{étape lente : } v = k_2 \cdot [NO_2] \cdot [F] = k_2 \cdot [NO_2] \cdot \frac{k_1 \cdot [NO_2] \cdot [F_2]}{k_2 \cdot [NO_2]} = k \cdot [NO_2] \cdot [F_2] \text{ avec } k = \frac{k_1}{k_2}$$

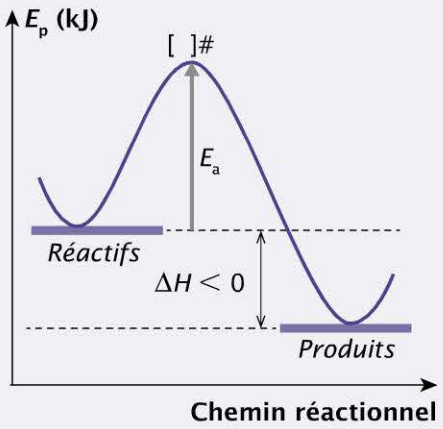
On peut donc conclure que l'hypothèse qui consistait à considérer la deuxième étape comme déterminante est parfaitement plausible car $v = v_2$.

21. **Vrai.** Dans un mécanisme complexe, toutes les étapes sont des actes élémentaires caractérisés par une vitesse propre à chaque étape. Cependant, l'étape la plus lente est déterminante. C'est en effet elle qui va conditionner la vitesse de toutes les étapes, si bien que toutes les étapes évolueront à la même vitesse.

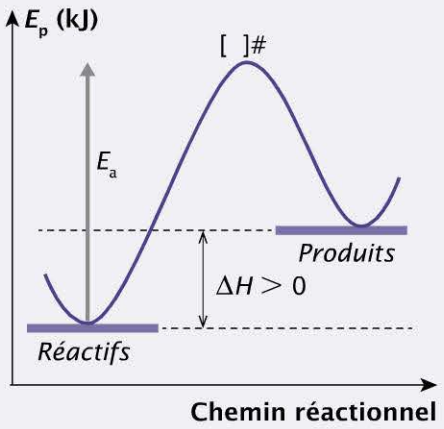
L'analogie suivante vous aidera à mieux comprendre : vous êtes sur une route où il est strictement interdit d'effectuer un dépassement et votre voiture, capable de faire du 250 $km \cdot h^{-1}$, se trouve derrière une voiture qui ne peut faire que du 90 $km \cdot h^{-1}$. Vous serez ainsi obligé de la suivre sans la dépasser et de ne rouler qu'à 90 $km \cdot h^{-1}$ de même que toutes les autres voitures qui vous suivent...

22. **Faux.** Les profils énergétiques des réactions exo- et endothermiques sont les suivants :

Réaction exothermique

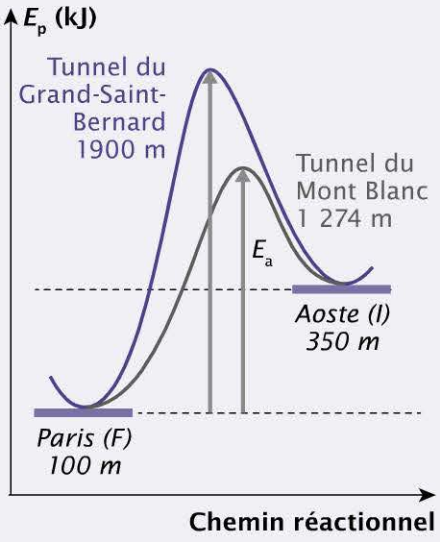


Réaction endothermique



23. **Vrai.** Un catalyseur sert à diminuer l'énergie d'activation d'une réaction chimique en modifiant le chemin réactionnel de celle-ci :

Copyright © 2015 Dunod.



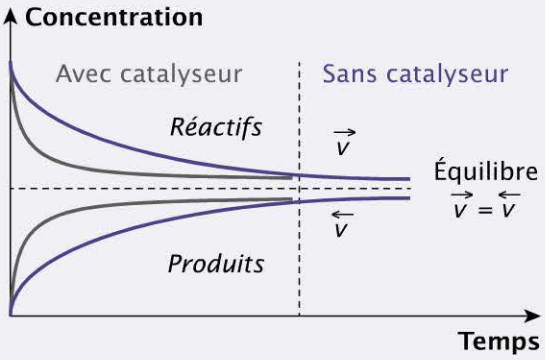
Pour se rendre de Paris à Aoste en Italie, on peut emprunter soit le tunnel du Mont-Blanc, soit le tunnel du Grand-St-Bernard. Le trajet qui vous demandera le moins de temps de montée, sera évidemment le tunnel du Mont-Blanc.

Dans la plupart des cas, le nouveau chemin réactionnel se divise en plusieurs étapes (voir fiche 13).

24. **Vrai.** Un inhibiteur joue le rôle inverse d'un catalyseur : il agit de manière plus ou moins importante sur la vitesse de réaction. On peut noter qu'un inhibiteur peut être le produit de la réaction lui-même. Les inhibiteurs ont un rôle particulièrement important au cours d'une catalyse enzymatique.

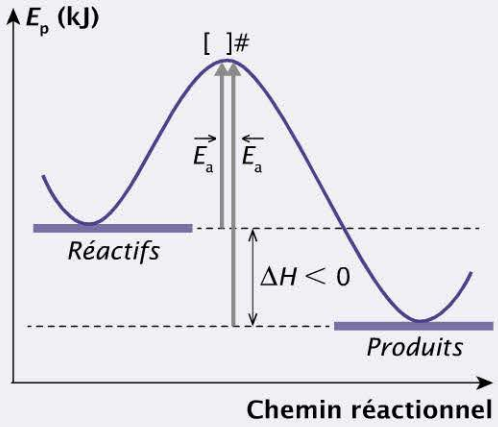
25. **Vrai.** Un catalyseur agit uniquement sur la vitesse des réactions directe et inverse mais ne modifie pas la position de l'équilibre, qui est déterminée, à une température donnée, par le type de réaction.

Grâce au catalyseur, on atteindra plus rapidement l'équilibre mais sa position ne sera pas modifiée.



26. **Vrai.** On peut voir dans le diagramme suivant que :

$\vec{E_a}$ (réaction inverse) – $\overleftarrow{E_a}$ (réaction directe) = $\Delta H_{réaction}$



27. **Faux.** Si les molécules de solvant sont volumineuses et s'attirent fortement, elles peuvent retarder le mouvement des molécules de réactifs et diminuer leur diffusion et la vitesse de réaction. Les molécules de solvant peuvent également avoir un effet de « cage » qui empêche les molécules de se rencontrer.

On observe généralement que la vitesse de réaction dépend de la constante diélectrique du solvant et de sa viscosité.

28. **Vrai.** Dans le cas des réactions se passant en milieu hétérogène, la surface spécifique d'un réactif est très importante. La réaction ne peut avoir lieu qu'aux surfaces de séparation des phases (interfaces).
Lorsque les produits sont fractionnés, la réaction est plus rapide. C'est le cas notamment des :

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

– aérosols (fines gouttelettes de liquide dispersées dans un gaz),

– mélanges de poudres finement broyées (fins grains de solides),

– mousses et écumes (bulles dans un liquide).

En effet, dans le cas de la matière fractionnée, la surface de contact entre les réactifs est importante, donc les possibilités de réaction nombreuses. La surface spécifique est la surface libre d'un solide par unité de masse.

29. **Faux.** La fréquence des collisions dépend, elle aussi, de la température puisqu'elle est corrélée à l'énergie cinétique des particules. Plus la température est élevée, plus l'énergie cinétique est importante, plus il y aura de rencontres entre les particules et plus le pourcentage de collisions efficaces sera grand. Cependant, cette dépendance est beaucoup moins importante que celle liée au facteur exponentiel $\exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$ de l'équation d'Arrhénius.

30. **Vrai.** Un labile est un intermédiaire de réaction qui apparaît au cours d'une étape élémentaire pour disparaître aussitôt au cours d'une autre étape du mécanisme. Les labiles n'apparaissent que dans les réactions complexes. On peut, dans certaines conditions, mettre ces intermédiaires de brève durée de vie en évidence par des méthodes spectroscopiques sophistiquées.

31. **Vrai.** Le mécanisme d'une réaction chimique ne peut être déduit que par l'expérience. Un mécanisme réactionnel est une reconstitution vraisemblable, à l'échelle microscopique, d'une réaction détaillée dans le temps et l'espace, ayant pour but de fournir une justification cohérente à l'observation des différentes caractéristiques de la réaction. L'aspect énergétique est, à chaque instant, un élément primordial du mécanisme. Si on peut croire à la vraisemblance de certains mécanismes, beaucoup demeurent inconnus et, pour la majorité, ils ne sont que des approximations, valables uniquement dans quelques cas limites.

32. **Faux.** Le complexe activé est l'état de transition qu'on trouve au sommet de la courbe de potentiel. C'est une espèce où les liaisons sont fragiles car soit non entièrement détruites, soit non entièrement formées. Dans une réaction élémentaire, le complexe activé conduit à la formation des produits. Dans une réaction complexe, le complexe activé de la première étape donne naissance à un labile (lui aussi intermédiaire de réaction de durée de vie brève puisqu'il apparaît au cours d'une étape pour disparaître aussitôt au cours d'une autre étape).

Copyright © 2015 Dunod.

Exercices

1. Si on mesure les concentrations en moles par litre et le temps en secondes, en quelle unité s'exprime la constante cinétique **(a)** d'une réaction d'ordre 0, **(b)** d'une réaction d'ordre 1 et **(c)** d'une réaction d'ordre 2 ?

2. Si les concentrations sont exprimées en mol · L^{-1} et le temps en secondes, quelles sont les unités de la vitesse et de la constante cinétique d'une réaction qui obéit à l'équation $v = k \cdot [A] \cdot [B]^{1/2}$?

3. Les termes suivants sont groupés deux à deux et sont quelque fois confondus l'un avec l'autre :

– vitesse de réaction et constante de vitesse d'une réaction ;

– ordre et molécularité ;

– énergie d'activation et complexe activé.

Donnez une brève définition et une explication (pour chaque terme de la paire) qui permettent de les distinguer.

4. Dans le cas d'une réaction endothermique, quelle est la valeur minimale que peut avoir l'énergie d'activation ?

5. Écrivez la loi des vitesses relative à chacune des réactions élémentaires suivantes ainsi qu'à chacune de leur réaction inverse.

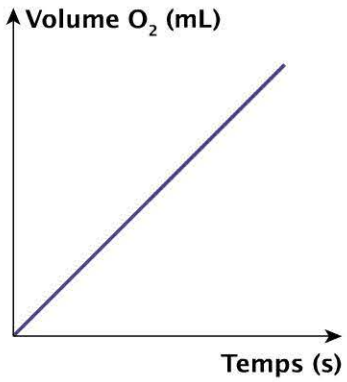
a) $NO_3(g) + CO(g) \rightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$

b) $NO_3(g) \rightarrow NO(g) + O_2(g)$

6. On réalise la décomposition de l'eau de Javel (NaClO) à 20 °C en présence d'un catalyseur :

$2\ NaClO(aq) \rightarrow O_2(g) + 2\ NaCl(aq)$

On mesure le volume de O_2 gazeux dégagé en fonction du temps et on obtient le graphique suivant :



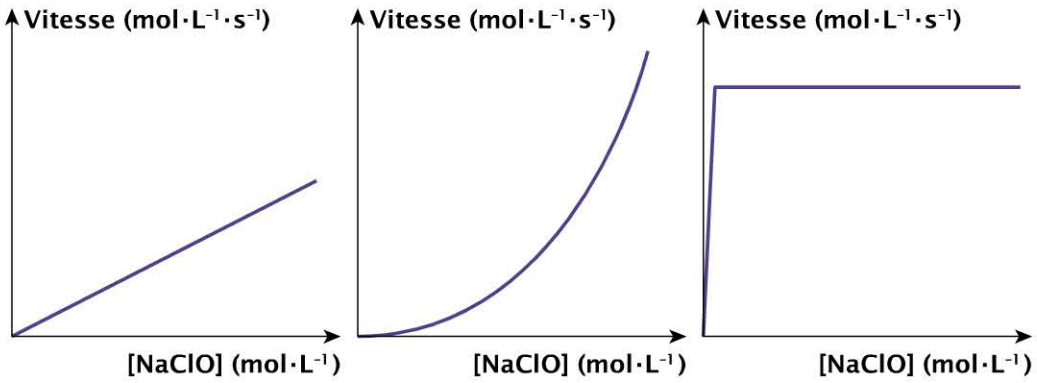
a) Quel est l'ordre de la réaction ? Justifiez.

b) Écrivez l'équation cinétique de la réaction de décomposition.

c) Comment détermineriez-vous la constante cinétique de cette réaction ? Quelles seraient ses unités ?

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

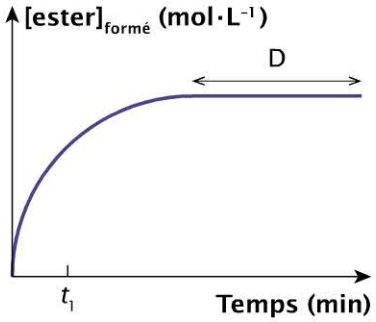
d) Lequel des graphiques suivants représente la vitesse de la réaction de décomposition en fonction de la concentration ?



e) Comment se modifierait le diagramme de la vitesse en fonction de la concentration si on diminuait la température à laquelle se fait la décomposition ? Indiquez-le sur le graphique et justifiez votre réponse.

7. Lors d'une estérification, A + B → Ester, on mesure la quantité d'ester formée au cours du temps.

Les résultats obtenus permettent de tracer le graphique suivant :



a) Comment estime-t-on la vitesse de la réaction au temps t_1 ?

b) Comment évolue la vitesse au cours du temps ? Justifiez.

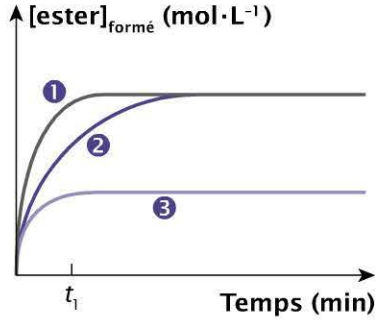
c) À quelles conditions expérimentales correspond le palier D de la courbe ?

d) L'estérification est réalisée à trois reprises (Exp 1, 2 et 3), en faisant varier les conditions expérimentales :

	[A] (mol · L^{-1})	[B] (mol · L^{-1})	T (°C)
Exp 1	0,100	0,100	70
Exp 2	0,100	0,200	20
Exp 3	0,100	0,200	70

Attribuez à chaque courbe, les conditions expérimentales impliquées.

Copyright © 2015 Dunod.



8. Déterminez graphiquement, à partir des données suivantes, l'énergie d'activation de la réaction : $N_2O_5(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) + ½\ O_2(g)$

T (K)	k (s^{-1})	T (K)	k (s^{-1})
338	$4{,}87 \cdot 10^{-3}$	**308**	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$
328	$1{,}50 \cdot 10^{-3}$	**298**	$3{,}46 \cdot 10^{-5}$
318	$4{,}98 \cdot 10^{-4}$	**273**	$7{,}87 \cdot 10^{-7}$

Trouvez l'ordre global de cette réaction et exprimez son équation de vitesse.

9. Les données suivantes sont obtenues, en phase gazeuse, pour la décomposition du CH_3NO_2, à 473 K : $CH_3NO_2 \rightarrow$ produits

t (min)	C (mol · L^{-1})	t (min)	C (mol · L^{-1})
0	0,200	**4**	0,187
1	0,197	**8**	0,175
2	0,193	**16**	0,153
3	0,190		

a) Montrez que cette réaction de décomposition est une réaction d'ordre 1.

b) Déterminez la constante cinétique de cette réaction.

c) À l'aide de cette constante (k), trouvez le temps que mettra la concentration pour décroître au quart de sa valeur initiale.

10. Une réaction dans laquelle, A, B et C réagissent pour former des produits est d'ordre 1 par rapport à A, d'ordre 2 par rapport à B et d'ordre 0 par rapport à C.

a) Écrivez l'équation cinétique de cette réaction.

b) Quel est l'ordre global de la réaction ?

c) Par quel facteur est multipliée la vitesse si on double la concentration de A, B et C restant constants ?

d) Par quel facteur est multipliée la vitesse si on double la concentration de B, A et C restant constants ?

e) Par quel facteur est multipliée la vitesse si on double la concentration de C, A et B restant constants ?

f) Par quel facteur est multipliée la vitesse si on double la concentration des trois réactifs ?

g) Si cette réaction était un acte élémentaire, quelle serait son équation stœchiométrique ?

h) Pensez-vous que cette réaction puisse être élémentaire ? Justifiez.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

11. D'après les données suivantes de vitesses initiales à 300 K pour la réaction :

$2\ NO_2(g) + O_3(g) \rightarrow N_2O_5(g) + O_2(g)$

Déterminez la loi des vitesses ainsi que la constante cinétique pour cette réaction.

$[NO_2]_0$ (mol · L^{-1})	$[O_3]_0$ (mol · L^{-1})	Vitesse initiale (mol · L^{-1} · s^{-1})
0,65	0,80	$2{,}61 \cdot 10^4$
1,10	0,80	$4{,}40 \cdot 10^4$
1,70	1,55	$1{,}32 \cdot 10^5$

12. A température élevée, le butadiène réagit pour former un dimère selon la réaction :

$2\ C_4H_6(g) \rightarrow C_8H_{12}(g)$

Les données suivantes sont récoltées :

$[C_4H_6]$ (mol · L^{-1})	t (s)	$[C_4H_6]$ (mol · L^{-1})	t (s)
0,01000	0	0,00313	3 600
0,00625	1 000	0,00270	4 400
0,00476	1 800	0,00241	5 200
0,00370	2 800	0,00208	6 200

a) Trouvez l'ordre de cette réaction.
b) Déterminez la constante de vitesse de cette réaction.
c) Quelle est la valeur du temps de demi-vie de cette réaction ?

13. Soit la réaction suivante à 56 °C : $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$

À partir des données suivantes :

Temps (s)	$[N_2O_5]$ (mol · L^{-1})	$[NO_2]$ (mol · L^{-1})	$[O_2]$ (mol · L^{-1})
240	0,0388	0,0314	0,0079
600	0,0197	0,0699	0,0175

a) Calculez la vitesse moyenne de la réaction à 56 °C.
b) Si cette réaction est d'ordre 1, écrivez son équation de vitesse.
c) Montrez, en vous servant d'une courbe de distribution de Maxwell-Boltzmann, que l'introduction d'un catalyseur dans un milieu réactionnel accélère la réaction chimique. Expliquez.

14. La décomposition de l'ozone atmosphérique se produit selon la réaction :

$O_3(g) \rightarrow O_2(g) + O(g)$

Une étude cinétique fournit les résultats suivants :

T (K)	k (L · mol^{-1} · s^{-1})	T (K)	k (L · mol^{-1} · s^{-1})
600	$3{,}37 \cdot 10^3$	1 400	$1{,}45 \cdot 10^8$
800	$3{,}58 \cdot 10^5$	1 600	$3{,}93 \cdot 10^8$
1 000	$5{,}90 \cdot 10^6$	1 800	$8{,}55 \cdot 10^8$
1 200	$3{,}81 \cdot 10^7$		

Copyright © 2015 Dunod.

a) Si l'équation cinétique obéissait à l'équation : $v = k \cdot [O_3]^{\alpha}$, que vaudrait α ?

b) Déterminez l'énergie d'activation (en $kJ \cdot mol^{-1}$) de cette réaction.

c) Déterminez le facteur pré-exponentiel de cette réaction et indiquez ses unités.

15. La réaction $SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$ est d'ordre 1 et sa constante cinétique vaut $2{,}2 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ à 320 °C. Quel pourcentage d'un échantillon de $SO_2Cl_2(g)$ subsistera si celui-ci est chauffé durant 5,0 heures à 320 °C ?

16. La décomposition de CH_3CHO en phase gazeuse est d'ordre 2, avec une constante de vitesse égale à $0{,}150\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ à 490 °C. Si au départ, la concentration de CH_3CHO est $0{,}012\ mol \cdot L^{-1}$, quelle sera alors cette concentration 5,0 min plus tard ?

17. Le temps de demi-vie d'une réaction d'ordre 0 et d'une réaction d'ordre deux dépend de la concentration initiale et de la constante cinétique. Dans un cas, la durée de vie est plus longue si la concentration initiale augmente. Dans l'autre cas, elle est plus courte. De quel ordre s'agit-il dans chaque cas ?

18. A 25 °C, un sirop dosé à $1{,}500\ mg \cdot mL^{-1}$ présente un principe actif se décomposant selon une cinétique d'ordre un, avec une constante de $0{,}040\ année^{-1}$. Lorsque 15,0 % de ce principe actif est dégradé, le sirop est considéré comme périmé. Sachant que le sirop a été fabriqué le 10 septembre 2015, calculez sa date de péremption.
La date de péremption correspond à la date limite de consommation après la date de fabrication de ce sirop.

19. Un patient de 72,0 kg prend 5,0 mg de Dexédrine (un stimulant du système nerveux central) le matin à 7 h 00. Quelle sera la dose résiduelle en principe actif à 19 h 00, si on sait que celui-ci est métabolisé selon une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse de $3{,}00 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ à 37,0 °C ?

20. Quelle sera l'énergie d'activation d'une réaction dont la vitesse double lorsqu'on passe de 27 °C à 37 °C ? Quel serait le rôle d'un catalyseur sur cette réaction ? Aidez-vous d'un schéma pour expliquer.

21. Les animaux à sang froid diminuent leur température corporelle par temps froid pour s'adapter à leur environnement. L'énergie d'activation d'un processus enzymatique dans un animal à sang froid est de $65\ kJ \cdot mol^{-1}$. De quel pourcentage la vitesse de cette réaction décroît-elle si la température de l'animal chute de 30 °C à 20 °C ?

22. L'énergie d'activation de la réaction $2\ NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2\ NO_2F(g)$ est égale à $43{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$.
Estimez l'augmentation de la constante cinétique de cette réaction si la température passe de 300 K à 310 K.

23. Les techniques cryochirurgicales impliquent l'abaissement de la température de l'organisme d'un patient avant de procéder à l'intervention. Sachant que l'énergie d'activation des battements cardiaques est de l'ordre de 30,0 kJ, estimez le nombre de pulsations par minute à 22,2 °C sachant que le nombre de pulsations par minute est de 75 à 37,0 °C.

24. La réaction $A + 2\ B \rightarrow C + 2\ D$ est d'ordre 1 par rapport à A et d'ordre 1 par rapport à B.
Le mécanisme proposé pour cette réaction comprend la première étape suivante :
$A + B \rightarrow I + D$ (étape lente)

a) Proposez une seconde étape plausible pour ce mécanisme en deux étapes.

b) La seconde étape est-elle lente ou rapide ? Expliquez.

25. Représentez le profil énergétique d'une réaction exothermique complexe en deux étapes, dont la première est rapide et la seconde lente. Indiquez, sur le graphique, toutes les informations utiles à sa compréhension.

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

26. Représentez le profil énergétique d'une réaction endothermique complexe en trois étapes, dont la seconde est déterminante. Indiquez, sur le graphique, toutes les informations utiles à sa compréhension.

27. Le mécanisme, proposé pour une certaine réaction enzymatique en milieu aqueux, comprend les étapes suivantes :

$$E + S \rightleftharpoons \text{complexe ES}$$

$$\text{complexe ES} \rightleftharpoons \text{état de transition} \rightleftharpoons \text{complexe EP}$$

$$\text{complexe EP} \rightleftharpoons E + P$$

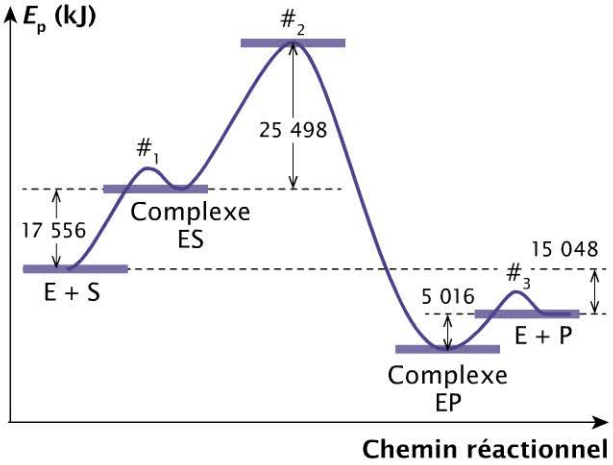
En vous servant du profil énergétique ci-dessous, déterminez :

a) $\Delta H_{\text{réaction}}$ pour $E + S \rightleftharpoons$ complexe ES

b) $\Delta H_{\text{réaction}}$ pour $E + P \rightleftharpoons$ complexe EP

c) $\Delta H_{\text{réaction}}$ pour $S + E \rightleftharpoons P + E$

d) L'énergie d'activation de l'étape déterminante de la réaction inverse.

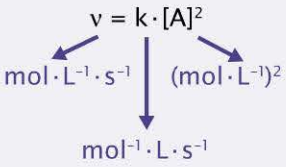


28. Existe-t-il une relation entre la constante cinétique (k) d'une réaction et la constante d'équilibre (K) ? Si oui, dans quel cas. Expliquez.

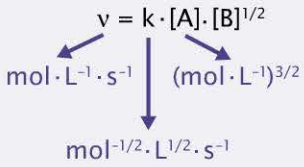
Copyright © 2015 Dunod.

Réponses

1. Si on mesure les concentrations en moles par litre et le temps en secondes, la vitesse s'exprimera en mol · L^{-1} · s^{-1}. La constante cinétique aura, quant à elle, des unités différentes en fonction de l'ordre de la réaction.
Pour une réaction d'ordre 0 :
$v = k \cdot [A]^0 = k$. k aura les mêmes unités que la vitesse, à savoir en mol · L^{-1} · s^{-1}.
Pour une réaction d'ordre 1 : $v = k \cdot [A]^1$. k sera exprimée en s^{-1}.
Pour une réaction d'ordre 2 : $v = k \cdot [A]^2$. k sera exprimée en $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$.



2. Soit l'équation cinétique : $v = k \cdot [A] \cdot [B]^{1/2}$
Si les concentrations sont exprimées en mol · L^{-1} et le temps en secondes, la vitesse sera exprimée en mol · L^{-1} · s^{-1}, puisque la vitesse d'une réaction est définie comme le rapport entre une variation de concentration et une variation de temps. La constante, quant à elle, sera exprimée en $mol^{-1/2} \cdot L^{1/2} \cdot s^{-1}$:



3. Pour une réaction chimique quelconque :

a A + b B → c C + d D

– **vitesse de réaction** : la vitesse d'une réaction chimique est définie par le rapport entre la variation de la concentration d'une espèce choisie (réactif ou produit) et la durée pendant laquelle cette variation a lieu.

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \ldots$$

constante de vitesse d'une réaction : cette constante, appelée aussi constante cinétique, est associée à la vitesse qu'aurait la réaction si les concentrations en réactifs étaient unitaires (égales à 1,0 mol · L^{-1}).

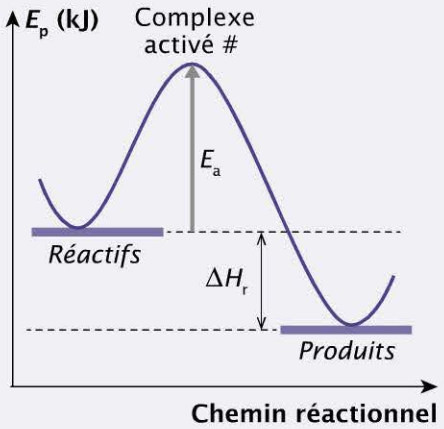
– Dans l'équation cinétique : $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$

ordre : les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs sont α et β. L'ordre global de la réaction est donné en faisant la somme $\alpha + \beta$. Ils sont déterminés expérimentalement.

molécularité : dans le cas d'une réaction en une seule étape ou lors d'étapes élémentaires dans un mécanisme, l'ordre de la réaction est égal à la molécularité, c'est-à-dire aux coefficients stœchiométriques des espèces considérées.

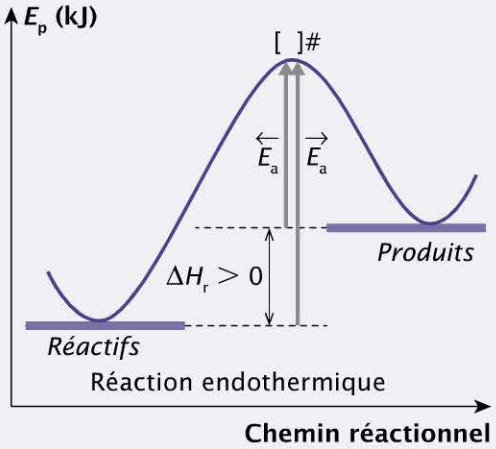
– **énergie d'activation** (E_a) : énergie seuil que doivent posséder les réactifs pour provoquer un choc efficace et, de ce fait, former les produits… sinon les molécules ne font que rebondir l'une sur l'autre.

complexe activé : le complexe activé est un état de transition où les liaisons au sein des molécules de réactifs sont partiellement détruites au profit de la formation de nouvelles liaisons entre les réactifs pour former des molécules de produits.



Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

4. Dans le cas d'une réaction endothermique :



La valeur minimale que peut avoir l'énergie d'activation (E_a) est égale à la variation d'enthalpie standard de la réaction ($\Delta H_{réaction}$).

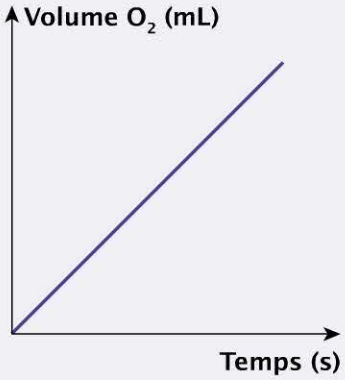
5. Une réaction élémentaire est une réaction en une seule étape. Lors de ces réactions, l'ordre est égal à la molécularité, c'est-à-dire aux coefficients stœchiométriques des espèces considérées. Ainsi, les ordres partiels des réactifs sont égaux aux coefficients stœchiométriques de chacun d'eux.

Réaction directe	Réaction inverse
a) $NO_3(g) + CO(g) \rightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$ $v = k \cdot [NO_3] \cdot [CO]$	$NO_2(g) + CO_2(g) \rightarrow NO_3(g) + CO(g)$ $v = k \cdot [NO_2] \cdot [CO_2]$
b) $NO_3(g) \rightarrow NO(g) + O_2(g)$ $v = k \cdot [NO_3]$	$NO(g) + O_2(g) \rightarrow NO_3(g)$ $v = k \cdot [NO] \cdot [O_2]$

6. Soit la décomposition de l'eau de Javel (NaClO) à 20 °C en présence d'un catalyseur :

$2\ NaClO(aq) \rightarrow O_2(g) + 2\ NaCl(aq)$

a) Le volume de O_2 gazeux dégagé étant constant en fonction du temps :

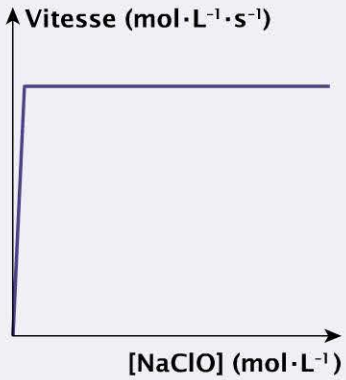


l'ordre de la réaction est 0 (voir fiche 4).
Si l'ordre était de 1, la droite aurait été obtenue en portant $\ln V_{O_2} = f(t)$ et s'il était de 2, en portant $1/V_{O_2} = f(t)$.

b) $v = k \cdot [NaClO]^0 = k$

c) Pour déterminer la constante cinétique, il faut convertir le volume en concentration molaire et porter $C = f(t)$. Le coefficient angulaire de la droite vaut a k. La constante cinétique (k) est exprimée en $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$, si les concentrations sont exprimées en $mol \cdot L^{-1}$ et le temps en secondes.

d) Pour une réaction d'ordre 0, la vitesse est indépendante de la concentration en réactifs. Le graphique représentant la vitesse de la réaction en fonction de la concentration sera par conséquent :

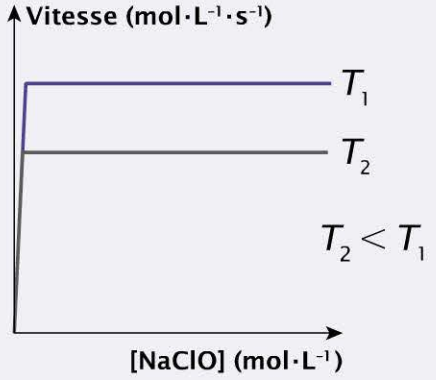


Copyright © 2015 Dunod.

e) Si on diminuait la température à laquelle se fait la décomposition, la vitesse diminuerait également puisqu'elle est directement proportionnelle à la constante cinétique qui, elle, dépend de la température selon la relation d'Arrhénius :

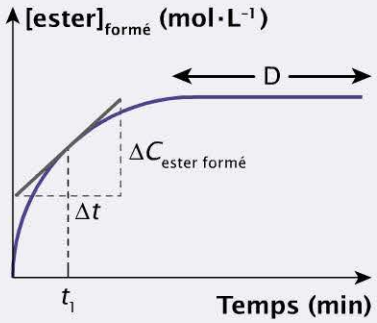
$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Le graphique sera modifié de la façon suivante :

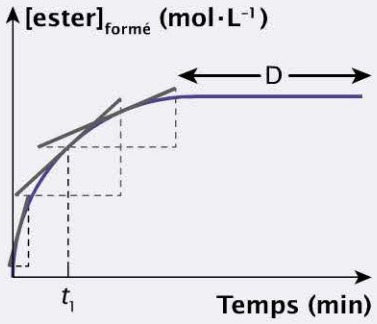


7. Lors d'une estérification, A + B → Ester, la quantité d'ester formée est mesurée au cours du temps.

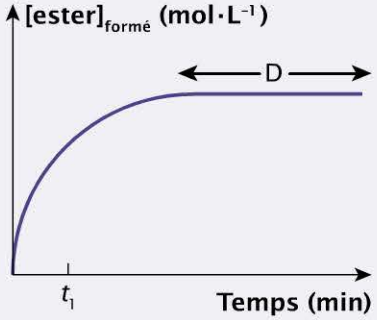
a) La vitesse de la réaction au temps t_1 (vitesse instantanée de la réaction) est obtenue en prenant la pente de la tangente au temps considéré :



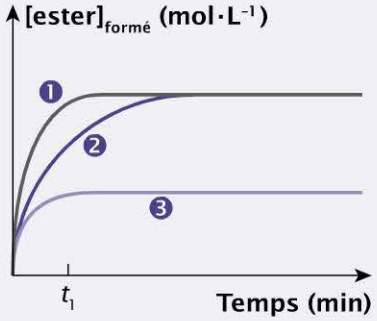
b) La vitesse d'une réaction décroît au cours du temps. En effet, la pente de la tangente au temps considéré diminue au fur et à mesure que la concentration des réactifs diminue (ou que la concentration des produits augmente). Cette vitesse de réaction dépend des coefficients stœchiométriques de la réaction.



c) Le palier D de la courbe correspond à l'équilibre de la réaction ($\vec{v}=\overleftarrow{v}$) ou à l'épuisement d'un des réactifs (si la réaction est totale).



d) L'estérification est réalisée à trois reprises (Exp 1, 2 et 3), en faisant varier les conditions expérimentales :



La courbe 1 se rapporte à l'expérience 3.

La courbe 2 à l'expérience 2 : comme la température diminue, la réaction va moins vite et l'équilibre est atteint moins rapidement.

La courbe 3 se rapporte à l'expérience 1 où la concentration d'un des réactifs est diminuée de moitié, mais l'équilibre est atteint aussi rapidement que pour la courbe 1 (exp 3).

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

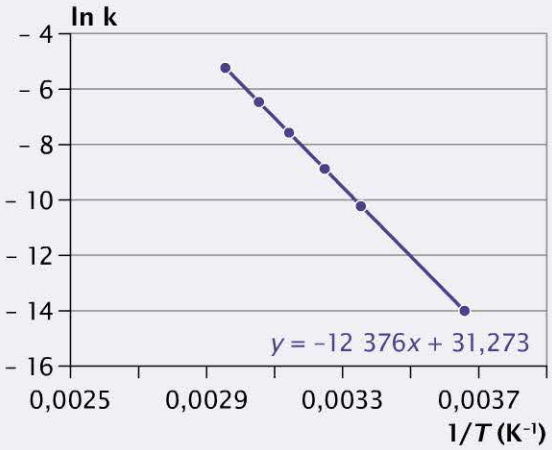
8. Soit la réaction : $N_2O_5(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) + ½\ O_2(g)$

À partir des données, pour déterminer l'énergie d'activation, nous allons porter $\ln k = f(1/T)$.

Tout d'abord, transformons les données :

T (K)	$1/T$ (K^{-1})	k (s^{-1})	ln k	T (K)	$1/T$ (K^{-1})	k (s^{-1})	ln k
338	$2{,}96 \cdot 10^{-3}$	$4{,}87 \cdot 10^{-3}$	– 5,32	**308**	$3{,}24 \cdot 10^{-3}$	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$	– 8,91
328	$3{,}05 \cdot 10^{-3}$	$1{,}50 \cdot 10^{-3}$	– 6,50	**298**	$3{,}36 \cdot 10^{-3}$	$3{,}46 \cdot 10^{-5}$	– 10,27
318	$3{,}14 \cdot 10^{-3}$	$4{,}98 \cdot 10^{-4}$	– 7,60	**273**	$3{,}66 \cdot 10^{-3}$	$7{,}87 \cdot 10^{-7}$	– 14,06

Plaçons les points sur le graphique et traçons la meilleure droite passant entre ces points :



À partir de deux valeurs de constante et de T, on peut aussi faire le rapport :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_1}\right)}{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_2}\right)} = \frac{\exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_1}\right)}{\exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_2}\right)}$$

$$\rightarrow \ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Avec $-E_a/R$ comme coefficient angulaire à la droite.

Le coefficient angulaire de la droite est égal à – 12 376 K.

$$-12376 = -\frac{E_a}{R} \rightarrow E_a = 12\,376\ K \times 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 102\,894\ J \cdot mol^{-1} = 102{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}$$

L'ordre de la réaction peut être facilement déterminé grâce aux unités des constantes cinétiques données dans le tableau : s^{-1}. Ces unités de k correspondent à une réaction d'ordre 1.

→ équation cinétique : $v = k \cdot [N_2O_5]$

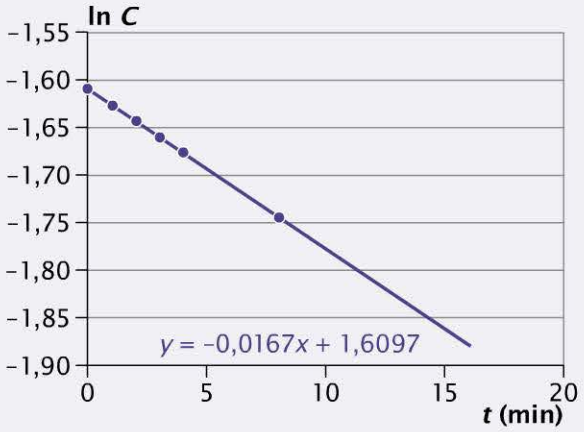
9. **a)** Pour la réaction de décomposition du CH_3NO_2 en phase gazeuse à 473 K, nous pouvons montrer que cette réaction est d'ordre 1 si le graphique $\ln C = f(t)$ donne une droite.

Transformons d'abord les données :

t (min)	C (mol · L^{-1})	ln C	t (min)	C (mol · L^{-1})	ln C
0	0,200	– 1,61	**4**	0,187	– 1,68
1	0,197	– 1,62	**8**	0,175	– 1,74
2	0,193	– 1,65	**16**	0,153	– 1,88
3	0,190	– 1,66			

Copyright © 2015 Dunod.

Plaçons les points sur le graphique :



Comme les points se placent tous sur une droite, nous pouvons conclure que l'ordre de cette réaction est 1.

b) Pour déterminer la constante cinétique de cette réaction, nous devons calculer le coefficient angulaire de la droite, qui sera égal à – k (coefficient stœchiométrique de CH_3NO_2 = 1).

coefficient angulaire = $-\ 0{,}0167\ \text{min}^{-1} = -\ k$

$\rightarrow k = 0{,}0167\ \text{min}^{-1}$

c) Comme la réaction est d'ordre 1 : $\ln [CH_3NO_2]_t = \ln [CH_3NO_2]_0 - a \cdot k \cdot t$

Pour trouver le temps que mettra la concentration pour décroître au quart de sa valeur initiale, prenons la concentration initiale $[CH_3NO_2]_0$ et $[CH_3NO_2]_t$ vaudra $0{,}25 \cdot [CH_3NO_2]_0$.

$\ln 0{,}25[CH_3NO_2]_0 - \ln [CH_3NO_2]_0 = -\ k \cdot t$

$$\ln \frac{0{,}25\left[CH_3NO_2\right]_0}{\left[CH_3NO_2\right]_0} = \ln 0{,}25 = -\ 0{,}0167 \cdot t$$

$\rightarrow t = 83{,}0$ min

10. **a)** Équation cinétique : $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2 \cdot [C]^0 = k \cdot [A] \cdot [B]^2$

b) L'ordre global de la réaction est égal à 3 (=1 + 2).

c) Si on double la concentration de A (B et C restant constants), la vitesse sera multipliée d'un facteur 2 car elle est directement proportionnelle à la concentration de A.

$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2 \cdot [C]^0 = k \cdot [A] \cdot [B]^2$

$$\frac{v_{exp\,2}}{v_{exp\,1}} = \frac{k \cdot \left[A\right]_{exp\,2} \cdot \left[B\right]^2_{exp\,2}}{k \cdot \left[A\right]_{exp\,1} \cdot \left[B\right]^2_{exp\,1}} \text{ si } \left[B\right] \text{est constante : } \frac{v_{exp\,2}}{v_{exp\,1}} = \frac{\left[A\right]_{exp\,2}}{\left[A\right]_{exp\,1}}$$

$$\text{Si } \left[A\right] \text{est doublée : } \frac{v_{exp\,2}}{v_{exp\,1}} = \frac{2}{1} \rightarrow v_{exp\,2} = 2 \times v_{exp\,1}$$

d) Si on double la concentration de B (A et C restant constants), la vitesse sera multipliée d'un facteur 4 :

$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2 \cdot [C]^0 = k \cdot [A] \cdot [B]^2$

$$\frac{v_{exp\,2}}{v_{exp\,1}} = \frac{k \cdot \left[A\right]_{exp\,2} \cdot \left[B\right]^2_{exp\,2}}{k \cdot \left[A\right]_{exp\,1} \cdot \left[B\right]^2_{exp\,1}} \text{ si } \left[A\right] \text{ est constante : } \frac{v_{exp\,2}}{v_{exp\,1}} = \frac{\left[B\right]^2_{exp\,2}}{\left[B\right]^2_{exp\,1}}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Si $[B]$est doublée : $\frac{v_{exp\,2}}{v_{exp\,1}} = \frac{(2)^2}{(1)^2} = \frac{4}{1} \rightarrow v_{exp\,2} = 4 \times v_{exp\,1}$

e) Si on double la concentration de C (A et B restant constants), la vitesse ne varie pas car elle ne dépend pas de la concentration de C (ordre 0).

f) Si on double la concentration des trois réactifs :

$v = k \cdot [A] \cdot [B]^2 \cdot [C]^0 = k \cdot [A] \cdot [B]^2$

$$\frac{v_{exp\,2}}{v_{exp\,1}} = \frac{k \cdot [A]_{exp\,2} \cdot [B]^2_{exp\,2}}{k \cdot [A]_{exp\,1} \cdot [B]^2_{exp\,1}}$$

Si [A] et [B] sont doublées : $\frac{v_{exp\,2}}{v_{exp1}} = \frac{2 \times (2)^2}{1 \times (1)^2} = \frac{8}{1} \rightarrow v_{exp\,2} = 8 \times v_{exp\,1}$

la vitesse sera multipliée d'un facteur 8.

g) Si cette réaction était un acte élémentaire, les ordres partiels des réactifs seraient égaux aux coefficients stœchiométriques de chacun d'eux. L'équation stœchiométrique serait par conséquent : A + 2 B → produits

h) Non, pour être une réaction élémentaire, il faudrait qu'une molécule de A rencontre simultanément deux molécules de B selon une orientation adéquate ; ce qui est peu probable.

11. Soit la réaction à 300 K : $2\ NO_2(g) + O_3(g) \rightarrow N_2O_5(g) + O_2(g)$

Pour déterminer la loi des vitesses ainsi que la constante cinétique pour cette réaction, nous allons comparer les trois expériences entre elles :

Expériences	$[NO_2]_0$ (mol · L^{-1})	$[O_3]_0$ (mol · L^{-1})	Vitesse initiale (mol · L^{-1} · s^{-1})
1	0,65	0,80	$2{,}61 \cdot 10^4$
2	1,10	0,80	$4{,}40 \cdot 10^4$
3	1,70	1,55	$1{,}32 \cdot 10^5$

En comparant les expériences 1 et 2 :

Posons $v = k' \cdot [NO_2]^{\beta}$ avec $k' = k \cdot [O_3]^{\alpha}$

En remplaçant les concentrations par les valeurs du tableau et en faisant le rapport entre les deux vitesses initiales :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{4{,}40 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}{2{,}61 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}} = 1{,}69$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 1{,}69 = \frac{k' \cdot (1{,}10 \text{ mol} \cdot L^{-1})^{\beta}}{k' \cdot (0{,}65 \text{ mol} \cdot L^{-1})^{\beta}} = (1{,}69)^{\beta}$$

L'ordre par rapport à NO_2 (β) ne peut être qu'égal à 1.

En comparant les expériences 2 et 3 :

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{1{,}32 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}{4{,}40 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}} = 3$$

Copyright © 2015 Dunod.

$$\frac{v_3}{v_2} = 3 = \frac{k \cdot [O_3]^{\alpha} \cdot (1{,}70 \text{ mol} \cdot L^{-1})^1}{k \cdot [O_3]^{\alpha} \cdot (1{,}10 \text{ mol} \cdot L^{-1})^1} = \frac{(1{,}55 \text{ mol} \cdot L^{-1})^{\alpha} \cdot (1{,}70 \text{ mol} \cdot L^{-1})^1}{(0{,}80 \text{ mol} \cdot L^{-1})^{\alpha} \cdot (1{,}10 \text{ mol} \cdot L^{-1})^1}$$

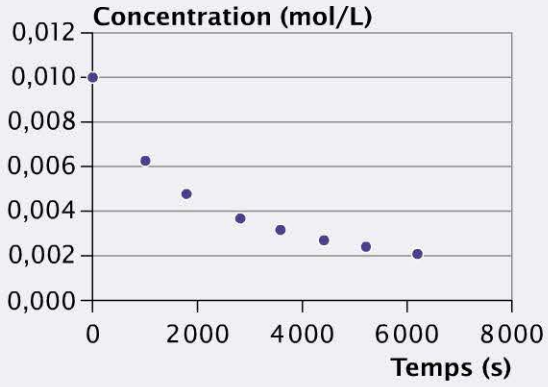
$$\frac{3 \times (1{,}10 \text{ mol} \cdot L^{-1})}{(1{,}70 \text{ mol} \cdot L^{-1})} = 1{,}94 = (1{,}94)^{\alpha}$$

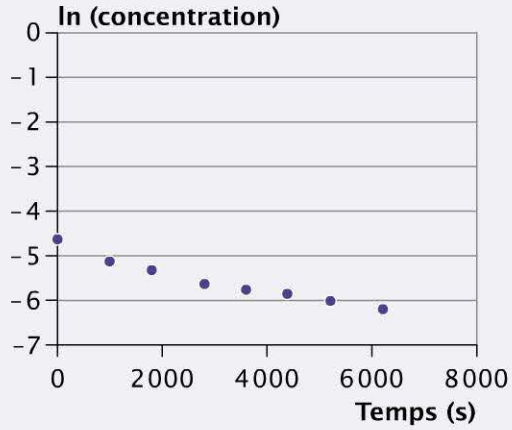
L'ordre par rapport à O_3 (α) ne peut être qu'égal à 1.

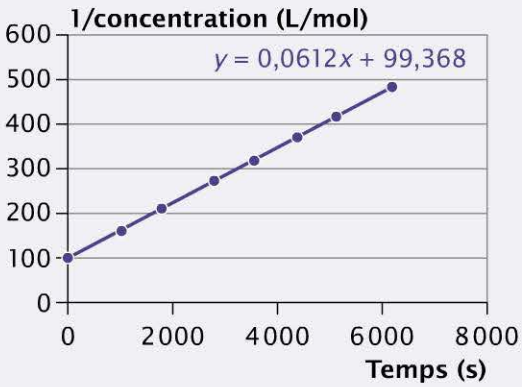
L'équation cinétique de la réaction peut ainsi être exprimée : $v = k \cdot [NO_2] \cdot [O_3]$

12. Soit la réaction à température élevée : $2\ C_4H_6(g) \rightarrow C_8H_{12}(g)$

a) Pour déterminer l'ordre de la réaction, réalisons les graphiques $C = f(t)$, $\ln(C) = f(t)$ et $1/C = f(t)$:







Le troisième graphique [$1/C = f(t)$] donne une droite, l'ordre de la réaction est par conséquent 2.

b) Pour déterminer la constante cinétique de cette réaction, nous devons calculer le coefficient angulaire de la droite, qui sera égal à + a · k, à savoir + 2 k dans ce cas-ci.

coefficient angulaire = $0{,}0612\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} = 2 \times k$

$\rightarrow k = 0{,}0306\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

c) Pour cette réaction d'ordre 2 :

$$\frac{1}{[C_4H_6]_t} = \frac{1}{[C_4H_6]_0} + 2 \cdot k \cdot t$$

Comme le temps de demi-vie est le temps qu'il faut à une substance pour que sa concentration diminue de moitié :

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$[C_4H_6]_t = 0{,}5 \cdot [C_4H_6]_0$

$\rightarrow t_{1/2} = +\dfrac{1}{2 \times k \times [C_4H_6]_0}$ (développement voir réponse 19)

$\rightarrow t_{1/2} = +\dfrac{1}{2 \times 0{,}0306\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \times 0{,}0100\ mol \cdot L^{-1}} = 1\,634\ s$

13. Soit la réaction à 56 °C : $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{4}\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}$$

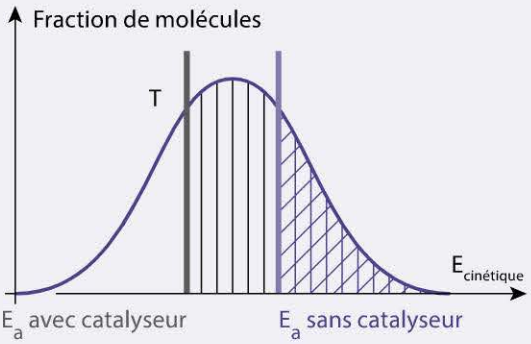
a) Considérons le réactif (N_2O_5) pour déterminer la vitesse moyenne de la réaction à 56 °C :

$$v = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{(0{,}0197 - 0{,}0388)\ mol \cdot L^{-1}}{(600 - 240)\ s} = 2{,}65 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}.$$

Si le calcul est effectué à partir de O_2 ou de N_2, on trouve $2{,}67 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

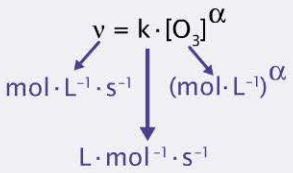
b) Si cette réaction est d'ordre 1, l'équation cinétique sera la suivante : $v = k \cdot [N_2O_5]$

c) Un catalyseur modifie le profil énergétique pour passer des réactifs aux produits et réduit l'énergie d'activation. De cette façon, pour une même température, on augmente la proportion de molécules (aire hachurée sous la courbe) qui ont l'énergie suffisante pour réagir :



14. Soit la décomposition de l'ozone atmosphérique : $O_3(g) \rightarrow O_2(g) + O(g)$

a) Grâce aux unités de la constante cinétique, nous pouvons déterminer l'ordre de la réaction selon l'équation cinétique $v = k \cdot [O_3]^{\alpha}$

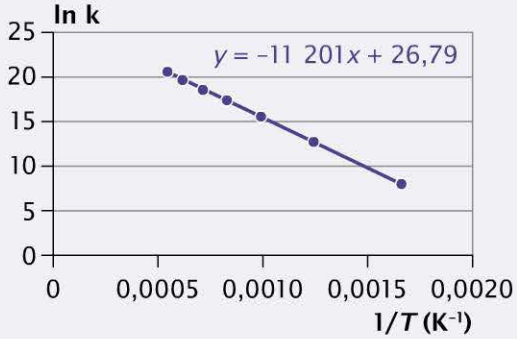


α sera égal à 2.

$\rightarrow v = k \cdot [O_3]^2$

b) Pour déterminer l'énergie d'activation (en kJ) de cette réaction, traçons le graphique suivant : $\ln k = f(1/T)$

Copyright © 2015 Dunod.



Le coefficient angulaire de la droite est égal à $-E_a/R$.

$$\text{coefficient angulaire} = -11\,201\ \text{K}^{-1} = \frac{-E_a}{R}$$

$$-11\,201\ \text{K}^{-1} = \frac{-E_a}{8{,}314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} \rightarrow E_a = 93\,125\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 93{,}12\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

c) Pour déterminer le facteur de fréquence de cette réaction, utilisons les données d'une ligne du tableau (ligne 3) ainsi que la relation d'Arrhénius :

$$k = A\cdot\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$5{,}90\cdot10^{6}\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = A\cdot\exp\left(\frac{-93\,125\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8{,}314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 1\,000\ \text{K}}\right)$$

$$\rightarrow A = 4{,}32\cdot10^{11}\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}.$$

On peut également trouver A graphiquement : ln A = ordonnée à l'origine = 26,79.

15. Soit la réaction d'ordre 1 : $SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$

Pour déterminer le pourcentage d'un échantillon de $SO_2Cl_2(g)$ après un certain temps, utilisons la formule découlant de la méthode par intégration d'une réaction d'ordre 1 :

$$\ln [SO_2Cl_2]_t = \ln [SO_2Cl_2]_0 - k\cdot t$$

Nous cherchons la fraction de $SO_2Cl_2(g)$, soit $[SO_2Cl_2]_t = x\cdot[SO_2Cl_2]_0$, avec $k = 2{,}2\cdot10^{-5}\ \text{s}^{-1}$, $t = 5{,}0\ \text{h} = 18\,000\ \text{s}$.

La formule devient : $\ln x\cdot[SO_2Cl_2]_0 = \ln [SO_2Cl_2]_0 - 2{,}2\cdot10^{-5}\ \text{s}^{-1}\times 18\,000\ \text{s}$

$$\ln x\cdot[SO_2Cl_2]_0 - \ln [SO_2Cl_2]_0 = -2{,}2\cdot10^{-5}\ \text{s}^{-1}\times 18\,000\ \text{s}$$

$$\ln\frac{x\cdot[SO_2Cl_2]_0}{[SO_2Cl_2]_0} = \ln\ x = -2{,}2\cdot10^{-5}\ \text{s}^{-1}\times 18\,000\ \text{s} \rightarrow x = 0{,}673$$

La fraction d'un échantillon de $SO_2Cl_2(g)$ qui subsistera après 5,0 h sera de 0,673.

16. Comme la décomposition de CH_3CHO en phase gazeuse est d'ordre 2, utilisons la formule découlant de la méthode par intégration :

$$\frac{1}{[CH_3CHO]_t} = \frac{1}{[CH_3CHO]_0} + k\cdot t$$

avec $k = 0{,}150\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $[CH_3CHO]_0 = 0{,}012\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 5\ \text{min} = 300\ \text{s}$.

Déterminons $[CH_3CHO]_t$:

$$\frac{1}{[CH_3CHO]_t} = \frac{1}{0{,}012\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} + 0{,}150\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\times 300\ \text{s} = 128{,}33\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$$

$$\rightarrow [CH_3CHO]_t = 7{,}8\cdot10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

17. Le temps de demi-vie d'une réaction d'ordre 0 et d'une réaction d'ordre 2 dépend de la concentration initiale et de la constante cinétique. En effet, le temps de demi-vie est le temps qu'il faut à une substance pour que sa concentration diminue de moitié : $[A]_t = 0{,}5 \cdot [A]_0$.

Pour une réaction d'ordre 0 : $[A]_t = [A]_0 - a \cdot k \cdot t \rightarrow 0{,}5 \cdot [A]_0 = [A]_0 - a \cdot k \cdot t_{1/2}$

$$\rightarrow t_{1/2} = + \frac{0{,}5 \times [A]_0}{a \times k}$$

Pour une réaction d'ordre 2 :

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a \cdot k \cdot t \rightarrow \frac{1}{0{,}5 \cdot [A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + a \cdot k \cdot t_{1/2} \rightarrow \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + a \cdot k \cdot t_{1/2}$$

$$\rightarrow t_{1/2} = + \frac{1}{a \times k \times [A]_0}$$

Si la concentration initiale augmente, la durée de vie sera plus longue dans le cas d'une réaction d'ordre 0, où le temps de demi-vie est directement proportionnel à la concentration initiale.

Dans le cas d'une réaction d'ordre 2, la durée de vie sera plus courte car le temps de demi-vie est inversement proportionnel à la concentration initiale.

Remarque : Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-vie ne dépend pas de la concentration initiale.

$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - a \cdot k \cdot t$

$\ln 0{,}5 \cdot [A]_0 = \ln [A]_0 - a \cdot k \cdot t_{1/2} \rightarrow \ln 0{,}5 \cdot [A]_0 - \ln [A]_0 = - a \cdot k \cdot t_{1/2}$

$$\ln \frac{0{,}5 \cdot [A]_0}{[A]_0} = \ln 0{,}5 = - a \cdot k \cdot t_{1/2}$$

18. Le principe actif se décompose selon une cinétique d'ordre un, avec une constante de 0,040 année^{-1}. La concentration massique initiale est de 1,500 mg $\cdot$ mL^{-1}. Lorsque 15,0 % du principe actif sera dégradé, il restera :

$[A]_t = 0{,}85 \cdot [A]_0 = 1{,}275 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

Comme la réaction de décomposition suit une cinétique d'ordre 1 : $\ln [A]_t = \ln [A]_0 - a \cdot k \cdot t$

ou $\ln \dfrac{[A]_t}{[A]_0} = - a \cdot k \cdot t$

Déterminons t pour $[A]_0 = 1{,}500 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $[A]_t = 1{,}275 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $k = 0{,}040$ année^{-1} et $a = 1$:

$$\ln \frac{1{,}275 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}}{1{,}500 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}} = -1 \times 0{,}040 \text{ année}^{-1} \times t$$

$\rightarrow t = 4{,}06$ années = 4 ans 22 jours 23 heures 39 minutes

Si le sirop a été fabriqué le 10 septembre 2015, la date de péremption sera le 2 octobre 2019 (sans tenir compte des années bissextiles éventuelles).

19. Le principe actif de la Dexédrine est métabolisé selon une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse de $3{,}00 \cdot 10^{-5}$ s^{-1} à 37,0 °C. À partir de l'équation : $\ln [A]_t = \ln [A]_0 - a \cdot k \cdot t$, déterminons la dose résiduelle en principe actif après 12 h (19 h 00 – 7 h 00), c'est-à-dire 43 200 s.

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = - a \cdot k \cdot t$$

Copyright © 2015 Dunod.

Sachant que :

$$n = \frac{m}{M} = C \times V_{solution} \rightarrow C = \frac{m}{M \times V_{solution}}$$

l'équation devient :

$$\ln \left(\frac{\frac{m_t}{(M \times V_{solution})}}{\frac{m_0}{(M \times V_{solution})}} \right) = \ln \frac{m_t}{m_0} = - \text{ a} \cdot \text{k} \cdot t$$

$$\ln \frac{m_t}{m_0} = - \text{ a} \cdot \text{k} \cdot t$$

$$\ln \frac{m_t}{5{,}0 \text{ mg}} = -1 \times 3{,}00 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \times 43\,200 \text{ s}$$

$$\rightarrow m_t = 1{,}4 \text{ mg}$$

20. Si la vitesse double lorsqu'on passe de 27 °C (soit 300,15 K) à 37 °C (soit 310,15 K) :

$v_{310} = 2 \times v_{300}$

Pour calculer l'énergie d'activation de cette réaction, faisons le rapport entre les deux vitesses qui sont elles-mêmes chacune directement proportionnelles à la constante cinétique :

$$\frac{v_{310}}{v_{300}} = 2 = \frac{k_{310}}{k_{300}}$$

$$\rightarrow \ln \frac{k_{310}}{k_{300}} = \frac{- E_a}{R} \left(\frac{1}{310{,}15 \text{ K}} - \frac{1}{300{,}15 \text{ K}} \right)$$

$$\ln 2 = \frac{- E_a}{8{,}314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{310{,}15 \text{ K}} - \frac{1}{300{,}15 \text{ K}} \right)$$

$$E_a = 53\,647 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 53{,}6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Un catalyseur modifierait le profil énergétique de la réaction en réduisant son énergie d'activation. Ainsi, une plus grande proportion de molécules pourra faire des chocs efficaces et réagir (voir réponse 14).

21. Si la température de l'animal chute de 30 °C (soit 303,15 K) à 20 °C (soit 293,15 K), la vitesse du processus enzymatique va décroître : $v_{293} = x\,\% \times v_{303}$

$$\frac{v_{293}}{v_{303}} = \frac{k_{293}}{k_{303}} = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{- E_a}{R \times 293{,}15 \text{ K}} \right)}{A \cdot \exp\left(\frac{- E_a}{R \times 303{,}15 \text{ K}} \right)} = \frac{\exp\left(\frac{- 65 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8{,}314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293{,}15 \text{ K}} \right)}{\exp\left(\frac{- 65 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8{,}314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 303{,}15 \text{ K}} \right)} = 0{,}415$$

$$\rightarrow v_{293} = 0{,}415 \times v_{303}$$

La vitesse du processus enzymatique va décroître de 58,5 %.

22. Soit la réaction : $2\ NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2\ NO_2F(g)$

L'énergie d'activation de la réaction est égale à 43,5 kJ · mol^{-1}.

La constante cinétique de cette réaction augmente si la température passe de 300 K à 310 K : $k_{310} = x \cdot k_{300}$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

$$\frac{k_{310}}{k_{300}} = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \times 310\ K}\right)}{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \times 300\ K}\right)} = \frac{\exp\left(\frac{-43{,}5 \cdot 10^3\ J \cdot mol^{-1}}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 310\ K}\right)}{\exp\left(\frac{-43{,}5 \cdot 10^3\ J \cdot mol^{-1}}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 300\ K}\right)} = 1{,}76$$

$\rightarrow k_{310} = 1{,}76 \times k_{300}$

La constante cinétique de cette réaction augmente d'un facteur 1,76 si la température passe de 300 K à 310 K.

23. Sachant que l'énergie d'activation des battements cardiaques est de l'ordre de 30,0 kJ et qu'à 37,0 °C (soit 310,15 K), il y a 75 pulsations par minute (= v_{310}), déterminons le nombre de pulsations par minute à 22,2 °C (soit 295,35 K) :

$$\frac{v_{295}}{v_{310}} = \frac{k_{295}}{k_{310}} = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \times 295{,}35\ K}\right)}{A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \times 310{,}15\ K}\right)}$$

$$\frac{v_{295}}{75\ \text{pulsations} \cdot \text{min}^{-1}} = \frac{\exp\left(\frac{-30 \cdot 10^3\ J \cdot mol^{-1}}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 295{,}35\ K}\right)}{\exp\left(\frac{-30 \cdot 10^3\ J \cdot mol^{-1}}{8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 310{,}15\ K}\right)}$$

$v_{295} = 41{,}87 = 42\ \text{pulsations} \cdot \text{min}^{-1}$

24. Soit l'équation cinétique $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ pour la réaction : A + 2 B → C + 2 D

Le mécanisme proposé pour cette réaction comprend la première étape suivante :
A + B → I + D (étape lente)

a) La seconde étape doit impérativement consommer le produit labile (I) et la somme des deux étapes doit donner l'équation globale de la réaction :

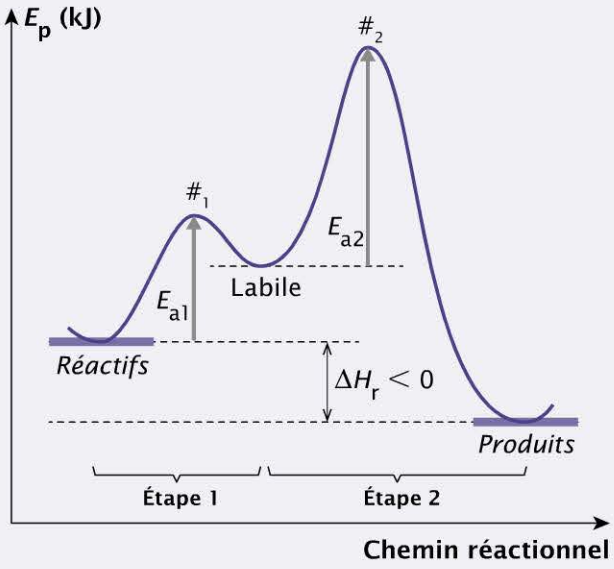
étape 1 : A + B → I + D
étape 2 : B + I → C + D

équation globale : A + 2 B → C + 2 D

b) La seconde étape sera rapide car l'équation cinétique dépend de l'étape lente (déterminante) et, comme il s'agit d'un acte élémentaire (une étape), les ordres partiels des réactifs sont égaux aux coefficients stœchiométriques de chacun d'eux → concordance avec la première étape du mécanisme.

25. Pour le profil énergétique d'une réaction exothermique complexe en deux étapes, dont la première est rapide et la seconde lente :

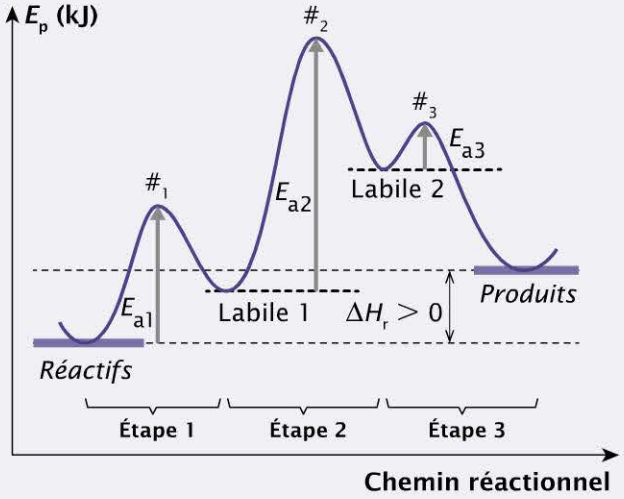
- comme la réaction est exothermique, les réactifs sont plus énergétiques que les produits.
- l'énergie d'activation la plus élevée correspond à la seconde étape qui est déterminante ($E_{a2} > E_{a1}$).
- deux étapes, donc deux complexes activés (#).



Copyright © 2015 Dunod.

26. Pour le profil énergétique d'une réaction endothermique complexe en trois étapes, dont la seconde est déterminante :

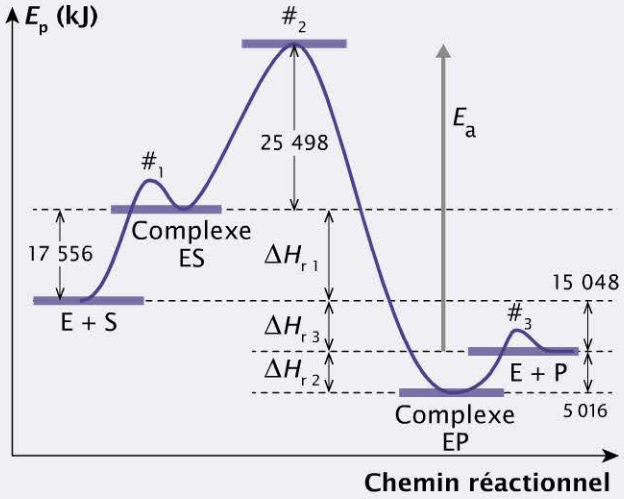
- comme la réaction est endothermique, les produits sont plus énergétiques que les réactifs.
- l'énergie d'activation la plus élevée correspond à la seconde étape qui est déterminante ($E_{a2} > E_{a1}$ et E_{a3}).
- trois étapes, donc trois complexes activés (#).



27. Soit le mécanisme proposé pour une certaine réaction enzymatique en milieu aqueux :

$$E + S \rightleftharpoons \text{complexe ES}$$
$$\text{complexe ES} \rightleftharpoons \text{état de transition} \rightleftharpoons \text{complexe EP}$$
$$\text{complexe EP} \rightleftharpoons E + P$$

À l'aide du profil énergétique ci-dessous :



a) $\Delta H_{\text{réaction}}$ pour E + S $\rightleftharpoons$ complexe ES : $\Delta H_{\text{réaction 1}} = 17\,556$ kJ $= \Delta H_{r1}$

b) $\Delta H_{\text{réaction}}$ pour E + P $\rightleftharpoons$ complexe EP : $\Delta H_{\text{réaction 2}} = -5\,016$ kJ $= \Delta H_{r2}$ (réaction exothermique, les réactifs « E + P » sont plus énergétiques que le produit « complexe EP »)

c) $\Delta H_{\text{réaction}}$ pour S + E $\rightleftharpoons$ P + E : $\Delta H_{\text{réaction 3}} = -15\,048$ kJ $= \Delta H_{r3}$

d) L'énergie d'activation de l'étape déterminante de la réaction inverse :

$$E_a = 15\,048 + 17\,556 + 25\,498 = 58\,102 \text{ kJ}.$$

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

28. Pour un acte élémentaire : $a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$

$v_{+1} = k_{+1} \cdot [A]^a \cdot [B]^b$ et $v_{-1} = k_{-1} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$

A l'équilibre dynamique, $v_{+1} = v_{-1}$

$k_{+1} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_{-1} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$

La constante d'équilibre de cette réaction vaut le rapport des constantes de vitesse :

$$K_{éq} = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Remarque : pour distinguer le sens direct et le sens inverse d'une réaction chimique, deux symboliques peuvent être utilisées. On place soit des flèches au-dessus des paramètres : $\overrightarrow{v}$ représentant la vitesse directe et $\overleftarrow{v}$ la vitesse inverse, soit on utilise des chiffres : v_{+1} pour la réaction directe et v_{-1} pour la réaction inverse.

Copyright © 2015 Dunod.

Copyright © 2015 Dunod.

© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Fiche 1 : Définitions de la vitesse

Pour la réaction : a A + b B → c C + d D

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

- Vitesse moyenne
- Vitesse instantanée

Fiche 2 : Les lois cinétiques

Équation cinétique : $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$

- Constante cinétique ou constante de vitesse (k)
- Ordres partiels (α, β)
- Ordre global ($\alpha + \beta$)

Fiche 3 : La détermination expérimentale des lois de vitesse

Fiche 4 : La méthode par intégration

Équation cinétique : $v = k \cdot [A]^{\alpha}$

Ordre 0 : $[A]_t = [A]_0 - a \cdot k \cdot t$

Ordre 1 : $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - a \cdot k \cdot t$

Ordre 2 : $\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + a \cdot k \cdot t$

Fiche 5 : La méthode des vitesses initiales

Équation cinétique : $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$

- $\neq$ expériences : mesure de la vitesse initiale avec des [A] et [B] $\neq$
- comparaison de deux expériences

Fiche 6 : La méthode de van't Hoff

Équation cinétique : $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$

- réduite à : $v = k' \cdot [A]^{\alpha}$ lorsque $k' = k \cdot [B]^{\beta}$
- réduite à : $v = k'' \cdot [B]^{\beta}$ lorsque $k'' = k \cdot [A]^{\alpha}$ puis graphique : $\ln v_{inst} = f(\ln [A])$

Schéma de synthèse : La cinétique chimique

Copyright © 2015 Dunod.

Schéma de synthèse : La cinétique chimique

Fiche 7 : Les facteurs affectant la vitesse de réaction

Fiche 8 : Le rôle des réactifs

- La nature chimique des réactifs
- L'état physique des réactifs
- La concentration des réactifs

Fiche 9 : Les effets de solvant

- Pouvoir de solvatation
- Interactions intermoléculaires

Fiche 10 : Les effets de la température

Relation d'Arrhénius :

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Fiche 11 : La théorie des collisions

- Le facteur de fréquence (Z)
- Le facteur d'orientation (P)

$$A = P \cdot Z$$

Fiche 12 : L'énergie d'activation

Profil énergétique d'une réaction

- Complexe activé (état de transition)
- Labile (intermédiaire de réaction)

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Fiche 13 : L'ajout de substances étrangères

- Catalyseur
  → modification du profil énergétique de la réaction avec diminution de l'énergie d'activation
- Inhibiteurs

Fiche 14 : Les mécanismes de réaction

- Étape élémentaire ou acte élémentaire
- Réaction complexe
- Étape lente / rapide
- Étape déterminante

Tables de constantes

8

- **Table 1 :** Principales constantes physiques et facteurs de conversion
- **Table 2 :** Principales règles de solubilité des électrolytes en solution aqueuse à 25 °C
- **Table 3 :** Électronégativité des éléments selon Pauling
- **Table 4 :** Tension de vapeur de l'eau en fonction de la température
- **Table 5 :** Tables thermodynamiques à 25 °C :
  - des composés inorganiques ;
  - des composés organiques.

Copyright © 2015 Dunod.

Table 1

Principales constantes physiques et facteurs de conversion

Principales constantes physiques

Vitesse de la lumière	$c = 3{,}00 \cdot 10^{8}\ m \cdot s^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k = 1{,}380 \cdot 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6{,}625 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
	$= 0{,}082\ L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Masse de l'électron	$m_e = 9{,}109 \cdot 10^{-31}\ kg$
Charge de l'électron	$q_e = -1{,}602 \cdot 10^{-19}\ C$
Unité de masse atomique	$u = 1{,}66 \cdot 10^{-27}\ kg$

Principaux facteurs de conversion

1 calorie = 4,184 J
1 atm = 760 mmHg = 760 Torr = $1{,}013 \cdot 10^{5}$ Pa
1 bar = $1 \cdot 10^{5}$ Pa
1 eV (électron volt) = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J
1 nm = $1 \cdot 10^{-9}$ m
1 Å = $1 \cdot 10^{-10}$ m
1 pm = $1 \cdot 10^{-12}$ m
1 D (Debye) = $3{,}33 \cdot 10^{-30}$ C · m

Table 2

Principales règles de solubilité des électrolytes en solution aqueuse à 25 °C

RÈGLES	EXCEPTIONS
1. Les nitrites (NO_2^-), nitrates (NO_3^-), acétates (CH_3COO^-), chlorates (ClO_3^-) et perchlorates (ClO_4^-) sont tous solubles.	1. L'acétate d'argent (CH_3COOAg) n'est que partiellement soluble.
2. Les composés des métaux alcalins et de l'ion ammonium (NH_4^+) sont tous solubles.	2. $KClO_4$ n'est que partiellement soluble.
3. Les fluorures (F^-), chlorures (Cl^-), bromures (Br^-) et iodures (I^-) sont généralement solubles.	3. Les halogénures d'Ag^+, Pb^{2+}, Cu^+ et Hg_2^{2+} sont insolubles, à l'exception de $PbCl_2$ qui est légèrement soluble. HgI_2 est insoluble.

Copyright © 2015 Dunod.

4. Les sulfates (SO_4^{2-}) sont généralement solubles.	4. $PbSO_4$, $SrSO_4$ et $BaSO_4$ sont insolubles. $CaSO_4$, Ag_2SO_4 et Hg_2SO_4 sont partiellement solubles.
5. Les carbonates (CO_3^{2-}), sulfites (SO_3^{2-}), chromates (CrO_4^{2-}), phosphites (PO_3^{3-}) et phosphates (PO_4^{3-}) sont généralement insolubles.	5. Les carbonates, sulfites, chromates, phosphites et phosphates des métaux alcalins et de NH_4^+ sont solubles (règle n° 2 prime). Li_3PO_4 n'est que partiellement soluble.
6. Les sulfures (S^{2-}) sont généralement insolubles.	6. Les sulfures des métaux alcalins et de NH_4^+ sont solubles (règle n°2 prime). Les sulfures d'alcalino-terreux, Cr_2S_3 et Al_2S_3 se décomposent dans H_2O.
7. Les hydroxydes (OH^-) sont généralement insolubles.	7. Les hydroxydes des métaux alcalins et de NH_4^+ sont solubles (règle n° 2 prime). Les hydroxydes de Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} sont partiellement solubles.

Table 3

Électronégativités des éléments selon Pauling

H 2,2																
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,9	P 2,15	S 2,6	Cl 3,15
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,3	V 1,5	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,9	As 2,0	Se 2,45	Br 2,85
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,3	Zr 1,2	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 2,05	Te 2,3	I 2,65
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,2	Ta 1,3	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,65	Ra 0,9	Ac 1,1														
			Ce 1,1	Pr 1,1	Nd 1,1	Pm 1,2	Sm 1,2	Eu 1,1	Gd 1,2	Dy 1,2	Ho 1,2	Er 1,2	Tm 1,2	Yb 1,2	Lu 1,3	
			Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np 1,3	Pu 1,3	Am 1,3	Cm 1,3	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,5	

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Table 4

Tension de vapeur de l'eau en fonction de la température

T (°C)	P_v° (Torr)	T (°C)	P_v° (Torr)	T (°C)	P_v° (Torr)	T (°C)	P_v° (Torr)
0	4,58	26	25,2	51	97,2	76	301,4
1	4,93	27	26,7	52	102,1	77	314,1
3	5,68	28	28,3	53	107,2	78	327,3
4	6,10	29	30,0	54	112,5	79	341,0
5	6,54	30	31,8	55	118,0	80	355,3
6	7,01	31	33,7	56	123,8	81	369,7
7	7,51	32	35,7	57	129,8	82	384,9
8	8,04	33	37,7	58	136,1	83	400,6
9	8,61	34	39,9	59	142,6	84	416,8
10	9,21	35	41,2	60	149,4	85	433,6
11	9,84	36	44,6	61	156,4	86	450,9
12	10,5	37	47,1	62	163,8	87	468,7
13	11,2	38	49,7	63	171,4	88	487,1
14	12,0	39	52,4	64	179,3	89	506,1
15	12,8	40	55,3	65	187,5	90	525,8
16	13,6	41	58,3	66	196,1	91	546,0
17	14,5	42	61,5	67	205,0	92	567,0
18	15,5	43	64,8	68	214,2	93	588,6
19	16,5	44	68,3	69	223,7	94	610,9
20	17,5	45	71,9	70	233,7	95	633,9
21	18,6	46	75,6	71	243,9	96	657,6
22	19,8	47	79,6	72	254,6	97	682,1
23	21,1	48	83,7	73	265,7	98	707,3
24	22,4	49	88,0	74	277,2	99	733,2
25	23,8	50	92,5	75	289,1	100	760,0

Copyright © 2015 Dunod.

Tables thermodynamiques à 25 °C

Composés inorganiques

Substance ou ion	ΔH_f° (kJ · mol^{-1})	ΔG_f° (kJ · mol^{-1})	S° (J · mol^{-1} · K^{-1})
Aluminium			
Al(*s*)	0,000	0,000	28,33
Al_3^+(*aq*)	-524,7	-481,2	-321,7
Al_2O_3(*s*)	-1 675,7	-1 582,3	50,92
$AlCl_3$(s)	-704,2	-628,8	110,67
Antimoine			
SbH_3(*g*)	145,11	147,75	232,78
$SbCl_3$(*g*)	-313,8	-301,2	337,80
$SbCl_5$(*g*)	-394,34	-334,29	401,94
Argent			
Ag(*s*)	0,000	0,000	42,55
Ag^+(*aq*)	105,58	77,11	72,68
Ag_2O(*s*)	-31,05	-11,20	121,3
AgBr(*s*)	-100,37	-96,90	107,1
AgBr(*aq*)	-15,98	-26,86	155,2
AgCl(*s*)	-127,07	-109,79	96,2
AgCl(*aq*)	-61,58	-54,12	129,3
AgI(*s*)	-61,84	-66,19	115,5
AgI(*aq*)	50,38	25,52	184,1
$AgNO_3$(*s*)	-124,39	-33,41	140,92
Arsenic			
As(*s*)	0,000	0,000	35,1
As_2S_3(*s*)	-169,0	-168,6	163,6
AsO_4^{3-}(*aq*)	-888,14	-648,41	-162,8
Azote			
N_2(*g*)	0,000	0,000	191,61
NO(*g*)	90,25	86,55	210,76
N_2O(*g*)	82,05	104,20	219,85
NO_2(*g*)	33,18	51,31	240,06
N_2O_4(*g*)	9,16	97,89	304,29
HNO_3(*l*)	-174,10	-80,71	155,60
HNO_3(*aq*)	-207,36	-111,25	146,4
NO_3^-(*aq*)	-205,0	-108,74	146,4
NH_3(*g*)	-46,11	-16,45	192,45
NH_3(*aq*)	-80,29	-26,50	111,3

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Substance ou ion	ΔH_f° (kJ · mol^{-1})	ΔG_f° (kJ · mol^{-1})	S° (J · mol^{-1} · K^{-1})
$NH_4^+(aq)$	-132,51	-79,31	113,4
$HN_3(g)$	294,1	328,1	238,97
$N_2H_4(l)$	50,63	149,34	121,21
$NH_4NO_3(s)$	-365,56	-183,87	151,08
$NH_4Cl(s)$	-314,43	-202,87	94,6
$NH_4ClO_4(s)$	-295,31	-88,75	186,2
Baryum			
$Ba(s)$	0,000	0,000	62,8
$Ba^{2+}(aq)$	-537,64	-560,77	9,6
$BaO(s)$	-553,5	-525,1	70,42
$BaCO_3(s)$	-1 216,3	-1 137,6	112,1
$BaCO_3(aq)$	-1 214,78	-1 088,59	-47,3
Bore			
$B(s)$	0,000	0,000	5,86
$B_2O_3(s)$	-1 272,8	-1 193,7	53,97
$BF_3(g)$	-1 137,0	-1 120,3	254,12
Brome			
$Br_2(l)$	0,000	0,000	152,23
$Br_2(g)$	30,91	3,11	245,46
$Br(g)$	111,88	82,40	175,02
$Br^-(aq)$	-121,55	-103,96	82,4
$HBr(g)$	-36,40	-53,45	198,70
Calcium			
$Ca(s)$	0,000	0,000	41,42
$Ca(g)$	178,2	144,3	154,88
$Ca^{2+}(aq)$	-542,83	-553,58	-53,1
$CaO(s)$	-635,09	-604,03	39,75
$Ca(OH)_2(s)$	-986,09	-898,49	83,39
$Ca(OH)_2(aq)$	-1 002,82	-868,07	-74,5
$CaCO_3(s)$ *calcite*	-1 206,9	-1 128,8	92,9
$CaCO_3(s)$ *aragonite*	-1 207,1	-1 127,8	88,7
$CaCO_3(aq)$	-1 219,97	-1081,39	-110,0
$CaF_2(s)$	-1 219,6	-1167,3	68,87
$CaF_2(aq)$	-1 208,09	-1 111,15	-80,8
$CaCl_2(s)$	-795,8	-748,1	104,6
$CaCl_2(aq)$	-877,1	-816,0	59,8
$CaBr_2(s)$	-682,8	-663,6	130
$CaSO_4(s)$	-1 434,11	-1 321,79	106,7
$CaSO_4(aq)$	-1 452,10	-1 298,10	-33,1
Carbone			
$C(s)$ *graphite*	0,000	0,000	5,740

Copyright © 2015 Dunod.

Substance ou ion	ΔH_f° (kJ · mol^{-1})	ΔG_f° (kJ · mol^{-1})	S° (J · mol^{-1} · K^{-1})
C(*s*) *diamant*	1,895	2,900	2,377
C(*g*)	716,68	671,26	158,10
CO(*g*)	-110,53	-137,17	197,67
CO_2(*g*)	-393,51	-394,36	213,74
CO_3^{2-}(*aq*)	-677,14	-527,81	-56,9
CCl_4(*l*)	-135,44	-65,21	216,40
CS_2(*l*)	89,70	65,27	151,34
HCN(*g*)	135,1	124,7	201,78
HCN(*l*)	108,87	124,97	112,84
Chlore			
Cl_2(*g*)	0,000	0,000	223,07
Cl(*g*)	121,68	105,68	165,20
Cl^-(*aq*)	-167,16	-131,23	56,5
HCl(*g*)	-92,31	-95,30	186,91
HCl(*aq*)	-167,16	-131,23	56,5
Cuivre			
Cu(*s*)	0,000	0,000	33,15
Cu^+(*aq*)	71,67	49,98	40,6
Cu^{2+}(*aq*)	64,77	65,49	-99,6
Cu_2O(*s*)	-168,6	-146,0	93,14
CuO(*s*)	-157,3	-129,7	42,63
$CuSO_4$(*s*)	-771,36	-661,8	109
Étain			
Sn(*s*) *blanc*	0,000	0,000	51,55
Sn(*s*) *gris*	-2,09	0,13	44,14
SnO(*s*)	-285,8	-256,9	56,5
SnO_2(*s*)	-580,7	-519,6	52,3
Fer			
Fe(*s*)	0,000	0,000	27,28
Fe^{2+}(*aq*)	-89,1	-78,90	-137,7
Fe^{3+}(*aq*)	-48,5	-4,7	-315,9
Fe_3O_4(*s*) *magnétite*	-1118,4	-1015,4	146,4
Fe_2O_3(*s*) *hématite*	-824,2	-742,2	87,40
FeS(*s*,α)	-100,0	-100,4	60,29
FeS_2(*s*)	-178,2	-166,9	52,93
Fluor			
F_2(*g*)	0,000	0,000	202,78
F^-(*aq*)	-332,63	-278,79	-13,8
HF(*g*)	-271,1	-273,2	173,78
HF(*aq*)	-330,08	-296,82	88,7

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Substance ou ion	ΔH_f° (kJ · mol^{-1})	ΔG_f° (kJ · mol^{-1})	S° (J · mol^{-1} · K^{-1})
Hydrogène			
$H_2(g)$	0,000	0,000	130,68
$H(g)$	217,97	203,25	114,71
$H^+(aq)$	0,000	0,000	0,000
$H_2O(l)$	-285,83	-237,13	69,91
$H_2O(g)$	-241,82	-228,57	188,83
$H_2O_2(l)$	-187,78	-120,35	109,6
$H_2O_2(aq)$	-191,17	-134,03	143,9
Iode			
$I_2(s)$	0,000	0,000	116,14
$I_2(g)$	62,44	19,33	260,69
$I^-(aq)$	-55,19	-51,57	111,3
$HI(g)$	26,48	1,70	206,59
Magnésium			
$Mg(s)$	0,000	0,000	32,68
$Mg(g)$	147,70	-113,10	148,65
$Mg^{2+}(aq)$	-466,85	-454,8	-138,1
$MgO(s)$	-601,70	-569,43	26,94
$MgCO_3(s)$	-1 095,8	-1 012,1	65,7
$MgBr_2(s)$	-524,3	-503,8	117,2
Mercure			
$Hg(l)$	0,000	0,000	76,02
$Hg(g)$	61,32	31,82	174,96
$HgO(s)$	-90,83	-58,54	70,29
$Hg_2Cl_2(s)$	-265,22	-210,75	192,5
Oxygène			
$O_2(g)$	0,000	0,000	205,14
$O_3(g)$	142,7	163,2	238,93
$OH^-(aq)$	-229,99	-157,24	-10,75
Phosphore			
$P(s)$ *blanc*	0,000	0,000	41,09
$P_4(g)$	58,91	24,44	279,98
$PH_3(g)$	5,4	13,4	210,23
$P_4O_{10}(s)$	-2 984,0	-2 697,0	228,86
$H_3PO_3(aq)$	-964,8	-	-
$H_3PO_4(aq)$	-1 288,34	-1 142,54	158,2
$PCl_3(l)$	-319,7	-272,3	217,18
$PCl_3(g)$	-287,0	-267,8	311,78
$PCl_5(g)$	-374,9	-305,0	364,6
$PCl_5(s)$	-443,5	-	-

Copyright © 2015 Dunod.

Substance ou ion	ΔH_f° (kJ · mol^{-1})	ΔG_f° (kJ · mol^{-1})	S° (J · mol^{-1} · K^{-1})
Plomb			
Pb(*s*)	0,000	0,000	64,81
Pb^{2+}(*aq*)	-1,7	-24,43	10,5
PbO_2(*s*)	-277,4	-217,33	68,6
$PbSO_4$(*s*)	-919,94	-813,14	148,57
$PbBr_2$(*s*)	-278,7	-261,92	161,5
$PbBr_2$(*aq*)	-244,8	-232,34	175,3
Potassium			
K(*s*)	0,000	0,000	64,18
K(*g*)	89,24	60,59	160,34
K^+(*aq*)	-252,38	-283,27	102,5
KOH(*s*)	-424,76	-379,08	78,9
KOH(*aq*)	-482,37	-440,50	91,6
KF(*s*)	-567,27	-537,75	66,57
KCl(*s*)	-436,75	-409,14	82,59
KBr(*s*)	-393,80	-380,66	95,90
KI(*s*)	-327,90	-324,89	106,32
$KClO_3$(*s*)	-397,73	-296,25	143,1
$KClO_4$(*s*)	-432,75	-303,09	151,0
K_2S(*s*)	-380,7	-364,0	105
K_2S(*aq*)	-471,5	-480,7	190,4
Silicium			
Si(*s*)	0,000	0,000	18,83
SiO_2(*s*,α)	-910,94	-856,64	41,84
Sodium			
Na(*s*)	0,000	0,000	51,21
Na(*g*)	107,32	76,76	153,71
Na^+(*aq*)	-240,12	-261,91	59,0
NaOH(*s*)	-425,61	-379,49	64,46
NaOH(*aq*)	-470,11	-419,15	48,1
NaCl(*s*)	-411,15	-384,14	72,13
NaBr(*s*)	-361,06	-348,98	86,82
NaI(*s*)	-287,78	-286,06	98,53
Soufre			
S(*s*) *rhombique*	0,000	0,000	31,80
S^{2-}(*aq*)	33,1	85,8	-14,6
SO_2(*g*)	-296,83	-300,19	248,22
SO_3(*g*)	-395,72	-371,06	256,76
H_2SO_4(*l*)	-813,99	-690,00	156,90
HSO_4^-(*aq*)	-887,34	-755,91	131,8

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Substance ou ion	ΔH_f° ($kJ \cdot mol^{-1}$)	ΔG_f° ($kJ \cdot mol^{-1}$)	S° ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
$SO_4^{2-}(aq)$	-909,27	-744,53	20,1
$H_2S(g)$	-20,63	-33,56	205,79
$H_2S(aq)$	-39,7	-27,83	121
$SF_6(g)$	-1 209	-1 105,3	291,82
Zinc			
$Zn(s)$	0,000	0,000	41,63
$Zn^{2+}(aq)$	-153,89	-147,06	-112,1
$ZnO(s)$	-348,28	-318,30	43,64

Copyright © 2015 Dunod.

Composés organiques

Substance	$\Delta H^\circ_{combustion}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	ΔH°_f ($kJ \cdot mol^{-1}$)	ΔG°_f ($kJ \cdot mol^{-1}$)	S° ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
Hydrocarbures				
$CH_4(g)$, méthane	-890	-74,81	-50,72	186,26
$C_2H_2(g)$, éthyne (acétylène)	-1300	226,73	209,20	200,94
$C_2H_4(g)$, éthène (éthylène)	-1411	52,26	68,15	219,56
$C_2H_6(g)$, éthane	-1560	-84,68	-32,82	229,60
$C_3H_6(g)$, propène (propylène)	-2058	20,42	62,78	266,6
$C_3H_6(g)$, cyclopropane	-2091	53,30	104,45	237,4
$C_3H_8(g)$, propane	-2220	-103,85	-23,49	270,2
$C_4H_{10}(g)$, butane	-2878	-126,15	-17,03	310,1
$C_5H_{12}(g)$, pentane	-3537	-146,44	-8,20	349
$C_6H_6(l)$, benzène	-3268	49,0	124,3	173,3
$C_6H_6(g)$	-3302	82,9	129,72	269,31
$C_7H_8(l)$, toluène	-3910	12,0	113,8	221,0
$C_7H_8(g)$	-3953	50,0	122,0	320,7
$C_6H_{12}(l)$, cyclohexane	-3920	-156,4	26,7	204,4
$C_6H_{12}(g)$	-3953	-	-	-
$C_8H_{18}(l)$, octane	-5471	-249,9	6,4	358
Alcools et phénols				
$CH_3OH(l)$, méthanol	-726	-238,86	-166,27	126,8
$CH_3OH(g)$	-764	-200,66	-161,96	239,81
$C_2H_5OH(l)$, éthanol	-1368	-277,69	-174,78	160,7
$C_2H_5OH(g)$	-1409	-235,10	-168,49	282,70
$C_6H_5OH(s)$, phénol	-3054	-164,6	-50,42	144,0
Acides carboxyliques				
$HCOOH(l)$, acide méthanoïque (formique)	-255	-424,72	-361,35	128,95
$CH_3COOH(l)$, acide éthanoïque (acétique)	-875	-484,5	-389,9	159,8
$CH_3COOH(aq)$	-	-485,76	-396,46	86,6
$(COOH)_2(s)$, acide éthanedioïque (oxalique)	-254	-827,2	-697,9	120
$C_6H_5COOH(s)$, acide benzènecarboxylique (benzoïque)	-3227	-385,1	-245,3	167,6
Aldéhydes et cétones				
$HCHO(g)$, méthanal (formaldéhyde)	-571	-108,57	-102,53	218,77
$CH_3CHO(l)$, éthanal (acétaldéhyde)	-1166	-192,30	-128,12	160,2
$CH_3CHO(g)$	-1192	-166,19	-128,86	250,3
$CH_3COCH_3(l)$, propanone (acétone)	-1790	-248,1	-155,4	200
Glucides				
$C_6H_{12}O_6(s)$, glucose	-2808	-1268	-910	212
$C_6H_{12}O_6(aq)$	-	-	-917	-
$C_6H_{12}O_6(s)$, fructose	-2810	-1266	-	-
$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$, saccharose	-5645	-2222	-1545	360
Composés azotés				
$CO(NH_2)_2(s)$, urée	-632	-333,51	-197,33	104,60
$C_6H_5NH_2(l)$, aniline	-3393	31,6	149,1	191,3
$NH_2CH_2COOH(s)$, glycine	-969	-532,9	-373,4	103,51
$CH_3NH_2(g)$, méthylamine	-1085	-22,97	32,16	243,41

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

Bibliographie

Voici la liste des ouvrages de référence consultés pour la rédaction de cet ouvrage.

Atkins Peter, de Paula Julio, *Physical Chemistry for the life sciences* – 2011, Kindle Edition

Atkins Peter, Jones Loretta, *Chemical principles : The quest for insight*, 9e édition – 2009, W. H. Freeman

Atkins Peter, Jones Loretta, Laverman Leroy, *Principes de Chimie*, 3e édition – 2014, De Boeck Supérieur

Averill Bruce, Eldredge Patricia, *Chemistry : Principles Patterns and Applications* – 2007, Pearson International Edition

Bruice Paula Y., *Organic Chemistry*, 6e édition – 2010, Edition Prentice Hall

Ebbing Darrell, Gammon Steven D., *General Chemistry*, 10e édition – 2012, Cengage Edition

Hill John W., Petrucci Ralph, McCreary Terry, Perry Scott, *Chimie des solutions*, 2e édition – 2008, Éditions du Renouveau pédagogique

Hill John W., Petrucci Ralph, McCreary Terry, Perry Scott, *Chimie générale*, 2e édition – 2008, Éditions du Renouveau pédagogique

Nivaldo J. Tro, *Principles of Chemistry : A molecular approach*, 2e édition – 2013, Pearson

Silberberg Martin, *Chemistry* : *The Molecular Nature of Matter and Change* – 2008, McGraw-Hill Science

Zumdahl Steven, Zumdahl Susan, *Chemistry*, 9e édition – 2014, Cengage Learning

Copyright © 2015 Dunod.

Index

A

acte élémentaire 323
actinides 79
activités chimiques 254
affinité électronique 80
alcalino-terreux 79
alcalins 79
alcanes 17
alkyles 17
amorphe 196
anion 13
atomes 8
azotides 79

B

bases 16
bimoléculaire 324

C

capacité calorifique molaire 245
capacité calorifique spécifique 244
carbonides 79
catalyseur 321
cation 13
charge formelle 108
charges partielles 142
chemin réactionnel 319
cœur 77
complexe activé 319
composés ioniques 13
composés moléculaires 12
composition centésimale 22
composition de l'air 191
composition qualitative 8
composition quantitative 8
concentration molaire volumique 29
condensation 192, 200
configuration électronique 75,76
congélation 200
constante cinétique 304
constante diélectrique 315
constante des gaz parfaits 187
coque valencielle 77
corps composés 9
corps purs 8
corps simples 8
courbe de fusion 200
courbe de sublimation 200
courbe de vaporisation 200
covolume 190
cristaux covalents 198
cristaux ioniques 198
cristaux métalliques 199
cristaux moléculaires 199

D

degrés de liberté 245
densité 32
diagramme de Heitler-London 106
diagramme de phases 199
diagramme d'états 199
diagramme orbital 74
dilution 32
dipôle 180
  induit 181
  permanent 180
  instantané 181

E

écriture ionique 24
effet de cage 315
électrolytes 25
électron 11, 66
électronégativité 110
endothermique 193, 244
énergie cinétique moyenne 185
énergie d'activation 318
énergie de liaison 116
énergie d'ionisation 80
énergie interne 187, 243
énergie potentielle 106
excès 28
enthalpie 193, 241, 243, 248
enthalpie libre de Gibbs 241
entropie 241, 245
environnement 240
équation chimique 24
équation cinétique 304
équation de de Broglie 69
équation d'état des gaz parfaits 187
équation de Van der Waals 190
étape déterminante 320
état de transition 319, 320
état excité 69, 78
état fondamental 69
état standard 248
exothermique 193, 244

F

facteur de dilution 33
facteur de fréquence 317
facteur d'orientation 317
facteurs cinétiques 314
familles 9, 11, 13, 79
figure de répulsion 152
fonction d'onde Ψ 71
fonctions d'état 240
forces 183
  de Debye 181
  de dispersion de London 182
  de Keesom 180, 182
  de Van der Waals 180, 183
formes allotropiques 199
formule empirique (ou brute) 23
formule moléculaire 24
fraction massique 30, 31
fraction molaire 30, 191
fréquence 67, 317
fusion 200

G

gaz 184
  nobles 79
  parfaits 187
  réels 189
géométrie moléculaire 152

H

halogènes 79
hétéroatomes 18
hybridation 144

Copyright © 2015 Dunod.
© Dunod. Toute reproduction non autorisée est un délit.

sp 149
sp^2 147
sp^3 144
sp^3d 151
sp^3d^2 151
hybride de résonance 115
hydracides 16
hydrocarbures 17

I

inhibiteur 322
interactions 183
interactions isotropes 194
ions spectateurs 25
isotopes 20

L

labile 320, 323
lanthanides 79
liaison 110
covalente 107
covalente de coordination 108
covalente normale 108
hydrogène 183
ionique 107
π 149
σ 146
liquéfaction 200
liquide 191
loi cinétique 304
loi d'Avogadro 186
loi de Charles et Gay-Lussac 186
loi de conservation de la masse 10
loi de Dalton 190
loi des proportions 10
loi des vitesses 304
longueur de la liaison 116
longueur d'onde 67

M

maille élémentaire 196
masse 11
atomique 21
molaire 22
moléculaire 22
volumique 31
matière 8
Maxwell-Boltzmann 189
mécanisme réactionnel 323
mélange 8, 9
métaux 12
méthode de Hess 249
méthode de Lewis 107
méthode des vitesses initiales 309
méthode de van't Hoff 312
méthode d'isolement 305
méthode par intégration 306
molalité 30
modèle ondulatoire 71
mole 27
molécularité 323
molécules 8
moment dipolaire 142

N

neutron 11, 66
nœuds du réseau 196
nombre d'Avogadro 22
nombre de masse 20
nombres quantiques 71
nomenclature 12
non-métaux 12
noyau 11, 66
nuage 11, 66
numéro atomique 20

O

orbitales atomiques 71, 144
orbitales hybrides 144, 147, 150, 151
ordre global 304
ordres partiels 304
oxacides 15, 16

P

particule quantique 70
période 9, 11, 12, 78
photons 68
point critique 201
point d'ébullition 193
point triple 200
polaire 142
polycristallins 196
ponts hydrogène 183, 184
pourcentage de caractère ionique 110
pourcentages massique 22, 30
pouvoir de solvatation 315
pression de vapeur d'un liquide pur 192
pression partielle 190
principe de l'Aufbau 76
principe de Le Châtelier 256
principe d'exclusion de Pauli 74, 76
principe d'incertitude d'Heisenberg 70
processus
irréversible 246
réversible 246
spontanés 241
produits 24
propriétés chimiques 8
propriétés physiques 8
proton 11, 66

Q

quantum 66, 68
quotient réactionnel 253, 254

R

radical 14
radical alkyle 18
radicaux libres 116
rayon atomique 80
réactif limitant 27
réactif 24
réaction
chimique 8, 302, 324
complexe 324
directe 302
élémentaire 316
inverse 302
spontanée 251
recouvrement axial 146
recouvrement électronique 146
recouvrement latéral 149
règle de Hund 76
règle de Klechkowsky 75
règle de l'octet 107
relation de Clausius-Clapeyron 193
rendement réel 28
réseaux cristallins 196, 197
réseaux de Bravais 197

S

Schrödinger 71
sels 16
semi-métaux 12
solide 196
solidification 200
soluté 9, 29
solution 9, 29
solvant 9, 29
spectre
d'absorption 69
d'émission 69
de raies 68
électromagnétique 67
spin de l'électron 72
structures limites 115
sublimation 200

Copyright © 2015 Dunod.