

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Chimie



Support pédagogique

Cours de Chimie

Conforme au programme de L1 Géologie

Elaboré par D. MEZIANE-ASSAMI

Année universitaire 2021 / 2022

Avant-propos

Le présent cours est conforme au programme de chimie de première année Licence Géologie enseigné à l'Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene U.S.T.H.B.

Ce manuscrit comporte sept chapitres de chimie I (premier semestre) et cinq de chimie II (deuxième semestre).

Ce cours de chimie est destiné aux étudiants de première année dans le but de leurs faciliter la compréhension du programme dispensé.

TABLE DES MATIERES

CHIMIE I

CHAPITRE I. ATOMISTIQUE

I.1. Définition.....	1
I.2. Structure de l'atome.....	1
I.3. Caractéristiques de l'atome.....	1
I.4. Masse d'un atome.....	2
I.5. Mole et masse molaire.....	3
I.6. Isotopes.....	3
I.7. Masse atomique moyenne d'un élément.....	3
I.8. Stabilité et cohésion des noyaux.....	4

CHAPITRE II. RADIOACTIVITÉ

II.1. Définition.....	7
II.1.1. Radioactivité naturelle.....	7
II.1.1.1. Rayonnement α	7
II.1.1.2. Rayonnement β	7
II.1.1.3. Rayonnement γ	7
II.1.2. Radioactivité artificielle.....	8
II.2. Types de réactions nucléaires.....	8
II.2.1. Transmutation.....	8
II.2.2. Fission.....	8
II.2.3. Fusion.....	8
II.3. Équilibrer une réaction nucléaire.....	9
II.4. Écriture abrégée d'une réaction nucléaire.....	9
II.5. Lois de désintégration radioactive.....	9
II.6. Période radioactive ou temps de demi-vie.....	10
II.7. Activité.....	10

CHAPITRE III. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES

III.1. Nombres quantiques.....	11
--------------------------------	----

III.1.1. Nombre quantique principal « n »	11
III.1.2. Nombre quantique secondaire « ℓ »	11
III.1.3. Nombre quantique magnétique « m »	12
III.1.4. Nombre quantique de spin « s »	12
III.2. Représentation des orbitales atomiques (OA)	12
III.2.1. Orbitales s.....	13
III.2.2. Orbitales p.....	13
III.2.3. Orbitales d.....	14
III.2.4. Orbitales f.....	14
III.3. Règles de remplissage des orbitales atomiques.....	15
III.3.1. Principe d'exclusion de Pauli.....	15
III.3.2. Règle de Hund.....	15
III.4. Règle de Klechkowski.....	15

CHAPITRE IV. CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

IV.1. Construction du tableau périodique.....	17
IV.1.1. Période d'un élément.....	17
IV.1.2. Groupe d'un élément.....	17
IV.1.3. Sous-groupe d'un élément.....	17
IV.1.4. Blocs s, p, d et f.....	17
IV.1.5. Attribution des groupes.....	18
IV.1.5.a. Groupes I _A à VIII _A	18
IV.1.5.b. Groupes III _B à VIII _B	18
IV.1.5.c. Groupes I _B et II _B	18
IV.2. Configuration électronique abrégée.....	19
IV.3. Ions les plus stables.....	19
IV.3.1. Éléments des blocs s et p.....	19
IV.3.2. Éléments du bloc d.....	20
IV.4. Rayon atomique r_a (rayon de covalence)	20
IV.5. Énergie d'ionisation (EI).....	20
IV.6. Électronégativité (EN)	21
IV.7. Évolution du rayon atomique, de l'énergie d'ionisation et de l'électronégativité.....	21

CHAPITRE V. LIAISON CHIMIQUE

V.1. Définition.....	22
V.2. Valence des atomes.....	22
V.3. Types de liaisons.....	23
V.3.1. Liaison covalente.....	23
V.3.1.a. Liaison covalente simple.....	23
V.3.1.b. Liaison dative ou liaison de coordination.....	23
V.3.1.c. Liaison covalente multiple (double ou triple).....	24
V.3.2. Liaison ionique.....	24
V.4. Représentation de Lewis.....	25
V.4.1. Pour un atome.....	25
V.4.2. Pour une molécule.....	25
V.5. Règle de l'octet.....	25
V.6. Géométrie des molécules.....	26
V.6.1. Type de molécule AX_mE_n	26
V.6.1.1. Type AX_2	26
V.6.1.2. Type AX_3	26
V.6.1.3. Type AX_2E	26
V.6.1.4. Type AX_4	26
V.6.1.5. Type AX_3E	27
V.6.1.6. Type AX_2E_2	27

CHAPITRE VI. CRISTAUX IONIQUES

VI.1. Structure du cristal ionique.....	29
VI.1.1. Structure de type AB.....	29
VI.1.1.1. Structure de type chlorure de césium (CsCl).....	29
VI.1.1.1.a. Nombre de motif (N) par maille.....	30
VI.1.1.1.b. Paramètre de la maille (a).....	30
VI.1.1.1.c. Coordinence.....	30
VI.1.1.1.d. Masse volumique du cristal CsCl.....	31
VI.1.1.1.e. Compacité (C).....	31
VI.1.1.2. Structure de type chlorure de sodium (NaCl).....	32
VI.1.1.2. a. Nombre de motif (N) par maille.....	32

VI.1.1.2.b. Paramètre de la maille (a).....	33
VI.1.1.2.c. Coordinence.....	33
VI.1.1.2.d. Masse volumique du cristal NaCl.....	33
VI.1.1.2.e. Compacité (C)	33

CHAPITRE VII. CINÉTIQUE CHIMIQUE

VII.1. Vitesse de réaction.....	34
VII.2. Ordre de réaction.....	34
VII.3. Équation cinétique.....	34
VII.3.1. Système comportant un seul réactif.....	34
VII.3.1.1. Réaction d'ordre 0.....	35
VII.3.1.2. Réaction d'ordre 1.....	35
VII.3.1.3. Réaction d'ordre 2.....	36
VII.3.2. Système comportant deux réactifs.....	37
VII.4. Cinétique des réactions élémentaires.....	37
VII.5. Influence de la température sur la vitesse des réactions.....	38
VII.5.1. Loi d'Arrhenius.....	38

CHIMIE II

CHAPITRE I. THERMODYNAMIQUE

I.1. Définition.....	39
I.2. Notions fondamentales.....	39
I.2.1. Système.....	39
I.2.2. Types de systèmes.....	39
I.2.3. État d'un système.....	40
I.2.4. Équation des gaz parfaits.....	40
I.2.5. Pression partielle et fraction molaire.....	40
I.2.6. Échange d'énergie.....	41
I.3. Premier principe de la thermodynamique.....	41
I.3.1. Énergie interne.....	41
I.3.2. Enthalpie.....	42
I.3.3. Relation entre ΔU et ΔH	42

I.3.4. État standard	43
I.3.5. Enthalpie standard de formation (ΔH_f^0) à 298 K.....	43
I.3.6. Loi de Hess.....	43
I.3.7. Loi de Kirchhoff.....	44
I.3.8. Calcul des enthalpies standard de réaction.....	44
I.3.9. Énergie de liaison.....	46
I.4. Deuxième principe de la thermodynamique.....	46
I.4.1. Entropie (S).....	46
I.4.2. Énergie de Gibbs ou enthalpie libre (G).....	48

CHAPITRE II. ÉQUILIBRES CHIMIQUES

II.1. Définition.....	49
II.2. Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage.....	49
II.2.1. Relation entre K_p et K_c	50
II.2.2. Relation entre K_p et K_x	50
II.3. Relation entre ΔG_R^0 et K_p	51
II.4. Influence de la température sur la constante d'équilibre K_p . Loi de Van't Hoff.....	51
II.5. Facteurs d'équilibre : Principe de Le Chatelier.....	51
II.5.1. Effet de la température (T).....	51
II.5.2. Effet de la pression (P)	52
II.5.3. Effet de la variation de la concentration ou pression partielle.....	52
II.5.4. Effet d'addition d'un gaz inerte.....	52
II.6. Coefficient de dissociation (α).....	52

CHAPITRE III. RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

III.1. Théorie de Bronsted et Lowry	53
III.2. Couple acido-basique.....	53
III.3. Substances ampholytes.....	54
III.4. Réactions acido-basiques.....	54
III.5. Acidité ou basicité multiple.....	54
III.6. Force des acides et des bases.....	54
III.7. Relation entre pK_a et pK_b	56
III.8. Concentration d'une solution.....	56

III.9. Notion de pH.....	57
III.9.1. pH d'une solution d'acide fort.....	57
III.9.2. pH d'une solution d'acide faible.....	57
III.9.3. pH d'une solution de base forte.....	58
III.9.4. pH d'une solution de base faible.....	58
III.9.5. pH d'une solution tampon.....	58
III.10. Titrages acido-basiques.....	59
III.10.1. Neutralisation d'un acide fort par une base forte.....	61
III.10.2. Neutralisation d'un acide faible par une base forte.....	62
III.11. Courbes de neutralisation.....	63
III.11.1. Courbe de neutralisation d'un acide fort par une base forte.....	63
III.11.2. Courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte.....	63

CHAPITRE IV. SOLUBILITÉ DES SELS

IV.1. Définition.....	64
IV.2. Produit de solubilité.....	64
IV.3. Produit ionique.....	65
IV.4. Condition de précipitation.....	66
IV.5. Déplacement d'équilibres de solubilité.....	66
IV.5.1. Effet de l'ion en commun.....	66
IV.5.2. Effet de la température.....	67
IV.5.3. Effet du pH.....	67

CHAPITRE V. OXYDORÉDUCTION

V.1. Oxydation et réduction.....	68
V.2. Couple oxydant / réducteur.....	68
V.3. Nombre d'oxydation.....	69
V.4. Réaction d'oxydoréduction.....	70
V.5. Équilibrer une réaction rédox.....	70
V.6. Réaction de dismutation.....	71
V.7. Pile Daniell.....	71
V.8. Potentiel d'électrode : loi de Nernst.....	72
V.9. Force électromotrice (fem)	72

CHIMIE I

CHAPITRE I. ATOMISTIQUE

I.1. Définition

L'atome est le constituant fondamental de la matière. C'est une quantité de matière infiniment petite. Sa dimension est de l'ordre de l'Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Atomes \longrightarrow Matière

I.2. Structure de l'atome

L'atome est constitué d'un **noyau**, chargé positivement, autour duquel gravite un **nuage électronique** chargé négativement (figure I.1).

Le **noyau** atomique est constitué de **A nucléons** répartis en **Z protons** (de charges électriques positives) et **N neutrons** (électriquement neutres).

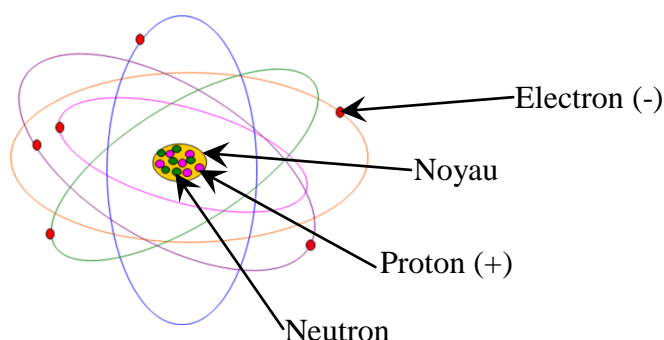


Figure I.1. Représentation d'un atome.

I.3. Caractéristiques de l'atome

Un atome peut être représenté par une sphère ayant un rayon de l'ordre de 0,05 à 0,1 nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), alors que celui du noyau est de l'ordre de 10^{-15} m . La masse de l'atome est essentiellement localisée dans le noyau, car la masse des électrons est négligeable par rapport à celle des nucléons ($Z+N$). En effet, la masse d'un électron (m_{e^-}) est 1836 fois plus petite que celle du proton (m_p).

Tableau I.1. Caractéristiques des particules.

Particule	Symbole	Charge électrique (C)	Masse (Kg)	$\frac{m_p}{m_{e^-}}$
Electron	e^-	$- 1,602.10^{-19}$	$9,109.10^{-31}$	1836,64
Proton	P	$+ 1,602.10^{-19}$	$1,673.10^{-27}$	
Neutron	N	0	$1,675.10^{-27}$	

- **Un élément chimique** est l'ensemble des atomes et des ions ayant le même nombre de protons dans leur noyau (le même numéro atomique Z). Chaque élément possède un symbole et une masse atomique relative. L'élément Cobalt, par exemple, a un numéro atomique égal à 27, il est représenté par la notation ${}_{27}\text{Co}$.

- **Un nucléide** est une espèce donnée de noyaux avec une masse et une charge déterminées. Il est représenté par le symbole ${}^{\text{A}}_{\text{Z}}\text{X}$ où :

A est le **nombre de masse** et représente le **nombre de nucléons**, c'est-à-dire la **somme** des nombres **de protons (Z) et de neutrons (N)** dans le noyau de l'atome. **A = Z + N**

Z est le **numéro atomique** et représente le **nombre de protons** dans le noyau de l'atome.

Exemple :

	Nombre de masse A	Nombre de protons Z	Nombre de neutrons N = A - Z
${}^{40}_{20}\text{Ca}$	40	20	20
${}^1_1\text{H}$	1	1	0
${}^1_1\text{H}^+$	1	1	0
${}^{127}_{53}\text{I}^-$	127	53	74

I.4. Masse d'un atome

La masse théorique d'un atome est la somme des masses de ses divers constituants.

$$m_{\text{atome}} = \underbrace{Z \times m_p}_{\substack{\text{masse} \\ \text{des protons}}} + \underbrace{(A-Z) \times m_n}_{\substack{\text{masse} \\ \text{des neutrons}}} + \underbrace{Z \times m_{e^-}}_{\substack{\text{masse} \\ \text{des électrons}}}$$

m_{atome} : masse théorique d'un atome ;

m_p : masse d'un proton (**1,0073 u**) ;

m_n : masse d'un neutron (**1,0087 u**) ;

m_{e^-} : masse d'un électron (**0,000548 u**) ;

u : unité de masse atomique, utilisée pour exprimer les valeurs des masses à l'échelle atomique. C'est le $1/12^{\text{ème}}$ de la masse d'un atome de carbone 12.

$$1\text{u} = 1,66056 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

I.5. Mole et masse molaire

- **La mole** correspond à une collection de N entités chimiques identiques (atomes, ions, molécules, etc.) égales au nombre d'atomes de carbone 12 contenus dans 12g de $^{12}_6\text{C}$.

N molécules = une mole de molécules

N atomes = une mole d'atomes

Le nombre d'entités élémentaires N présentes dans une mole est de $6,022 \cdot 10^{23}$. Ce nombre correspond au **nombre d'Avogadro** ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

- **La masse molaire atomique** d'un élément donné, est la masse d'une mole d'atomes de cet élément exprimée en g/mol.

Exemple : la masse molaire atomique de l'oxygène = 16 g/mol.

- **La masse molaire d'une molécule** correspond à la somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule.

Exemple : la masse molaire de $\text{H}_2\text{O} = 2(1) + 16 = 18 \text{ g/mol}$.

I.6. Isotopes

Les **isotopes** sont des atomes d'un même élément dont les noyaux ou nucléides possèdent le **même** nombre de protons **Z**, mais **différent** par le nombre de neutrons **N** (par conséquent un nombre de masse **A** différent).

Exemples : les isotopes de l'hydrogène et l'oxygène.

^1_1H (Hydrogène), ^2_1H (Deutérium), ^3_1H (Tritium).

$^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$.

I.7. Masse atomique moyenne d'un élément

Les masses des atomes s'expriment par des nombres extrêmement petits, les valeurs de ces masses sont données par l'unité de masse atomique (u). La masse atomique moyenne des isotopes (masse moyenne de l'élément naturel (M_{Naturel})) est calculée selon l'équation :

$$M_{\text{Naturel}} = \frac{\sum X_i M_i}{\sum X_i} \text{ Avec } \sum X_i = 100 \%$$

X_i : abondance relative (pourcentage) d'un isotope ;

M_i : masse atomique correspondant à cet isotope.

Application : calculer la masse atomique du chlore naturel ${}_{17}\text{Cl}$, présent sous deux formes isotopiques ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ et ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ avec des abondances et des masses atomiques données dans le tableau suivant :

Isotope	${}^{35}_{17}\text{Cl}$	${}^{37}_{17}\text{Cl}$
Masse atomique M_{Cl} (u)	34,96	36,96
Abondance isotopique X_{Cl} (%)	75,4	24,6

La masse atomique du chlore naturel est calculée comme suit :

$$M_{\text{Cl}} = \frac{X_{(35\text{Cl})} \times M_{(35\text{Cl})} + X_{(37\text{Cl})} \times M_{(37\text{Cl})}}{X_{(35\text{Cl})} + X_{(37\text{Cl})}}$$

$$M_{\text{Cl}} = \frac{(75,4 \times 34,96) + (24,6 \times 36,96)}{75,4 + 24,6} = 35,45 \text{ u}$$

I.8. Stabilité et cohésion des noyaux

La **stabilité des noyaux** est évaluée par la quantité d'énergie de liaison totale du noyau (énergie libérée par sa formation à partir des nucléons séparés, en Mev) rapportée à un nucléon $\left(\frac{E_l}{A}\right)$, plus sa valeur est grande plus le noyau est stable.

Les variations de l'énergie de cohésion par nucléon en fonction du nombre de masse A sont représentées par la courbe d'Aston (figure I.2) qui permet de comparer la stabilité de différents noyaux atomiques.

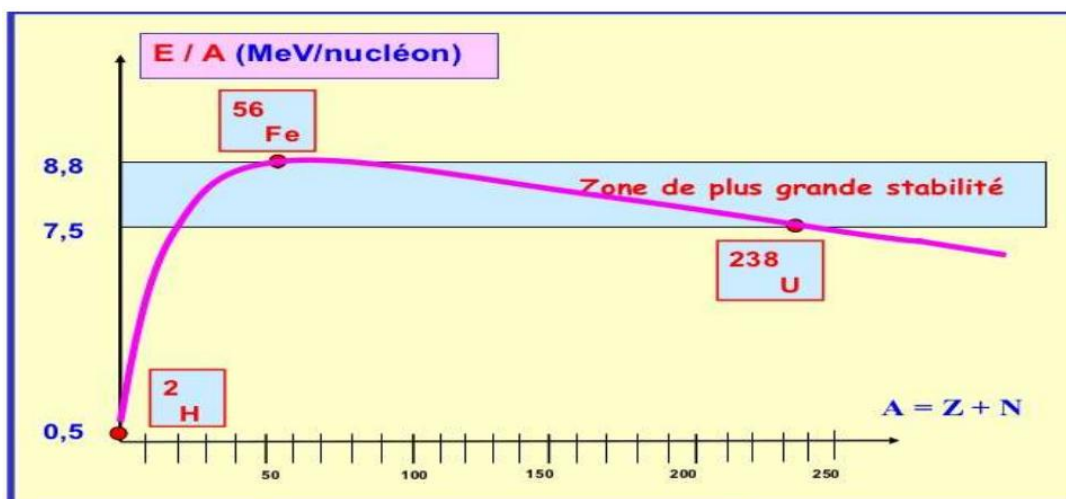


Figure I.2. Courbe d'Aston.

Exemple : sachant que les énergies de liaison par nucléons du soufre ^{32}S , du fer ^{56}Fe et de l'uranium ^{235}U sont respectivement de 8,27 ; 8,79 et 7,59 Mev/nucléon, classer par ordre de stabilité croissante les éléments : ^{56}Fe , ^{235}U et ^{32}S (justifier votre réponse).

Le classement est le suivant : $^{235}\text{U} < ^{32}\text{S} < ^{56}\text{Fe}$, le noyau du fer est le plus stable car plus l'énergie de liaison par nucléon est élevée, plus le noyau est stable.

Le **défaut de masse Δm** d'un noyau représente la différence entre la masse totale de ses A nucléons isolés (Z protons et N neutrons) et la masse réelle du noyau formé. La masse du noyau est inférieure à la somme des masses de ses nucléons isolés. La valeur de Δm est calculée d'après la relation suivante :

$$\Delta m = \underbrace{(Z \times m_p + (A-Z) \times m_n)}_{\text{masse théorique}} - m_{\text{réelle du noyau}}$$

Application : calculer le défaut de masse du noyau du lithium ^7_3Li .

Données : $m_p = 1,0073 \text{ u}$; $m_n = 1,0087 \text{ u}$; masse réelle du noyau $^7_3\text{Li} = 7,01601 \text{ u}$.

$$\Delta m = \underbrace{(Z \times m_p + (A-Z) \times m_n)}_{\text{masse des nucléons libres de Li}} - m_{\text{réelle (Li)}}$$

Le noyau du lithium ^7_3Li est formé de 4 neutrons ($N = A - Z = 7 - 3$) et 3 protons.

Masse des nucléons libres = $(4 \times 1,0087) + (3 \times 1,0073) = 7,0567 \text{ u}$

Masse réelle du noyau < masse des nucléons libres

Le défaut de masse $\Delta m = 7,0567 - 7,01601 = 0,04069 \text{ u}$

La perte de masse Δm est accompagnée d'une perte d'énergie appelée **énergie de cohésion** (ou **énergie de liaison**) du noyau. Albert Einstein postulat l'équivalence entre la masse et l'énergie par la loi :

$$\Delta E = \Delta m C^2$$

ΔE : énergie de cohésion en Joule (J) : $\text{Kg} (\text{m}^2/\text{s}^2)$;

Δm : défaut de masse en Kg ;

C : célérité ou vitesse de la lumière dans le vide (m/s). $C = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

L'énergie de cohésion est souvent exprimée en Méga électron volt (Mev). L'électron volt (ev) est l'énergie d'un électron soumis à une différence de potentiel d'un volt.

1 **électronvolt** = charge de l'électron x différence de potentiel

$$1 \text{ ev} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb} \times 1 \text{ volt} = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Joules}}$$

$$1 \text{ ev} = \mathbf{1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

$$1 \text{ Mev} = 10^6 \text{ eV} = \mathbf{1,60 \cdot 10^{-13} \text{ J}}$$

L'énergie correspondante à une perte de masse Δm de **1u**, est donnée comme suit:

$$\Delta E = \Delta m \times C^2$$

$$\Delta m = \mathbf{1u} = \mathbf{1,66056 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}}$$

$$C = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$\Delta E = 1,66056 \cdot 10^{-27} \times (2,9979 \cdot 10^8)^2 = 1,4924 \cdot 10^{-10} \text{ J}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Mev} \longrightarrow \mathbf{1,60 \cdot 10^{-13} \text{ J}} \\ \Delta E \longrightarrow \mathbf{1,4924 \cdot 10^{-10} \text{ J}} \end{array} \right\} \Delta E = \frac{1,4924 \cdot 10^{-10}}{1,6022 \cdot 10^{-13}} = \mathbf{931,47 \text{ Mev}}$$

Donc pour un défaut de masse Δm de **1 u**, l'équivalent énergétique est de **931,47 MeV**.

CHAPITRE II. RADIOACTIVITÉ

II.1. Définition

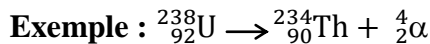
La radioactivité est la désintégration de noyaux atomiques instables. La transformation de ces noyaux se manifeste par l'émission de particules élémentaires et d'une très grande énergie. Ces noyaux sont dits radioactifs ou qu'ils se désintègrent. La radioactivité peut être naturelle ou artificielle.

II.1.1. Radioactivité naturelle

Ce type de radioactivité résulte d'une désintégration spontanée des noyaux. Trois types de rayonnement peuvent être émis.

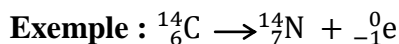
II.1.1.1. Rayonnement α

Les rayons ou particules α correspondent à un flux de noyau d'hélium. Ces particules représentées par ${}^4_2\text{He}$ ou ${}^4_2\alpha$ sont essentiellement émises par des noyaux lourds.



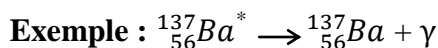
II.1.1.2. Rayonnement β

Il s'agit des négatons (β^-) qui sont des électrons négatifs (e^- ou ${}^0_{-1}e$).



II.1.1.3. Rayonnement γ

Il est constitué par des radiations électromagnétiques de très courte longueur d'onde (10^{-12} à 10^{-14}m). Il provient du retour à l'état stable d'un noyau qui, après une émission α ou β , se trouve dans un état excité. L'émission γ ne modifie ni le numéro atomique ni le nombre de masse de l'atome.



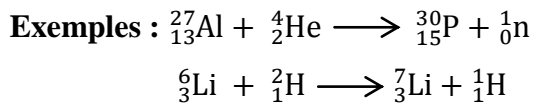
II.1.2. Radioactivité artificielle

Elle est provoquée en bombardant des noyaux avec des particules diverses (protons (${}^1_1\text{H}$ ou ${}^1_1\text{p}$), neutrons (${}^1_0\text{n}$), deutérons (${}^2_1\text{d}$), particules α (${}^4_2\text{He}$), etc.). Les nucléides radioactifs artificiels peuvent comme les naturels, se désintégrer en émettant des rayons α , β^- et γ . L'émission d'électrons positifs (${}^0_1\text{e}$) appelés positrons (β^+), **n'est rencontrée qu'en radioactivité artificielle.**

II.2. Types de réactions nucléaires

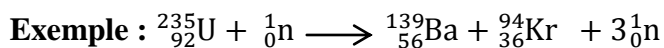
II.2.1. Transmutation

Dans ce type de réactions, le nombre de masse des nucléides formés est égal ou très voisin de celui du nucléide qui a servi de cible.



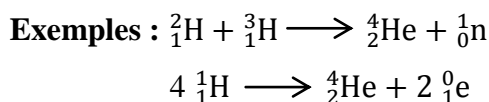
II.2.2. Fission

Au cours de ces réactions de fission, se réalise la fragmentation du noyau cible, qui est un noyau à nombre de masse élevé ($A > 200$), pour donner des noyaux plus légers ($72 < A < 162$). La fission s'accompagne d'un dégagement d'énergie.



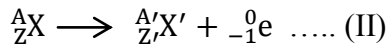
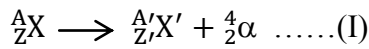
II.2.3. Fusion

La fusion consiste à réunir des noyaux légers pour former un noyau plus lourd. La réaction de fusion libère des quantités importantes d'énergie. C'est une réaction propre, qui ne produit pas, comme la fission, des déchets radioactifs.



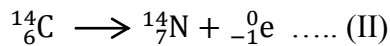
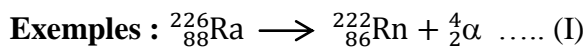
II.3. Équilibrer une réaction nucléaire

Dans une réaction radioactive les lois de Soddy et Fajans sont respectées. Ces lois indiquent que lors d'une transformation nucléaire, le nombre total de nucléons et la charge électrique globale sont conservés. D'une manière générale, soient les deux réactions suivantes :



$$1\text{- Conservation du nombre total de nucléons : } \begin{cases} \text{réaction I : } A = A' + 4 \Rightarrow A' = A - 4 \\ \text{réaction II : } A = A' + 0 \Rightarrow A' = A \end{cases}$$

$$2\text{- Conservation de la charge électrique globale : } \begin{cases} \text{réaction I : } Z = Z' + 2 \Rightarrow Z' = Z - 2 \\ \text{réaction II : } Z = Z' - 1 \Rightarrow Z' = Z + 1 \end{cases}$$

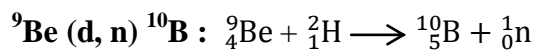
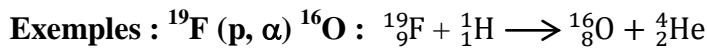


Parmi les particules utilisées pour équilibrer les réactions nucléaires on cite :

neutron (1_0n), proton (1_1H ou 1_1p), deutérium (2_1H ou 2_1d), tritium (3_1H), particules α (4_2He ou ${}^4_2\alpha$), électron (${}^0_{-1}e$ ou e^- ou β^-), positron (${}^0_{+1}e$ ou e^+ ou β^+).

II.4. Écriture abrégée d'une réaction nucléaire

La réaction radioactive peut se présenter par une notation simplifiée, en indiquant la particule utilisée puis la particule éjectée, à l'intérieur d'une parenthèse séparant les symboles des deux nucléides initial et final.



II.5. Lois de désintégration radioactive

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

$N(t)$: nombre de noyaux radioactifs présents à l'instant t ;

N_0 : nombre de noyaux radioactifs initial (présents à l'instant $t=0$) ;

λ : constante radioactive qui s'exprime en temps⁻¹ ;

t : temps.

II.6. Période radioactive ou temps de demi-vie

La période de désintégration radioactive, nommée (T), ou temps de demi-vie ($t_{1/2}$), est la durée nécessaire pour que la moitié des noyaux radioactifs initiaux se désintègrent. Elle est exprimée par l'unité de temps.

$$T = t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

II.7. Activité

L'activité **A** d'un échantillon radioactif est le **nombre de désintégration par unité de temps**. C'est la **vitesse de désintégration** exprimée en Becquerel (Bq), en Curie (Ci) ou en nombre de désintégration par unité de temps.

$$A_0 = \lambda N_0$$

$$A(t) = \lambda N(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t}$$

A(t) : activité radioactive à l'instant t ;

A₀ : activité radioactive à l'instant initial (t=0) ;

1 Bq = 1 dps (désintégration par seconde).

1 Ci = 3,7 10¹⁰ dps

CHAPITRE III. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES

L'état d'un électron dans un atome est décrit par les valeurs de quatre nombres quantiques, **n**, **ℓ**, **m** et **s**. Ces valeurs identifient un électron dans un atome, de même qu'un habitant est identifié par une adresse à quatre indications : quartier, bâtiment, étage, numéro de porte.

L'espace dans lequel il y'a plus de chances de trouver l'électron est décrit par une fonction mathématique appelée **fonction d'onde**, ou **orbitale atomique (OA)**. C'est une fonction de coordonnées spatiales, définie par les trois nombres **n**, **ℓ**, **m** et symbolisée par la lettre grecque $\Psi_{n, \ell, m}$.

III.1. Nombres quantiques

III.1.1. Nombre quantique principal « n »

$$n \geq 1 \longrightarrow n = 1, 2, 3, \dots$$

Chaque valeur de **n** définit une **couche** électronique. Tous les électrons possédant le même nombre **n** appartiennent à la même couche.

n = 1 définit la couche **K** ;

n = 5 définit la couche **O** ;

n = 2 définit la couche **L** ;

n = 6 définit la couche **P** ;

n = 3 définit la couche **M** ;

n = 7 définit la couche **Q**.

n = 4 définit la couche **N** ;

III.1.2. Nombre quantique secondaire « ℓ »

$$0 \leq \ell \leq n-1 \longrightarrow \ell = 0, 1, 2, \dots (n-1)$$

Chaque valeur de **ℓ** définit une **sous-couche** électronique et détermine la forme des orbitales atomiques. Les électrons possédant à la fois la même valeur de **n** et la même valeur de **ℓ** appartiennent à la même sous-couche.

ℓ = 0 définit la sous-couche **s** ;

ℓ = 1 définit la sous-couche **p** ;

ℓ = 2 définit la sous-couche **d** ;

ℓ = 3 définit la sous-couche **f**.

III.1.3. Nombre quantique magnétique « m »

$$- \ell \leq m \leq + \ell$$

m définit l'orientation de l'orbitale atomique et à chaque valeur de m correspond une orbitale atomique représentée par une case quantique.

III.1.4. Nombre quantique de spin « s »

$$s = \pm \frac{1}{2}$$

s décrit la rotation de l'électron autour de lui-même et ne peut prendre que deux valeurs :

$s = +\frac{1}{2}$: représenté symboliquement par \uparrow .

$s = -\frac{1}{2}$: représenté symboliquement par \downarrow .

III.2. Représentation des orbitales atomiques (OA)

L'orbitale atomique est décrite par les trois nombres quantiques n, ℓ et m. Elle est représentée par une case quantique $\rightarrow \square$. Suivant la valeur de ℓ , on distingue différents types d'orbitales.
n, ℓ , m

Tableau III.1. Les différents types d'orbitales.

ℓ	0	1	2	3
M				-3
			-2	-2
		-1	-1	-1
	0	0	0	0
		+1	+1	+1
			+2	+2
				+3
Nombre d'orbitales atomiques	1	3	5	7
Type d'orbitale	ns	np	nd	nf

III.2.1. Orbitales s

Les orbitales s sont caractérisées par la fonction d'onde $\Psi_{n, 0, 0}$. À chaque valeur de n correspond une orbitale ns unique, caractérisée par $\ell = 0$ et $m = 0$. Une seule orientation pour l'orbitale s représentée par une seule case quantique (1 OA ns) \rightarrow \square

$$n, 0, 0$$

Exemples : pour $n = 1 \rightarrow \Psi_{1, 0, 0} \rightarrow$ 1 OA 1s \rightarrow \square

$$1, 0, 0 \rightarrow (n = 1, \ell = 0 \text{ et } m = 0)$$

Pour $n = 3 \rightarrow \Psi_{3, 0, 0} \rightarrow$ 1 OA 3s \rightarrow \square

$$3, 0, 0$$

L'orbitale s est représentée par une **sphère** (figure III.1) où l'on note à l'intérieur le signe « + » pour signifier que la fonction d'onde reste positive.

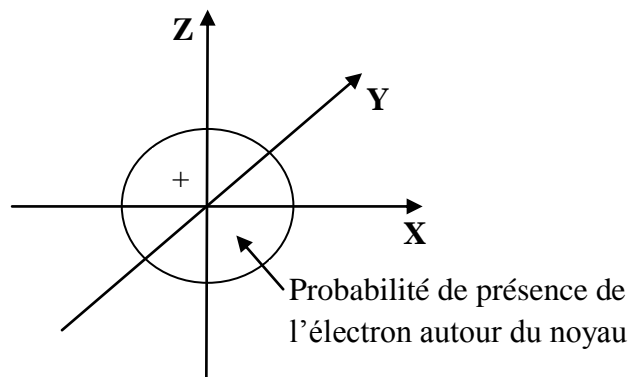


Figure III.1. Représentation de l'orbitale ns.

III.2.2. Orbitales p

Pour chaque valeur de $n > 1$, il y'a trois orbitales np (np_x , np_y et np_z), définies par les fonctions d'onde $\Psi_{n,1,m}$ ($-1 \leq m \leq +1$). Elles sont représentées par deux lobes accolés (figure III.2), le signe « + » ou « - » indiqué dans chaque lobe est le signe de la fonction Ψ .

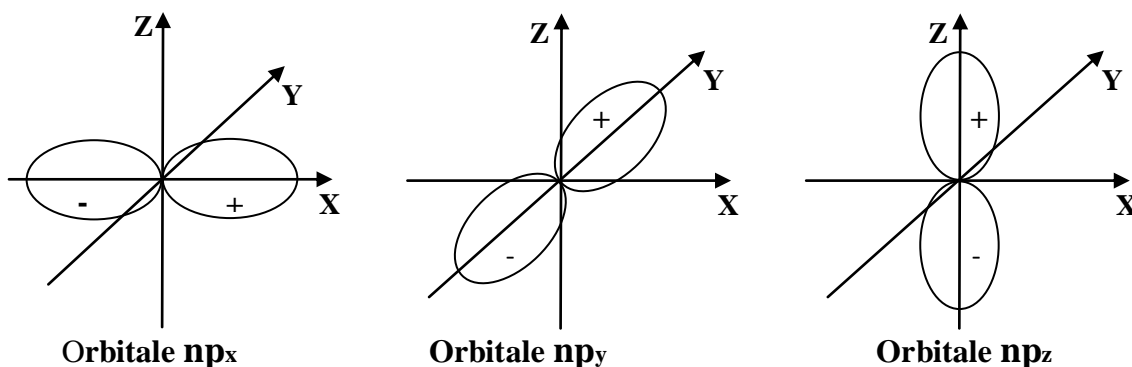
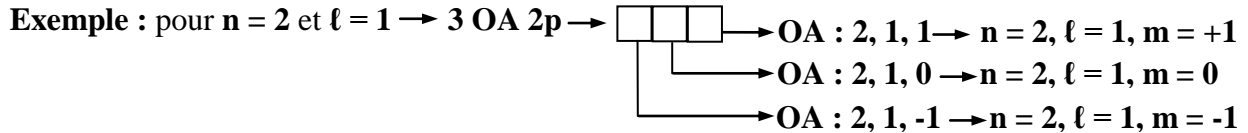
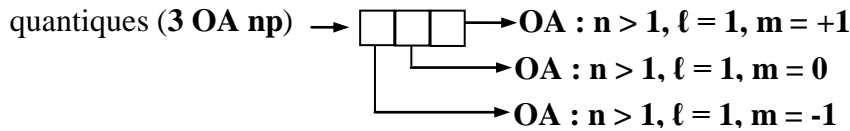


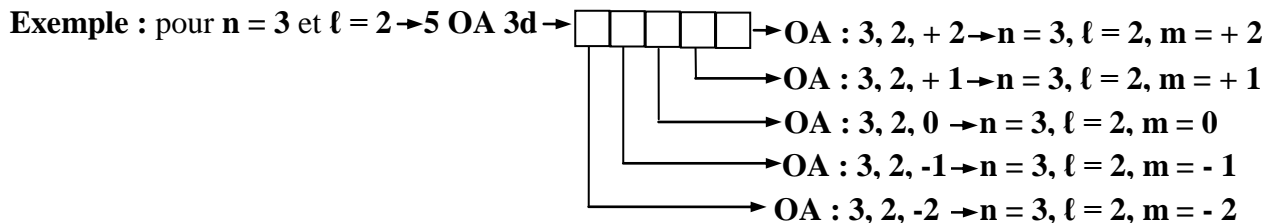
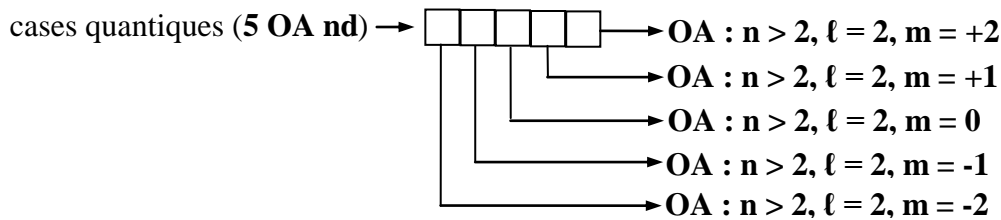
Figure III.2. Représentations des orbitales np.

Pour l'orbitale p, $\ell = 1$ et $m = -1, 0, +1$, il existe trois orientations représentées par trois cases



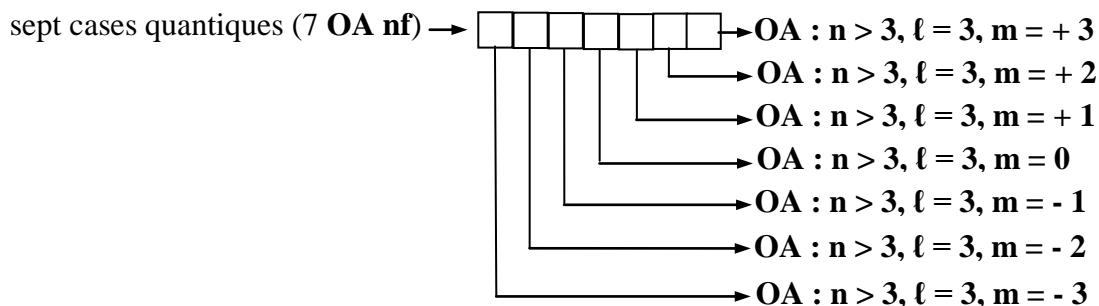
III.2.3. Orbitales d

Pour $\ell = 2$ et $m = -2, -1, 0, +1, +2$, cinq orientations pour l'orbitale d représentées par cinq



III.2.4. Orbitales f

Pour $\ell = 3$ et $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$, sept orientations pour l'orbitale f représentées par



III.3. Règles de remplissage des orbitales atomiques

III.3.1. Principe d'exclusion de Pauli

- Dans un même atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

Exemple : $n = 3, l = 0, m = 0, s = +\frac{1}{2} \rightarrow \boxed{\uparrow\downarrow} \leftarrow n = 3, l = 0, m = 0, s = -\frac{1}{2}$

- Une orbitale atomique contient au maximum deux électrons dits appariés $\boxed{\uparrow\downarrow}$.

- Si l'orbitale atomique ne contient qu'un électron, ce dernier est dit célibataire, son spin est positif $\boxed{\uparrow}$.

III.3.2. Règle de Hund

Les électrons se placent d'abord à raison d'un électron par orbitale et ne s'apparient en doublets que s'ils sont plus nombreux que les orbitales.

p^1 : $\boxed{\uparrow} \boxed{} \boxed{}$

p^2 : $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{}$ et non pas $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{} \boxed{}$

p^3 : $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ et non pas $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{}$

p^4 : $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ et non pas $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{}$

p^5 : $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow}$

p^6 : $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$

III.4. Règle de Klechkowski

Elle permet d'établir la configuration électronique d'un élément et de le positionner dans le tableau périodique. Elle indique le classement énergétique des différentes sous-couches électroniques d'un atome. L'énergie des sous-couches augmente en premier lieu avec la valeur de $(n+1)$, et avec la valeur de n , à $n+1$ constant. Pour les mêmes valeurs de $(n+1)$, c'est la sous-couche qui a la plus petite valeur de n qui se remplit la première.

Exemple : pour $n = 2$ $\left\{ \begin{array}{l} \ell = 0 \rightarrow m = 0 \\ \ell = 1 \rightarrow m = -1, 0, +1 \end{array} \right.$
 $n + \ell = 3$

pour $n = 3, \ell = 0 \rightarrow m = 0$
 $n + \ell = 3$

L'orbitale atomique $\underbrace{2\ 1\ 0}_{2 + 1 = 3}$ qui va se remplir avant $\underbrace{3\ 0\ 0}_{3 + 0 = 3}$

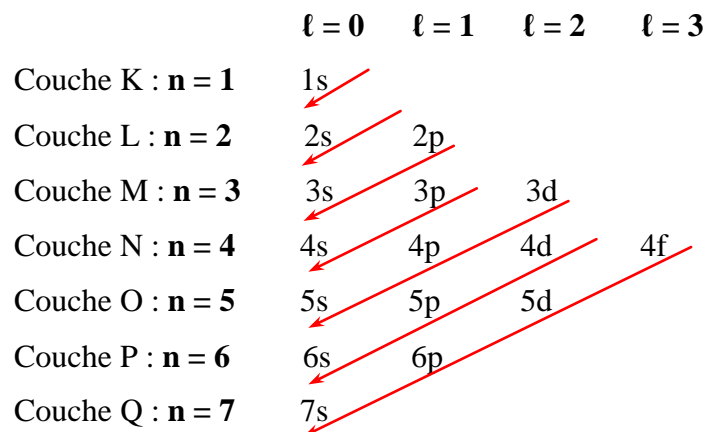


Figure III.1. Règle de Klechkowski.

La configuration électronique générale s'écrit : $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^{10} 5p^6 / 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 / 7s^2$. Les exposants indiquent la capacité maximale de chaque sous-couche. Le slash sépare la fin d'une couche et le début d'une autre. Il y'a des exceptions à la règle de Klechkowski. Deux cas de la sous-couche d, sont à signaler :

1/ $(n-1) d^9$ est remplacée par $(n-1) d^{10}$ (sous-couche saturée) ;

2/ $(n-1) d^4$ est remplacée par $(n-1) d^5$ (sous-couche semi-saturée).

Exemples : le chrome ${}_{24}\text{Cr}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $3d^5 4s^1$ au lieu de $3d^4 4s^2$;

le cuivre ${}_{29}\text{Cu}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $3d^{10} 4s^1$ au lieu de $3d^9 4s^2$.

CHAPITRE IV. CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

IV.1. Construction du tableau périodique

La classification périodique est fondée sur la répartition des éléments dans l'ordre croissant de leurs numéros atomiques Z . Le tableau périodique est constitué de sept lignes appelées **périodes** et de dix huit colonnes dites **groupes**. Ce tableau est divisé en quatre **blocs s, p, d et f**.

IV.1.1. Période d'un élément

Elle correspond au numéro de sa couche externe (nombre quantique principal maximal n).

Exemple : ${}_6\text{C} : 1\text{S}^2 / \underline{2\text{S}^2} \underline{2\text{P}^2} \longrightarrow \text{Période} : 2$ ($n_{\text{max}} = 2$).

IV.1.2. Groupe d'un élément

Il représente le nombre de ses électrons de valence. Il est indiqué par des chiffres romains, de I à VIII.

Exemple : ${}_9\text{F} : 1\text{S}^2 / \underline{2\text{S}^2} \underline{2\text{P}^5} \longrightarrow \text{Groupe} : \text{VII}$ (7 électrons de valence).

IV.1.3. Sous-groupe d'un élément

Il existe deux **sous-groupes A et B**.

Le sous groupe A : les électrons de valence appartiennent au **bloc s** ou **bloc p**.

Le sous groupe B : les électrons de valence appartiennent à la **sous couche externe ns** et **sous couche (n-1) d^x**.

Exemple : ${}_3\text{Li} : 1\text{S}^2 / \underline{2\text{S}^1} \longrightarrow \text{Groupe} : \text{I}_\text{A}$

${}_{21}\text{Sc} : 1\text{S}^2 \ 2\text{S}^2 \ 2\text{P}^6 \ 3\text{S}^2 \ 3\text{P}^6 / \underline{3\text{d}^1} \underline{4\text{S}^2} \longrightarrow \text{Groupe} : \text{III}_\text{B}$

IV.1.4. Blocs s, p, d et f

Bloc s : contient deux groupes. Le groupe **I_A** (couche de valence : ns^1), comprend la famille des métaux **alcalins** (à l'exception de l'hydrogène) et le groupe **II_A** (couche de valence : ns^2) qui représente la famille des métaux **alcalino-terreux**.

Bloc p : rassemble six groupes allant de **III_A** à **VIII_A** (couche de valence : $ns^2 np^1$, $ns^2 np^2$, $ns^2 np^3$, $ns^2 np^4$, $ns^2 np^5$, $ns^2 np^6$). Le groupe **VII_A** représente la famille des **halogènes** et le groupe **VIII_A** la famille des **gaz rares** (couche de valence : $ns^2 np^6$, à l'exception de l'hélium ${}_2\text{He} : 1s^2$).

Bloc d : comporte les groupes allant de **I_B** à **VIII_B**. Les éléments des groupes **III_B** à **VIII_B** sont les éléments de **transition**.

Bloc f : comporte la famille des **Lanthanides** (de Z = 57 à Z = 71) et la famille des **Actinides** (de Z = 89 à Z = 103).

IV.1.5. Attribution des groupes

IV.1.5.a. Groupes I_A à VIII_A

Couche de valence	ns ¹	ns ²	ns ² np ¹	ns ² np ²	ns ² np ³	ns ² np ⁴	ns ² np ⁵	ns ² np ⁶
Groupe	I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII _A
Bloc	S		p					

À l'exception de l'Hélium : ${}_2\text{He} : 1s^2$ (Gaz rare, groupe VIII_A).

IV.1.5.b. Groupes III_B à VIII_B

Couche de valence	(n-1)d ¹ ns ²	(n-1)d ² ns ²	(n-1)d ³ ns ²	(n-1)d ⁵ ns ¹	(n-1)d ⁵ ns ²	(n-1)d ⁶ ns ²	(n-1)d ⁷ ns ²	(n-1)d ⁸ ns ²
Groupe	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII _B		
Bloc	d							

IV.1.5.c. Groupes I_B et II_B

Quand la sous-couche d est saturée (d¹⁰) ses électrons ne sont pas comptabilisés comme électrons de valence.

Couche de valence	(n-1)d ¹⁰ ns ¹	(n-1)d ¹⁰ ns ²
Groupe	I _B	II _B
Bloc	d	

IV.2. Configuration électronique abrégée

Elle est donnée en fonction du gaz rare le plus proche de l'élément concerné.

Exemple :

Elément	Configuration électronique	
	détaillée	Abrégée
$_{13}\text{Al}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	$[\text{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^1$
$_{26}\text{Fe}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	$[\text{}_{18}\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
$_{37}\text{Rb}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$	$[\text{}_{36}\text{Kr}] 5s^1$

IV.3. Ions les plus stables

IV.3.1. Éléments des blocs s et p

Pour être stables, les éléments des blocs s et p adoptent la même structure électronique que les gaz rares dont le numéro atomique Z est le plus proche.

Groupe	I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A
Perte ou gain d'électrons	Perte d'un électron	Perte de deux électrons	Perte de trois électrons	Perte ou gain de quatre électrons	Gain de trois électrons	Gain de deux électrons	Gain d'un électron
Ion formé	X ⁺	X ²⁺	X ³⁺	X ⁴⁺ ou X ⁴⁻	X ³⁻	X ²⁻	X ⁻

Exemple : l'ion le plus stable, susceptible de se former, pour les deux atomes Na et Br, est celui qui a la configuration électronique similaire à celle d'un gaz rare.

Configuration électronique		
Elément	Ion le plus stable	Gaz rare le plus proche
$_{11}\text{Na}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$_{11}\text{Na}^+$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$	$_{10}\text{Ne}$ $1s^2 2s^2 2p^6$
$_{35}\text{Br}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$	$_{35}\text{Br}^-$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$	$_{36}\text{Kr}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

IV.3.2. Éléments du bloc d

Ils ont tendance à donner des ions positifs, en perdant leurs électrons externes s, et éventuellement un ou plusieurs électrons d. Généralement ils possèdent plusieurs ions stables.

Exemple : le fer peut se retrouver sous la forme des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

IV.4. Rayon atomique r_a (rayon de covalence)

Il représente la moitié de la distance entre les deux noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire liés par une liaison de covalence simple (figure IV.1). Sa valeur définit la taille des atomes. Le rayon atomique évolue comme suit :

- dans une **même période**, lorsque le numéro atomique **Z augmente**, le rayon atomique r_a **diminue** ;
- dans un **même groupe**, lorsque **Z augmente**, le rayon atomique r_a **augmente** ;
- les atomes ayant le grand nombre de couche (**période augmente**) sont les plus gros (r_a **augmente**).

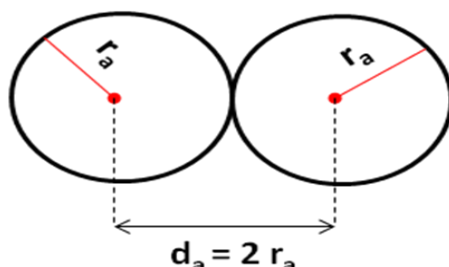


Figure IV.1. Rayon de covalence (r_a).

IV.5. Énergie d'ionisation (EI)

L'énergie d'ionisation est l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un atome ou à un ion (dans leurs états gazeux) pour arracher un électron. Au cours d'**une période**, quand le **numéro atomique augmente**, l'**énergie d'ionisation augmente** (avec quelques anomalies). Dans un **même groupe**, lorsque **Z augmente**, l'**énergie diminue**.

IV.6. Électronégativité (EN)

C'est une grandeur définie empiriquement, qui mesure l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons d'un autre atome. Selon Pauling, l'électronégativité des éléments varie en fonction de leur position dans la classification périodique. Elle s'exprime par un nombre compris entre 0,7 et 4,0, sans unité. Le fluor est l'élément le plus électronégatif.

IV.7. Évolution du rayon atomique, de l'énergie d'ionisation et de l'électronégativité

L'évolution de l'électronégativité dans le tableau périodique est **similaire** à celle de l'énergie d'ionisation et **au sens inverse** à celle du rayon atomique. En résumé, la variation de ces trois grandeurs au cours d'une période et le long d'un groupe peut être représentée en figure IV.2.

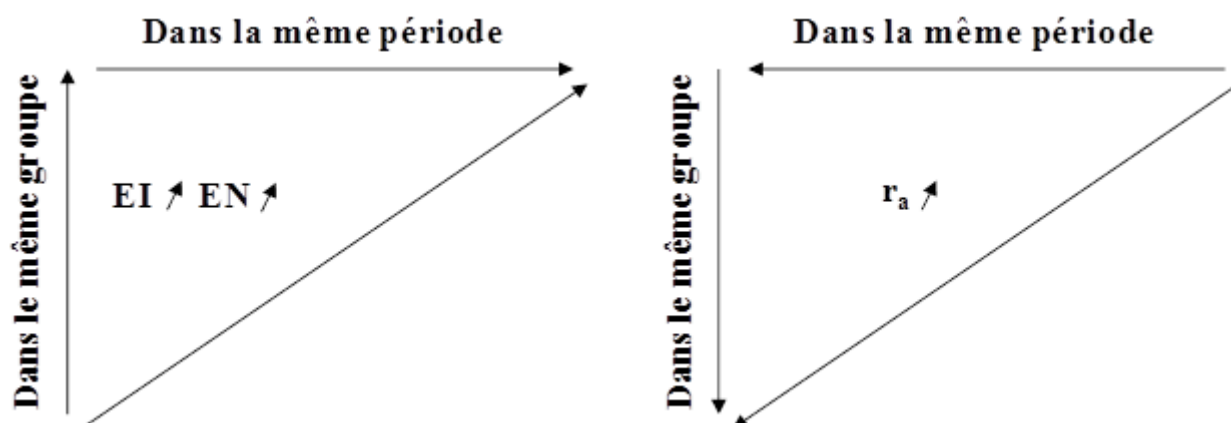


Figure IV.2. Évolution de l'énergie d'ionisation de l'électronégativité et du rayon atomique dans le tableau périodique.

CHAPITRE V. LIAISON CHIMIQUE

V.1. Définition

La liaison chimique résulte de l'association de deux atomes grâce à leurs électrons de valence.

V.2. Valence des atomes

La valence d'un atome correspond au nombre d'électrons célibataires qui peuvent s'associer à d'autres électrons célibataires d'un autre atome. C'est le nombre de liaison qu'un élément peut former.

Valence 1 \longrightarrow 1 Liaison \longrightarrow Monovalent

Valence 4 \longrightarrow 4 Liaisons \longrightarrow Tétravalent

Souvent, la valence d'un élément n'a pas une valeur bien définie, un élément peut former un nombre variable de liaison selon son état de valence : le carbone peut avoir les valences 2 et 4, le phosphore les valences 3 et 5, l'iode les valences 1, 3, 5 et 7, etc.

Les atomes ne sont pas nécessairement, dans leur état fondamental. L'existence de certaines molécules n'est réalisée que si l'un des atomes est dans un état **excité** (c'est-à-dire si au moins l'un de ses électrons est promu (passe) à une sous couche d'énergie supérieure).

Exemple :

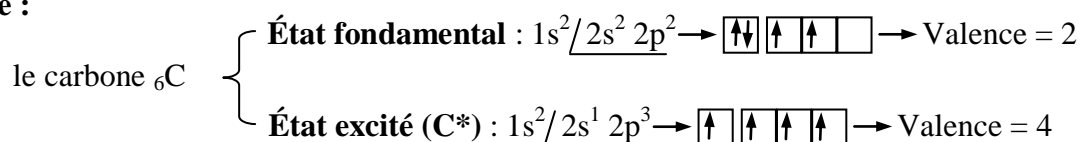


Tableau V.1. Exemple de quelques valences usuelles.

Élément	Configuration électronique - Cases quantiques	Valence	Exemples de composés
${}_7\text{N}$	$1s^2/2s^2 2p^3 \rightarrow \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$	3	NH_3, NF_3
${}_{15}\text{P}$	$1s^2 2s^2 2p^6/3s^2 3p^3 \rightarrow \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$	3	$\text{PH}_3, \text{PCl}_3$
	État excité (P*) $\rightarrow \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 5px;"> 3s 3p 3d </div>	5	PCl_5

V.3. Types de liaisons

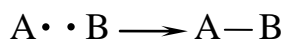
Il existe plusieurs types de liaisons chimiques, on s'intéresse aux liaisons covalentes et aux liaisons ioniques.

V.3.1. Liaison covalente

La liaison covalente, ou **liaison par électrons partagés**, est une **mise en commun** d'un ou plusieurs doublets d'électrons entre deux atomes identiques ou ayant des électronégativités voisines (une différence d'électronégativité inférieure à 2).

V.3.1.a. Liaison covalente simple

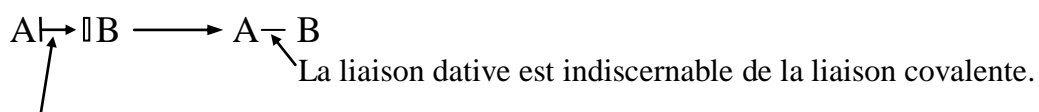
Chaque atome fournit un électron de sa couche externe.



Exemple : $H \cdot \cdot H \longrightarrow H-H$ (La molécule H_2)

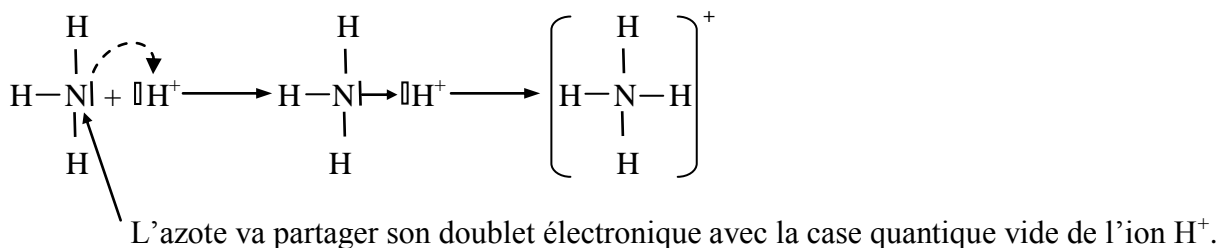
V.3.1.b. Liaison dative ou liaison de coordination

C'est une mise en commun d'électrons entre un atome A qui possède un doublet libre (non liant) et un autre atome B qui comporte une lacune électronique (orbitale vide symbolisée par un petit rectangle \square).



Flèche du donneur vers l'accepteur.

Exemple : formation de la molécule d'ammonium

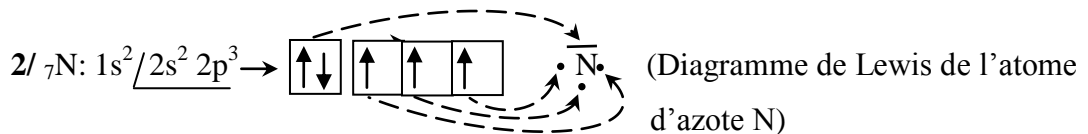
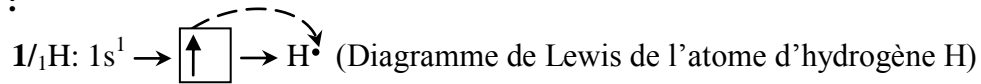


V.4. Représentation de Lewis

V.4.1. Pour un atome

Dans chaque atome, un électron est représenté par un point et un doublet électronique par un tiret.

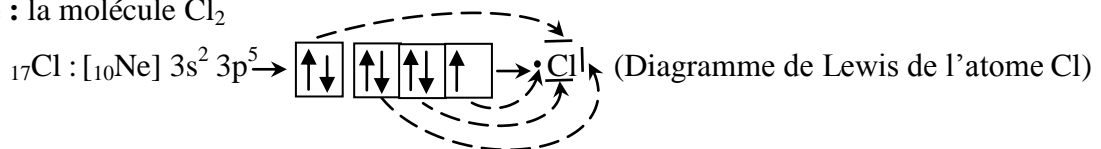
Exemples :



V.4.2. Pour une molécule

Les atomes s'unissent en mettant chacun en commun un ou plusieurs électrons de valence.

Exemple : la molécule Cl_2



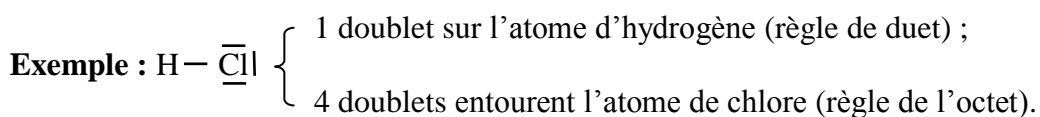
↑ Doublet liant (DL) ou liaison

↑ Doublet non liant (DNL) ou libre

Pour Cl_2 : 6 DNL et 1 DL (1 liaison)

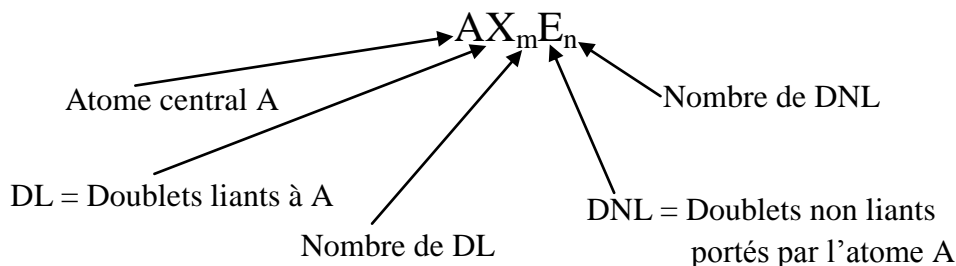
V.5. Règle de l'octet

Les gaz rares ont une configuration stable, huit électrons sur la couche externe (octet), sauf pour He. Chaque atome engagé dans une liaison cherche à acquérir une configuration externe saturée stable, similaire à celle du gaz rare. Lorsque les atomes, au sein d'une molécule, s'entourent de huit électrons, ils sont dits satisfaire à la règle de l'octet.



V.6. Géométrie des molécules

Les règles de Gillespie permettent de prévoir la géométrie des molécules. Elles sont fondées sur le modèle VSEPR (Valence Shell Electrons Pairs Repulsion). Dans une molécule l'atome central est entouré par des doublets d'électrons qui se repoussent (se localisent aussi loin que possible les uns des autres). Les molécules sont répertoriées sous la formule générale AX_mE_n .



V.6.1. Type de molécule AX_mE_n

V.6.1.1. Type AX_2

La géométrie adoptée est celle qui éloigne au maximum les deux doublets.

Géométrie linéaire : Molécule linéaire. $X - A - X$
 $(\alpha = 180^\circ)$

V.6.1.2. Type AX_3

Géométrie triangulaire plane. X A X
 X
Molécule triangulaire plane ($\alpha = 120^\circ$).

V.6.1.3. Type AX_2E

Molécule angulaire X A X
 $(\alpha < 120^\circ)$ Un doublet libre E au voisinage de l'atome central.

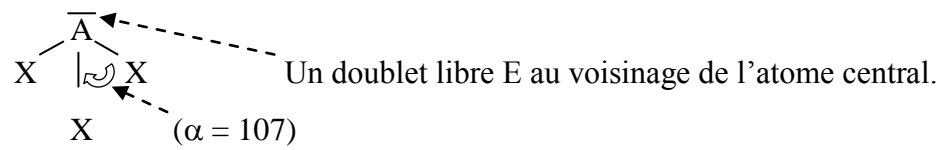
V.6.1.4. Type AX_4

Géométrie tétraédrique. X A X
 X X
 $(\alpha = 109,28^\circ)$

V.6.1.5. Type AX₃E

Géométrie pyramidale à base triangulaire.

Molécule pyramidale.



V.6.1.6. Type AX₂E₂

Géométrie angulaire. Molécule coudée en forme de V.

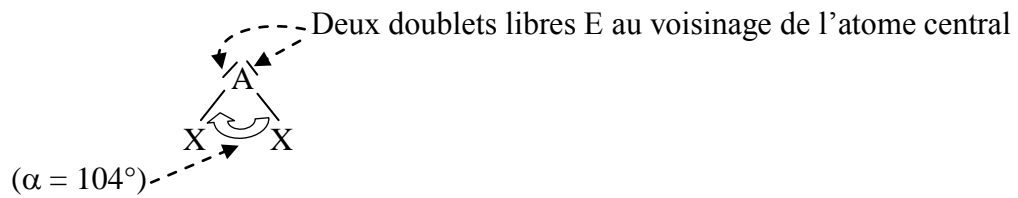


Tableau V.2. Application des règles de Gillespie à divers types de molécules.

Type de molécule AX_mE_n	Nombre total de doublets (m + n)	Nombre de liaison (m)	Figure de répulsion	Géométrie	Exemples			
					Molécule	Diagramme de Lewis		
AX_2	2	2	Droite	Linéaire	CO_2	$\langle O=C=O \rangle$		
					BeH_2	H—Be—H		
AX_3	3	3	Triangle équilatéral	Triangulaire plane	BF_3	$\begin{array}{c} \overline{F} \quad \overline{F} \\ \diagdown \quad / \\ B \\ \\ \overline{F} \end{array}$		
AX_2E	3	2			Angulaire	$SnCl_2$	$\begin{array}{c} \overline{Cl} \\ \diagdown \\ Sn \\ \diagup \\ \overline{Cl} \end{array}$	
AX_4	4	4	Tétraèdre	Tétraédrique	CH_4	$\begin{array}{c} H \\ \\ C \\ / \quad \backslash \\ H \quad H \\ \\ H \end{array}$		
AX_3E	4	3				Pyramidale à base triangulaire	NH_3	$\begin{array}{c} \overline{N} \\ / \quad \backslash \\ H \quad H \\ \\ H \end{array}$
AX_2E_2	4	2				-	Angulaire	H_2O

CHAPITRE VI. CRISTAUX IONIQUES

Les solides cristallins ou cristaux sont constitués d'entités chimiques arrangées de manière ordonnée. Ils sont répartis en quatre classes : les cristaux moléculaires, les cristaux covalents, les cristaux métalliques et les cristaux ioniques. Nous nous limiterons ici au cas des cristaux ioniques.

VI.1. Structure du cristal ionique

Les cristaux ioniques résultent d'un assemblage d'ions positifs et négatifs dont la charge globale est nulle. L'arrangement des ions dans un cristal dépend essentiellement de leur rayon. En général, les anions sont plus volumineux que les cations.

Le **motif** est la plus petite entité discernable qui se répète par translation dans l'espace, formant un entrecroisement appelé **réseau**. Dans la majorité des structures des édifices ioniques, les anions forment un réseau cristallin dans lequel viennent s'insérer les cations.

La **maille** est le plus petit volume conservant toutes les propriétés géométriques, physiques et chimiques du cristal.

VI.1.1. Structure de type AB

Dans ce type de structure la maille élémentaire contient autant d'atomes A que d'atomes B.

VI.1.1.1. Structure de type chlorure de césium (CsCl)

La structure de ce composé résulte d'un assemblage d'ions Cs^+ et Cl^- . La maille de CsCl est de **structure cubique centrée**, elle peut être représentée comme suit :

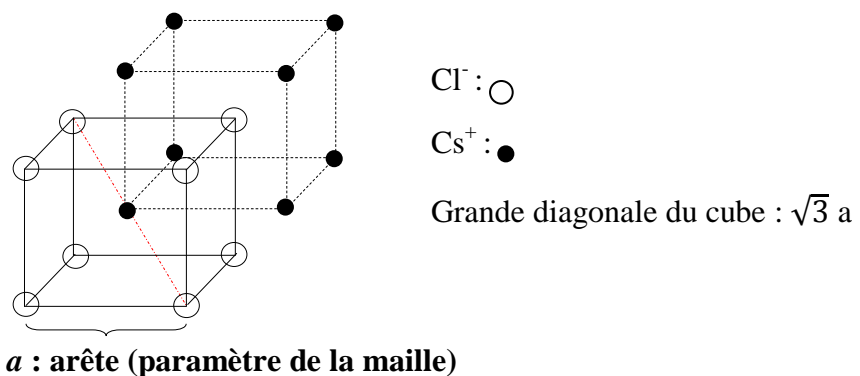


Figure VI.1. Représentation de la maille CsCl.

Les ions Cl^- occupent les sommets de la maille (cube) et les ions Cs^+ occupent le centre de la maille.

VI.1.1.1.a. Nombre de motif (N) par maille

C'est le nombre de groupements formulaires de la maille (ici c'est le nombre de CsCl par maille). Pour calculer ce nombre N, il faut calculer le nombre d'anions Cl^- et le nombre de cations Cs^+ .

Le nombre d'ions Cl^- par maille est égal à : $\left(8 \times \frac{1}{8}\right) = 1 \text{ ion } \text{Cl}^- \text{ par maille}$

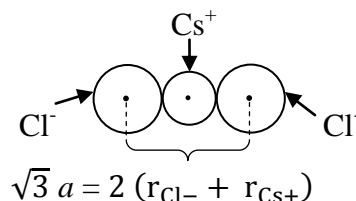
$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) \begin{cases} 8 : \text{le nombre de sommets} \\ \frac{1}{8} : \text{la contribution de l'ion } \text{Cl}^- \text{ dans chaque sommet (Cl}^- \text{ est commun à 8 mailles adjacentes)} \end{cases}$$

Le nombre d'ions Cs^+ par maille est égal à : 1 ion au centre du cube = **1 ion Cs^+ par maille**

Nombre de motif par maille : **N = 1 motif CsCl par maille.**

VI.1.1.1.b. Paramètre de la maille (a)

Pour calculer le paramètre de la maille, il faut considérer le contact entre les ions (cations / anions). Dans le cas du CsCl , le contact anion / anion se fait sur l'arête. **Le contact cation / anion se fait selon la grande diagonale** du cube.



Ainsi : $r_{\text{Cl}^-} + r_{\text{Cs}^+} = \frac{\sqrt{3}}{2} a$

VI.1.1.1.c. Coordinence

C'est le nombre de voisins les plus proches pour un atome donné dans l'espace considéré (cet espace ne se limite pas à la maille). Elle s'exprime par un nombre entre crochets.

- La coordinence d'un atome par rapport à lui-même (Cl ou Cs) est : $\text{Cl/Cl} = \text{Cs/Cs} = [6]$
- La coordinence d'un atome par rapport à l'autre est égale à : $\text{Cs/Cl} = \text{Cl/Cs} = [8]$

VI.1.1.1.d. Masse volumique du cristal CsCl

Connaissant le paramètre de la maille ainsi que le nombre de motifs par maille, il est possible de déterminer la masse volumique ρ du cristal.

$$\rho_{\text{CsCl}} = \frac{m_{\text{CsCl}}}{V_{\text{CsCl}}} = \frac{n_{\text{CsCl}} M_{\text{CsCl}}}{a^3} = \frac{N_{\text{CsCl}} M_{\text{CsCl}}}{N_A a^3} = \frac{M_{\text{CsCl}}}{N_A a^3}$$

V_{CsCl} : volume de la maille (volume occupé par le cube CsCl).

$$V_{\text{CsCl}} = a^3$$

a : paramètre de la maille ;

m_{CsCl} : masse du motif CsCl.

$$m_{\text{CsCl}} = n_{\text{CsCl}} M_{\text{CsCl}}$$

M_{CsCl} : masse molaire du motif CsCl ;

n_{CsCl} : nombre de moles CsCl.

$$n_{\text{CsCl}} = \frac{N_{\text{CsCl}}}{N_A}$$

N_{CsCl} : nombre de motifs par maille (Pour CsCl, $N_{\text{CsCl}} = 1$ motif CsCl / maille) ;

N_A : nombre d'Avogadro.

VI.1.1.1.e. Compacité (C)

C'est le rapport entre le volume occupé par les atomes et le volume disponible.

$$C = \frac{N_{\text{motif}} V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}}$$

N_{motif} : est le nombre de motif. Dans le cas de CsCl, $N_{\text{CsCl}} = 1$ motif / maille.

V_{motif} est égal à la somme algébrique des volumes individuels des atomes qui constituent le motif. Pour le CsCl : $V_{\text{motif}} = V_{\text{Cs}^+} + V_{\text{Cl}^-}$

Le volume occupé par un atome est le volume occupé par la sphère de rayon r soit $\frac{4}{3}\pi r^3$.

$$C = \frac{N_{\text{motif}} V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{N_{\text{motif}} (V_{\text{Cs}^+} + V_{\text{Cl}^-})}{a^3} = \frac{1 \left(\frac{4}{3} \pi r_{\text{Cs}^+}^3 + \frac{4}{3} \pi r_{\text{Cl}^-}^3 \right)}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi (r_{\text{Cs}^+}^3 + r_{\text{Cl}^-}^3)}{a^3}$$

VI.1.1.2. Structure de type chlorure de sodium (NaCl)

La structure de ce composé résulte d'un assemblage d'ions Na^+ et Cl^- . La maille de NaCl est de **structure cubique à faces centrées**, elle peut être représentée comme suit :

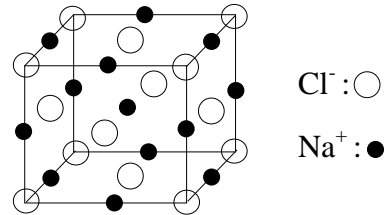


Figure VI.2. Représentation de la maille NaCl.

Les ions Cl^- occupent les sommets de la maille et le centre de chaque face. Les ions Na^+ occupent le centre de la maille et le milieu de chaque arête.

VI.1.1.2. a. Nombre de motif (N) par maille

Pour calculer ce nombre N, il faut calculer le nombre d'anions Cl^- et le nombre de cations Na^+ .

Le nombre d'ions Cl^- par maille est égal à : $\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$ ions Cl^- par maille

$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) \left\{ \begin{array}{l} 8 : \text{le nombre de sommets} \\ \frac{1}{8} : \text{la contribution de l'ion } \text{Cl}^- \text{ dans chaque sommet (Cl}^- \text{ est commun à 8 mailles} \\ \text{adjacentes)} \end{array} \right.$$

$$\left(6 \times \frac{1}{2}\right) \left\{ \begin{array}{l} 6 : \text{le nombre de faces} \\ \frac{1}{2} : \text{la contribution de l'ion } \text{Cl}^- \text{ dans le centre de chaque face (Cl}^- \text{ est commun à 2} \\ \text{mailles adjacentes)} \end{array} \right.$$

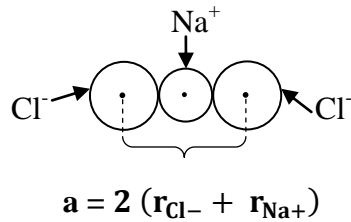
Le nombre d'ions Na^+ par maille est égal à : 1 ion au centre de la maille + 1 ion au milieu de chaque arête = $1 + \left(12 \times \frac{1}{4}\right) = 4$ ions Na^+ par maille

$$\left(12 \times \frac{1}{4}\right) \left\{ \begin{array}{l} 12 : \text{le nombre des arêtes} \\ \frac{1}{4} : \text{la contribution de l'ion } \text{Na}^+ \text{ au milieu de chaque arête (Na}^+ \text{ est commun à 4} \\ \text{mailles adjacentes)} \end{array} \right.$$

Nombre de motif par maille : **N = 4 motifs NaCl par maille.**

VI.1.1.2.b. Paramètre de la maille (a)

Dans le cas de NaCl, le **contact cation / anion se fait sur l'arête** du cube. Ainsi :



VI.1.1.2.c. Coordinence

- La coordinence d'un atome par rapport à lui-même (Cl ou Na) est : $\text{Cl/Cl} = \text{Na/Na} = [12]$
- La coordinence d'un atome par rapport à l'autre est égale à : $\text{Na/Cl} = \text{Cl/Na} = [6]$

VI.1.1.2.d. Masse volumique du cristal NaCl

Elle se calcule comme précédemment :

$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{N_{\text{NaCl}} M_{\text{NaCl}}}{N_A a^3} = \frac{4 M_{\text{NaCl}}}{N_A a^3}$$

Volume occupé par le cube NaCl : $V_{\text{NaCl}} = a^3$ où a est le paramètre de la maille.

M_{NaCl} : masse molaire du motif NaCl.

N_{NaCl} : nombre de motifs par maille. $N_{\text{NaCl}} = 4$ motifs NaCl / maille.

VI.1.1.2.e. Compacité (C)

Elle se calcule comme précédemment :

$$C = \frac{N_{\text{motif}} V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{N_{\text{motif}} (V_{\text{Na}^+} + V_{\text{Cl}^-})}{a^3} = \frac{4 \left(\frac{4}{3} \pi r_{\text{Na}^+}^3 + \frac{4}{3} \pi r_{\text{Cl}^-}^3 \right)}{a^3} = \frac{16}{3} \pi (r_{\text{Na}^+}^3 + r_{\text{Cl}^-}^3)$$

CHAPITRE VII. CINÉTIQUE CHIMIQUE

Certaines réactions sont très rapides, comme les explosions. D'autres sont tellement lentes qu'elles durent plusieurs siècles, comme la formation du pétrole. La cinétique chimique décrit l'évolution des systèmes chimiques au cours du temps. Son but est l'étude des vitesses de réactions et des facteurs influençant le déroulement des transformations.

VII.1. Vitesse de réaction

Lors d'une réaction chimique, les réactifs réagissent entre eux pour former des produits. La vitesse (v) d'une réaction correspond à la variation de concentration des réactifs ou des produits par unité de temps.

Soit la réaction : $aA + bB \longrightarrow cC + dD \dots\dots$ (I)

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

La vitesse de réaction est exprimée en unité mol. L⁻¹. temps⁻¹.

Exemple : soit la réaction : $I_2 + H_2 \longrightarrow 2 HI$

$$\text{La vitesse de la réaction est : } v = -\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{d[H_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$

VII.2. Ordre de réaction

Pour la réaction précédente (I) la vitesse s'écrit :

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

k : constante de vitesse, dépend de la température et son unité dépend de l'ordre global de la réaction $\alpha + \beta$.

α et β : ordres partiels respectifs de la réaction par rapport aux réactifs A et B.

$\alpha + \beta$: ordre global de la réaction.

VII.3. Équation cinétique

VII.3.1. Système comportant un seul réactif

$aA \longrightarrow bB + cC \dots\dots$ (II)

$$\text{Equation cinétique : } v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha$$

La réaction (II) possède un ordre α par rapport à A.

VII.3.1.1. Réaction d'ordre 0

Dans la réaction II d'ordre global α égal à zéro, la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \Rightarrow d[A] = -a k dt$$

$$d[A] = -a k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -a k \int_{t=0}^t dt$$

Après intégration : $[A]_t = [A]_0 - akt$

Cette relation est appelée **équation cinétique d'ordre 0**.

Le tracé de $[A]_t$ en fonction de t est une droite de pente = $-ak$ et d'ordonnée à l'origine = $[A]_0$.

Ordre 0 $\Rightarrow v = k$, la vitesse est indépendante de la concentration.

L'unité de k est $\text{mol L}^{-1} (\text{temps})^{-1}$.

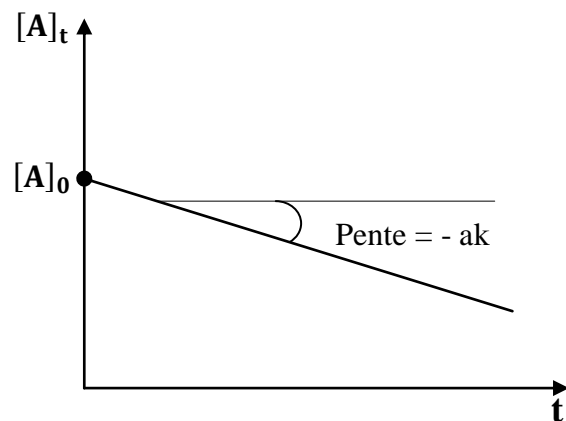


Figure VII.1. Évolution de $[A]_t$ pour une réaction d'ordre 0.

Temps de demi-vie : c'est le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$, il représente le temps nécessaire à la consommation de la moitié de la concentration initiale du réactif A.

Le remplacement de t par $t_{1/2}$ et $[A]_t$ par $\frac{[A]_0}{2}$, dans l'équation cinétique d'ordre 0, conduit à :

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

VII.3.1.2. Réaction d'ordre 1

Lorsque l'ordre α de la réaction II est égal à un, la vitesse de cette réaction devient :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -a k dt$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -a k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -a k \int_{t=0}^t dt$$

Après intégration : $\text{Ln}[A]_t = \text{Ln}[A]_0 - akt$

Cette relation est appelée **équation cinétique d'ordre 1**.

Le tracé de $\text{Ln}[A]_t$ en fonction de t est une droite de pente = $-ak$ et d'ordonnée à l'origine = $\text{Ln}[A]_0$.

Ordre 1 $\Rightarrow v = k [A]$

L'unité de k est $(\text{temps})^{-1}$.

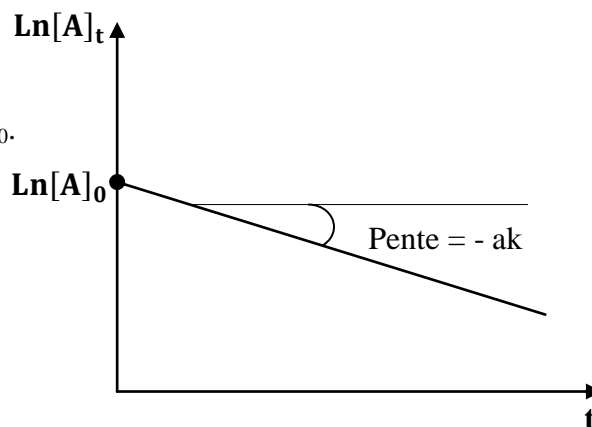


Figure VII.2. Évolution de $\text{Ln}[A]_t$ pour une réaction d'ordre 1.

Le remplacement de t par $t_{1/2}$ et $[A]_t$ par $\frac{[A]_0}{2}$, dans l'équation cinétique d'ordre 1, conduit à :

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{ak}$$

Remarque : dans le cas de la réaction d'ordre 1 le $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale des réactifs.

VII.3.1.3. Réaction d'ordre 2

Pour l'ordre global α de la réaction II égal à deux, la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -a k dt$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -a k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -a k \int_{t=0}^t dt$$

Après intégration, on obtient l'équation cinétique d'ordre 2 :

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + akt$$

$\frac{1}{[A]_t}$ varie linéairement en fonction de t .

Ordre 2 $\Rightarrow v = k [A]^2$

L'unité de k est $\text{mol}^{-1} \text{L temps}^{-1}$.

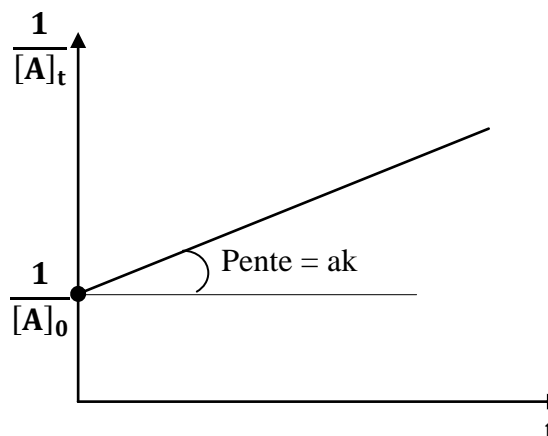


Figure VII.3. Représentation graphique de la cinétique d'ordre 2.

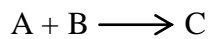
Pour la réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction est :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$

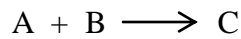
Remarque : le temps peut-être exprimé en secondes, minutes, heures ou année pour les réactions très lentes.

VII.3.2. Système comportant deux réactifs

Soit la réaction d'ordre 2 suivante :



Dans le cas de deux réactifs différents ayant les mêmes concentrations ($[A]_t = [B]_t$) et les mêmes ordres partiels ($\alpha = \beta = 1$), on aura :



$$t = 0 \quad [A]_0 \quad [B]_0$$

$$t \quad [A]_t \quad [B]_t$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1[B]^1 = k[A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

Après intégration, on obtient **l'équation cinétique d'ordre 2 :**

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

VII.4. Cinétique des réactions élémentaires

La réaction est dite élémentaire, lorsque sa molécularité est égale à son ordre partiel.

Ordres partiels = coefficients stœchiométriques.

On distingue les réactions :

- monomoléculaires (molécularité = 1) : $A \longrightarrow$ Produits

$$v = k [A]$$

- bimoléculaires (molécularité = 2) : $A + B \longrightarrow$ Produits

$$v = k [A][B]$$

$2 A \longrightarrow$ Produits

$$v = k [A]^2$$

VII.5. Influence de la température sur la vitesse des réactions

VII.5.1. Loi d'Arrhenius

La vitesse des réactions dépend fortement de la température. L'influence de cette dernière s'exerce par l'intermédiaire de la constante de vitesse k . La loi proposée par Arrhenius s'écrit:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{ou} \quad \mathbf{Lnk} = \mathbf{LnA} - \frac{E_a}{RT}$$

A : facteur pré-exponentiel ou constante d'Arrhenius. **A** est indépendant de la température et a la même unité que la constante de vitesse k ;

E_a: énergie d'activation, elle a la même unité que RT ($J \cdot mol^{-1}$ ou $cal \cdot mol^{-1}$) ;

T : température en Kelvin ;

R : constante des gaz parfaits.

Le tracé de \mathbf{Lnk} en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite décroissante de pente $= -\frac{E_a}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $= \mathbf{LnA}$

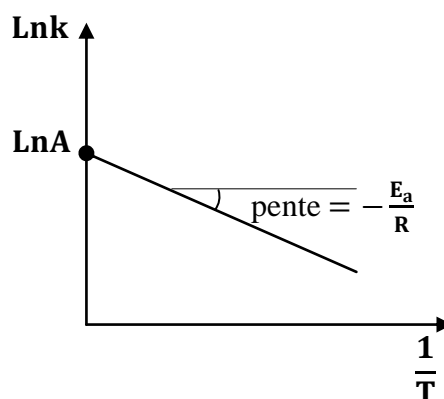


Figure VII.4. Exploitation graphique de l'équation d'Arrhenius.

Il est à noter que la constante de vitesse k augmente avec la température T , ce qui implique qu'une augmentation de température est un facteur favorisant pour la cinétique d'une réaction, et que par conséquent E_a est positif.

Pour deux températures T_1 et T_2 , les constantes de vitesse sont notées k_1 et k_2 telles que :

$$\text{à } T_1 : \mathbf{Lnk}_1 = \mathbf{LnA} - \frac{E_a}{RT_1} \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{à } T_2 : \mathbf{Lnk}_2 = \mathbf{LnA} - \frac{E_a}{RT_2} \quad \dots\dots (2)$$

$$(2) - (1) \Rightarrow \mathbf{Ln} \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

CHIMIE II

CHAPITRE I. THERMODYNAMIQUE

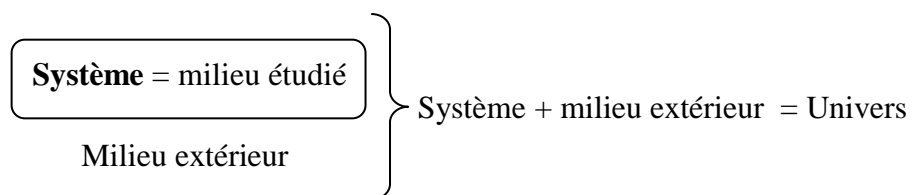
I.1. Définition

La thermodynamique chimique dite aussi thermochimie est la science qui étudie les transformations chimiques de la matière et les échanges d'énergie.

I.2. Notions fondamentales

I.2.1. Système

Un système thermodynamique est une partie de l'univers délimitée par une frontière réelle ou fictive par rapport au milieu extérieur.



I.2.2. Types de systèmes

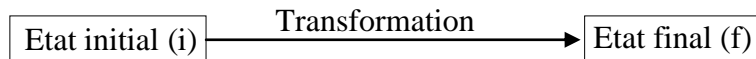
Un système peut échanger avec le milieu extérieur de la matière et de l'énergie. Il existe différents types de systèmes (tableau I.1), selon l'échange effectué.

Tableau I.1. Différents types de système.

Type de système	Échange de matière	Échange d'énergie	Exemple
Isolé	Non	Non	Réacteur clos
Fermé	Non	Oui	Cylindre + piston
Ouvert	Oui	Oui	Feu de bois

I.2.3. État d'un système

L'état d'un système peut être décrit par des grandeurs physiques appelées **variables d'état** (température, pression, volume, masse, etc.), lorsqu'il subit des **transformations thermodynamiques**. C'est à dire le passage d'un système d'un état initial à un état final.



Une transformation peut être réalisée sans modification d'une variable d'état du système :

- transformation isotherme : température constante ;
- transformation isobare : pression constante ;
- transformation isochore : volume constant.

La **fonction d'état** est toute grandeur X , dont la valeur est fixée par les variables d'état du système, et dont la variation, due à la transformation de ce dernier, ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

I.2.4. Équation des gaz parfaits

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant le comportement des gaz réels à basse pression. Les variables d'état (P , V , T , n) sont reliés par l'équation des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

Dans le système international (S.I) la pression (P) s'exprime en Pascals (Pa), le volume (V) en mètre-cube (m^3), la quantité de matière (n) en moles (mol), la température (T) en Kelvin (K) et la constante des gaz parfaits (R) en (Joules. $mol^{-1}.K^{-1}$).

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

I.2.5. Pression partielle et fraction molaire

Soit un mélange de gaz parfaits ($PV = nRT$) occupant un volume V à une température T . À chaque gaz de ce mélange correspond un nombre de moles n_i et une pression partielle P_i ($P_i V = n_i RT$). La somme des pressions partielles ($\sum P_i$) de tous les gaz de ce mélange égale à la pression totale (P_T) du mélange.

$P = P_T = \sum P_i$ (**Loi de Dalton**).

$n = n_T = \sum n_i$ (nombre total de moles de gaz dans le mélange).

La fraction molaire du gaz i est notée X_i , elle représente la proportion du gaz i dans le mélange. C'est une grandeur sans unité, compris entre 0 et 1. Elle est calculée par :

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{P_i}{P_T}$$

$$P_i = X_i P_T = \frac{n_i}{n_T} P_T = \frac{n_i}{n_T} \frac{n_T RT}{V}$$

$$P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

I.2.6. Échange d'énergie

Les échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur se présentent sous forme de chaleur (Q) ou de travail (W) ou des deux à la fois.

I.3. Premier principe de la thermodynamique

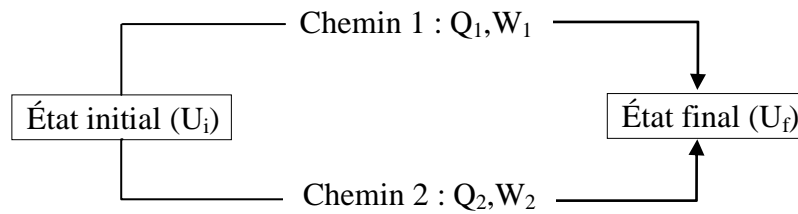
Le **premier principe** indique que l'énergie se conserve ; elle ne peut être ni créée ni détruite. Lors d'une transformation, l'énergie peut être convertie d'une forme en une autre (travail, chaleur) mais **la quantité totale d'énergie** (l'énergie du système + celle du milieu extérieur) **reste constante**. C'est le principe de la **conservation de l'énergie**.

Le premier principe de la thermodynamique s'exprime de façon différente selon la nature de la transformation du système. Deux fonctions d'état sont définies, **l'énergie interne (U)** et **l'enthalpie (H)**. Ces deux fonctions permettent de retrouver les variations d'énergie mises en jeu au cours d'une transformation.

I.3.1. Énergie interne

Lorsqu'un système subit une transformation, en passant d'un état initial à un état final, son énergie interne varie d'une quantité notée ΔU , dont la valeur est indépendante du chemin suivi; elle ne dépend que de **l'état initial** (caractérisé par **l'énergie U_i**) et de **l'état final** (caractérisé par **l'énergie U_f**).

$$\Delta U = U_f - U_i$$



La variation d'énergie interne ΔU combine le travail W et la chaleur Q du système.

$$\Delta U = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 \quad (\text{Pour un cycle fermé } \Delta U = 0)$$

Le premier principe se traduit par la relation mathématique :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

δW : variation infinitésimale des travaux mécaniques ($\delta W = -P_{\text{ext}} dV$) ;

δQ : variation infinitésimale de la quantité de chaleur.

Dans le cas d'une transformation isochore ($dV = 0$), on aura $dU = \delta Q_V$.

Après intégration : $\Delta U = Q_V$ (**chaleur à volume constant**).

I.3.2. Enthalpie

La fonction enthalpie (H) est définie par la relation :

$$H = U + PV$$

L'expression différentielle s'écrit alors :

$$dH = dU + d(PV)$$

$$dH = (\delta W + \delta Q) + PdV + VdP = -P_{\text{ext}} dV + \delta Q + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q + (P - P_{\text{ext}})dV + Vdp \quad (\text{Dans le cas de la transformation réversible } P_{\text{ext}} = P).$$

$$dH = \delta Q + Vdp$$

Pour une transformation isobare ($dP = 0$) on aura $dH = \delta Q_P$.

Après intégration : $\Delta H = Q_P$ (**Chaleur à pression constante**)

Si $\Delta H < 0$, la réaction est **exothermique** (dégage la chaleur).

Si $\Delta H > 0$, la réaction est **endothermique** (absorbe la chaleur).

I.3.3. Relation entre ΔU et ΔH

Pour la phase gazeuse :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(\text{gaz})} RT$$

Δn : variation des coefficients stœchiométriques des substances gazeuses.

I.3.4. État standard

C'est l'état de référence des corps considérés sous la pression d'un bar pour une température constante.

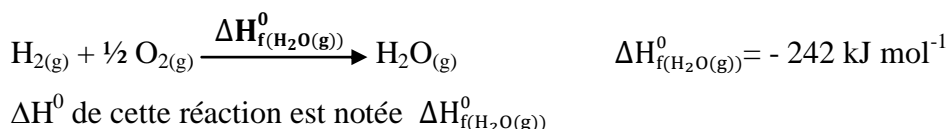
Symbole : signe ⁰ en exposant.

Exemple : enthalpie standard ΔH^0 .

I.3.5. Enthalpie standard de formation (ΔH_f^0) à 298 K

ΔH_f^0 d'un composé A est la variation d'enthalpie de la réaction de formation de ce composé à partir de ses éléments à l'état de corps simples sous $p = 1$ bar.

Exemple : réaction de formation de H_2O



Remarque : ΔH_f^0 d'un corps simple est nulle

Exemple : $\Delta H_{f(O_2(g))}^0 = 0 \text{ KJ. mol}^{-1}$

I.3.6. Loi de Hess

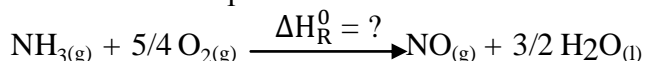
La loi de Hess permet de calculer la variation d'enthalpie d'une réaction à partir des enthalpies de formations des produits et des réactifs.

Soit la réaction : A (réactifs) $\xrightarrow{\Delta H_R^0}$ B (produits)

$$\Delta H_R^0 = \sum v_i \Delta H_f^0 (\text{produits}) - \sum v_i \Delta H_f^0 (\text{réactifs})$$

v_i : coefficient stœchiométrique de chaque constituant de la réaction.

Exemple : calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



On donne à 298 K:

Composés	$NO_{(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$NH_{3(g)}$	$O_{2(g)}$
ΔH_f^0 (kJ. mol ⁻¹)	- 844	- 285,82	- 46,35	0

L'enthalpie standard de la réaction d'oxydation d'une mole de NH_3 à l'état gazeux, sous 1 bar à 298 K, est calculée par application de la loi de Hess :

$$\Delta H_R^0 = \sum v_i \Delta H_f^0 (\text{produits}) - \sum v_i \Delta H_f^0 (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_R^0 = [\Delta H_f^0 (\text{NO})_{(g)} + 3/2 \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O})_{(l)}] - [\Delta H_f^0 (\text{NH}_3)_{(g)} + 5/4 \Delta H_f^0 (\text{O}_2)_{(g)}]$$

$$\Delta H_R^0 = - 844 + 3/2 (- 285,82) - (- 46,35) = - 1226,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

I.3.7. Loi de Kirchhoff

Lorsqu'une réaction s'effectue à deux températures différentes T_1 et T_2 , elle met en jeu deux enthalpies différentes reliées par la loi de **Kirchhoff** :

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\text{Avec } \Delta C_p = \sum v_i C_p (\text{produits}) - \sum v_i C_p (\text{réactifs})$$

C_p : capacité calorifique molaire à pression constante en $\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D'une manière générale, ΔC_p de la réaction : $aA + bB \xrightarrow{\Delta H_R^0(T_1)} cC + dD$ à T_1 et P constantes

$$\text{est donné par : } \Delta C_p = [cC_{pC} + dC_{pD}] - [aC_{pA} + bC_{pB}]$$

Remarques :

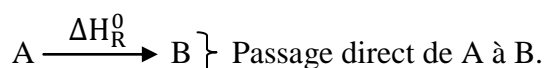
1- Dans les conditions standards, on aura :

$$\Delta H_R^0(T_2) = \Delta H_R^0(T_1) + \Delta C_p^\circ (T_2 - T_1)$$

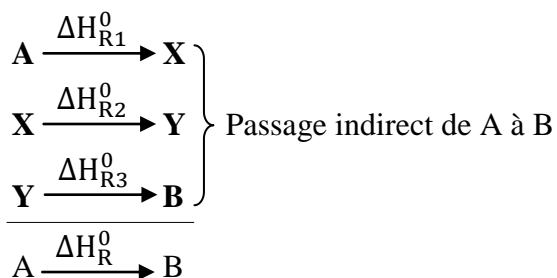
2- La loi de Kirchhoff est aussi applicable pour le calcul de $\Delta U_R (T_2)$

I.3.8. Calcul des enthalpies standard de réaction

Soit à déterminer la variation d'enthalpie ΔH_R° de la réaction :



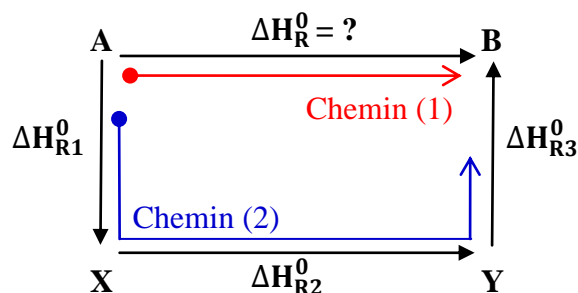
A et B représentent un ou plusieurs substances. Le chemin indirect pour passer de A à B peut comprendre un nombre quelconque d'étapes. Supposons connues les enthalpies des réactions :



L'enthalpie de la réaction de passage direct est la somme des enthalpies des réactions intermédiaires.

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{R1}^0 + \Delta H_{R2}^0 + \Delta H_{R3}^0$$

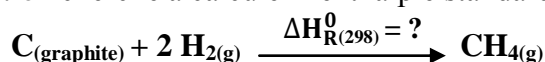
Pour calculer la variation d'enthalpie de réaction ΔH_R^0 à partir d'une suite de réactions on peut construire un cycle.



$$\Delta H_{R \text{ Chemin (1)}}^0 = \Delta H_{R \text{ Chemin (2)}}^0 \longrightarrow \Delta H_R^0 = \Delta H_{R1}^0 + \Delta H_{R2}^0 + \Delta H_{R3}^0$$

H est une fonction d'état; ΔH_R^0 ne dépend pas du chemin suivi.

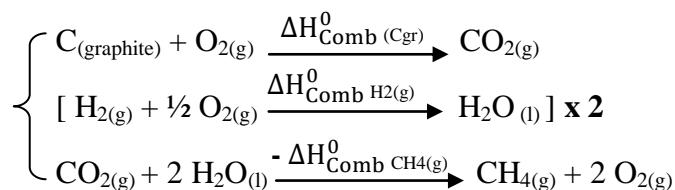
Exemple : on cherche à calculer l'enthalpie standard de la réaction :



à partir des réactions de combustion de $\text{C}_{(\text{graphite})}$, $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{CH}_{4(\text{g})}$.

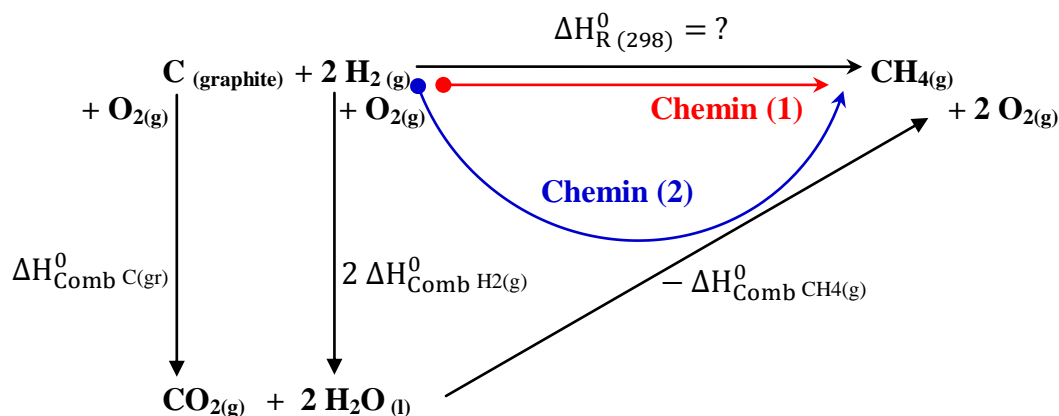
Données : $\Delta H_{\text{Comb}(\text{Cgr})}^0 = -393 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{Comb}(\text{H}_2(\text{g}))}^0 = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$\Delta H_{\text{Comb}(\text{CH}_4(\text{g}))}^0 = -890 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{\text{Comb}(\text{Cgr})}^0 + 2 \Delta H_{\text{Comb}(\text{H}_2(\text{g}))}^0 - \Delta H_{\text{Comb}(\text{CH}_4(\text{g}))}^0$$

On peut construire le cycle :

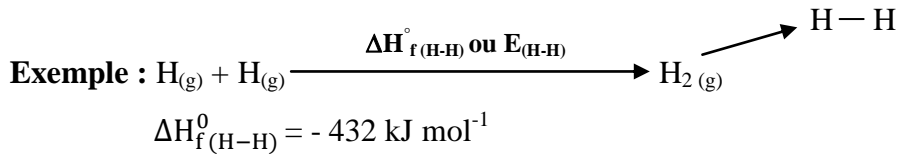
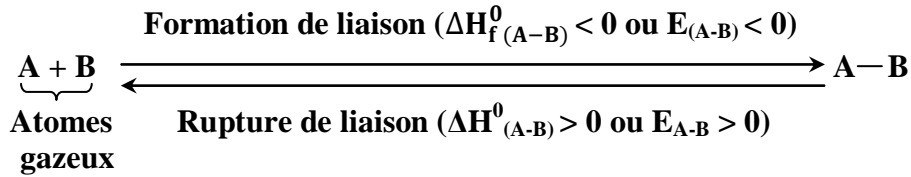


$$\Delta H_{R \text{ Chemin (1)}}^0 = \Delta H_{R \text{ Chemin (2)}}^0 \longrightarrow \Delta H_{R(298)}^0 = \Delta H_{\text{Comb}(\text{Cgr})}^0 + 2 \Delta H_{\text{Comb}(\text{H}_2(\text{g}))}^0 - \Delta H_{\text{Comb}(\text{CH}_4(\text{g}))}^0$$

$$\Delta H_{R(298)}^0 = [-393 + 2(-286) - (-890)] = -75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

I.3.9. Énergie de liaison

Elle correspond à l'énergie nécessaire à la formation ou à la rupture d'une liaison à partir de deux atomes à l'état gazeux.



Remarque : $\Delta H_{f(H-H)}^0$ ou $E_{(H-H)}$ n'est pas nulle mais $\Delta H_{f(H_2)}^0 = 0$

I.4. Deuxième principe de la thermodynamique

I.4.1. Entropie (S)

Le **second principe** traite l'évolution d'un système. Il établit l'existence d'une fonction d'état appelée **entropie**, notée **S** (**unité** : $J K^{-1} mol^{-1}$ ou $cal K^{-1} mol^{-1}$) qui évalue l'état d'ordre ou de désordre d'un système lors d'une transformation.

Exemple : une tasse sur la table (état ordonné). Même tasse cassée par terre (état désordonné), il faut plus d'énergie pour la ramasser. Le désordre augmente (\uparrow) $\Rightarrow S \uparrow$.

Remarque : pour une même substance : $S_{\text{état gazeux}} > S_{\text{état liquide}} > S_{\text{état solide}}$.

La **loi de Hess** est applicable pour le calcul de la variation d'entropie ΔS_R^0 à partir des entropies absolues.

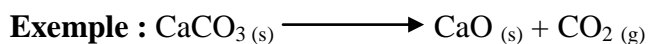
$$\Delta S_R^0 = \sum v_i S^0 (\text{produits}) - \sum v_i S^0 (\text{réactifs})$$

v_i : **coefficient stœchiométrique** de chaque constituant de la réaction ;

S^0 : **entropie standard absolue** de chaque constituant de la réaction.

Lorsqu'une réaction s'effectue à deux températures différentes T_1 et T_2 , elle met en jeu deux entropies différentes reliées par la relation suivante :

$$\Delta S_{T_2}^0 = \Delta S_{T_1}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$



Calcul de ΔS_R^0 à deux températures différentes, à partir des données ci-après :

à 298 K	$\text{CaCO}_3 (\text{s})$	$\text{CaO} (\text{s})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$
$S^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	93,0	40,0	214,0
$C_p (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	82,0	42,7	36,8
Les chaleurs molaires C_p sont supposées constantes dans l'intervalle de température considéré.			

a) à 298 K, la variation d'entropie standard de cette réaction est calculée à partir

de la loi de Hess : $\Delta S_R^0 = [S^0_{\text{CaO} (\text{s})} + S^0_{\text{CO}_2 (\text{s})}] - [S^0_{\text{CaCO}_3 (\text{s})}]$

$$\Delta S_R^0 = 40 + 214 - 93 = 161 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) à 800K : $\Delta S^0_{T_2} = \Delta S^0_{T_1} + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

$$\Delta C_p = [C_p_{\text{CaO} (\text{s})} + C_p_{\text{CO}_2 (\text{s})}] - [C_p_{\text{CaCO}_3 (\text{s})}]$$

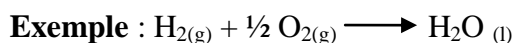
$$\Delta C_p = 42,7 + 36,8 - 82 = - 2,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0_{T_2} = 161 - 2,5 \ln (800/298) = 158, 53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarques :

1- l'entropie absolue (S) d'un corps est **différente de** la variation d'entropie (ΔS) du même corps ;

2- l'entropie absolue d'un corps simple est différente de zéro ($S^0_{\text{corps simple}} \neq 0$).



$$\Delta S^0_{\text{H}_2\text{O} (\text{l})} = S^0_{\text{H}_2\text{O} (\text{l})} - S^0_{\text{H}_2 (\text{g})} - \frac{1}{2} S^0_{\text{O}_2 (\text{g})}$$

$$S^0_{\text{H}_2\text{O} (\text{l})} \neq \Delta S^0_{\text{H}_2\text{O} (\text{l})}$$

$$S^0_{\text{H}_2 (\text{g})} \text{ et } S^0_{\text{O}_2 (\text{g})} \neq 0$$

I.4.2. Énergie de Gibbs ou enthalpie libre (G)

C'est une fonction d'état qui permet de **prévoir la possibilité** thermodynamique **d'une réaction**.

$$G = H - TS \quad \text{à T constante} \longrightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Remarques :

1- $\Delta G_R < 0 \Rightarrow$ Réaction spontanée (possible)

$\Delta G_R > 0 \Rightarrow$ Réaction impossible

$\Delta G_R = 0 \Rightarrow$ Equilibre chimique

2- Dans les conditions standards, on aura: $\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T \Delta S_R^0$

3- La loi de Hess est aussi applicable pour le calcul de ΔG_R :

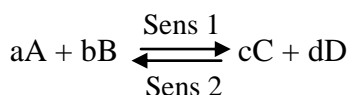
$$\Delta G_R^0 = \sum v_i \Delta G_f^0 (\text{produits}) - \sum v_i \Delta G_f^0 (\text{réactifs})$$

4- Comme pour $\Delta H_f^0 \longrightarrow \Delta G_f^0 (\text{corps simples}) = 0$

CHAPITRE II. ÉQUILIBRES CHIMIQUES

II.1. Définition

Certaines réactions chimiques sont incomplètes, elles s'arrêtent alors qu'il existe encore des réactifs non consommés en quantité appréciable. Cela conduit à l'existence de deux réactions opposées.



L'équilibre chimique est défini par la coexistence des réactifs et des produits à des concentrations qui ne varient pas au cours du temps.

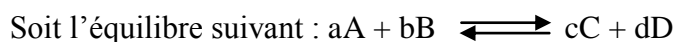
Remarques :

1/ Lorsque l'équilibre chimique est atteint : $\Delta G_R = 0$

2/ ΔG_R permet de prévoir le sens favorable d'une réaction.

II.2. Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage

L'équilibre est défini par une grandeur thermodynamique appelée constante d'équilibre K donnée par la loi d'action de masse.



1/ Pour un mélange gazeux en équilibre : la constante d'équilibre (K_p) est donnée en fonction des pressions partielles de tout les constituants :

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

K_p : constante d'équilibre relative aux pressions partielles ;

P_i : pression partielle du constituant i ($i = A; B; C; D$) ;

a, b, c et d : coefficients stœchiométriques.

2/ Dans le cas d'une réaction se produisant en solution, la loi d'action de masse exprimée en concentration donne la constante d'équilibre (K_c) :

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K_c : constante d'équilibre relative aux concentrations molaires ;

$[i]$: concentration du constituant i ($i = A; B; C; D$) ;

a, b, c et d : coefficients stœchiométriques.

Remarques :

1/ la constante d'équilibre K ne dépend que de la température ;

2/ la constante d'équilibre K est un nombre sans unité ;

3/ la loi d'action de masse s'applique à la phase vapeur seule dans un équilibre contenant des gaz et des liquides ou des gaz et des solides, et à la phase liquide seule dans un équilibre liquide – solide.

Exemples : 1/ équilibre gaz - gaz : $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{(g)}$

$$K_p = \frac{(P_{NO})^2}{(P_{N_2})(P_{O_2})}$$

2/ équilibre solide – gaz : $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2 CO_{(g)}$

$$K_p = \frac{(P_{CO})^2}{(P_{CO_2})}$$

3/ équilibre solide – liquide : $Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(l)} + 2 OH^{-}_{(l)}$

$$K_C = [Mg^{2+}] [OH]^{-2}$$

II.2.1. Relation entre Kp et Kc

Soit l'équilibre suivant : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Sachant que pour un gaz parfait A: $P_A V_A = n_A RT \Rightarrow P_A = \frac{n_A}{V_A} RT = [A]RT$

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{\underbrace{(c+d)-(a+b)}_{\Delta n}}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} \text{ avec } R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

II.2.2. Relation entre Kp et Kx

Soit l'équilibre suivant : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{(X_C P_T)^c (X_D P_T)^d}{(X_A P_T)^a (X_B P_T)^b} = \frac{(X_C)^c (X_D)^d}{(X_A)^a (X_B)^b} (P_T)^{\underbrace{(c+d)-(a+b)}_{\Delta n}}$$

$$K_p = K_x \cdot (P_T)^{\Delta n(g)} \Rightarrow K_x = K_p / (P_T)^{\Delta n(g)}$$

K_x : constante d'équilibre relative aux fractions molaires ;

P_T : pression totale ;

Δn : variation des coefficients stœchiométriques des constituants gazeux.

II.3. Relation entre ΔG_R^0 et K_p

Pour un mélange gazeux en équilibre, la constante d'équilibre K_p est reliée à l'enthalpie standard de la réaction ΔG_R^0 par la relation :

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right)$$

II.4. Influence de la température sur la constante d'équilibre K_p . Loi de Van't Hoff.

L'augmentation de la température favorise le sens endothermique (consommation de chaleur) d'une réaction. La variation de la constante d'équilibre K avec la température est donnée par la loi de Van't Hoff :

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

K_1 et K_2 sont les constantes de l'équilibre aux températures T_1 et T_2 respectivement.

$$\text{D'où } K_2 = K_1 \exp \left[\frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

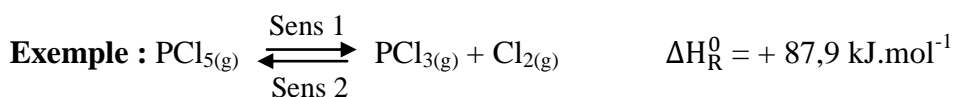
Remarque : pour $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \longrightarrow \Delta H_R^0$ en J.mol^{-1}

II.5. Facteurs d'équilibre : Principe de Le Chatelier

Toute modification d'un facteur d'équilibre entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens opposé à la modification. Les paramètres pouvant agir sur un équilibre sont la température, la pression et le nombre de moles.

II.5.1. Effet de la température (T)

Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens où ΔH_R est positif.

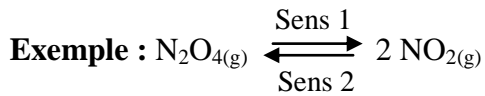


1/ Si $T \uparrow \Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens endothermique ($\Delta H_R^0 > 0$) \Rightarrow Sens (1)

2/ Si $T \downarrow \Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens exothermique ($\Delta H_R^0 < 0$) \Rightarrow Sens (2)

II.5.2. Effet de la pression (P)

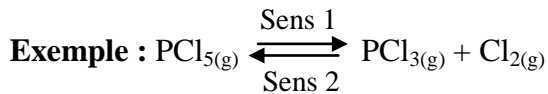
Lorsque la pression totale augmente le système évolue dans le sens qui la fait baisser, le sens de diminution du nombre de mole des composés gazeux.



Si $P \uparrow \Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens (2), car il y'a diminution de nombre de mole des gaz. Pour déplacer l'équilibre dans le sens (1), il faut diminuer la pression totale.

II.5.3. Effet de la variation de la concentration ou pression partielle

Le principe de Le Chatelier indique que si on augmente la concentration de l'un des constituants, le système se déplace dans le sens de la consommation de ce constituant.



Si $[\text{PCl}_5] \uparrow \Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens de consommation du constituant ajouté \Rightarrow Sens (1).

II.5. 4. Effet d'addition d'un gaz inerte

À volume constant, l'ajout d'un gaz inerte n'a aucune influence sur le sens de déplacement de l'équilibre.

II.6. Coefficient de dissociation (α)

Dans le cas des réactions de dissociation, le rapport de la quantité dissociée sur la quantité initiale est appelé taux ou degré de dissociation et noté α .

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de moles dissociées}}{\text{Nombre de moles initiales}} \quad \text{Avec } 0 < \alpha < 1.$$

α est propre à un réactif donné, et dépend du coefficient stœchiométrique.

Soit l'équilibre suivant :	$a \text{ A} \rightleftharpoons b \text{ B} + c \text{ C}$	n_{tot} (mol)
État initial : t_0	$n_0 \qquad 0 \qquad 0$	n_0
État d'équilibre : $t_{\text{éq}}$	$n_0 - a x_{\text{éq}} \qquad b x_{\text{éq}} \qquad c x_{\text{éq}}$	$n_0 + (b + c - a) x_{\text{éq}}$

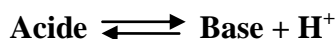
$$\alpha = \frac{\text{Nombre de moles dissociées de A}}{\text{Nombre de moles initiales de A}} = \frac{a x_{\text{éq}}}{n_0}$$

CHAPITRE III. RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

III.1. Théorie de Bronsted et Lowry

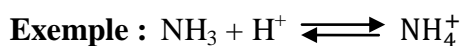
Selon la définition de Bronsted (chimiste danois) et Lowry (chimiste anglais) :

- un **acide** est une espèce chimique susceptible de libérer un proton (ion H^+) ; c'est un **donneur de proton**.



- une **base** est une espèce chimique capable de capter un proton ; c'est un **accepteur de proton**.

Une base possède nécessairement un doublet d'électrons non liant, sur lequel l'ion H^+ vient se lier par coordinence [Chimie I ; V.2.1.b].



Remarques :

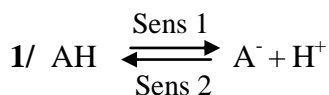
1/ une base peut libérer un ou plusieurs ions OH^- : théorie d'Arrhenius.



2/ l'espèce H^+ n'existe pas en solution, elle se lie à la molécule H_2O pour donner H_3O^+ .

III.2. Couple acido-basique

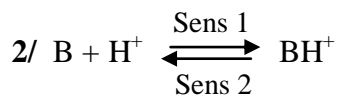
L'ensemble des deux espèces (acide, base) associées dans le même équilibre constitue un **couple acide-base** (ou **acido-basique**). L'acide et la base d'un même couple sont dits conjugués.



Dans le sens 1 : **AH cède le proton** donc **AH est un acide**.

Dans le sens 2 : **A⁻ capte H⁺** donc **A⁻ est la base conjuguée de AH**.

Couple acide / base : AH / A⁻



Sens 1 : **B** c'est la **base**.

Sens 2 : **BH⁺** est l'**acide conjugué**.

Couple acide / base : **BH⁺ / B**

Exemples : HCN / CN⁻ ; CH₃COOH / CH₃COO⁻ ; NH₄⁺ / NH₃ ; HCl / Cl⁻

III.3. Substances ampholytes

Un ampholyte est un composé qui peut participer à deux couples, en étant l'acide de l'un et la base de l'autre. La solution correspondante est dite amphotère.

Exemple : H₂O est l'acide du couple H₂O / OH⁻ : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$

H₂O est la base du couple H₃O⁺ / H₂O : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$

III.4. Réactions acido-basiques

Une réaction acido-basique est une réaction d'échange de protons entre l'acide et la base.

Couple 1 : Acide (1) / Base (1) : $\text{Acide (1)} \rightleftharpoons \text{Base (1)} + \text{H}^+$

Couple 2 : Acide (2) / Base (2) : $\text{Base (2)} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Acide (2)}$

Réaction acido-basique : $\text{Acide (1)} + \text{Base (2)} \rightleftharpoons \text{Base (1)} + \text{Acide (2)}$

III.5. Acidité ou basicité multiple

1/ Un polyacide est une espèce pouvant libérer 2 ou plusieurs protons.

Exemple : H₂SO₄ est un diacide qui peut libérer deux H⁺, en donnant successivement HSO₄⁻ et SO₄²⁻.

2/ Une polybase est une espèce pouvant fixer 2 ou plusieurs protons.

Exemple : PO₄³⁻ est une polybase qui peut fixer trois H⁺, en donnant successivement HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻ et H₃PO₄.

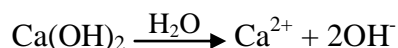
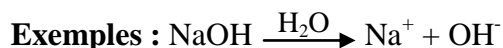
III.6. Force des acides et des bases

1/ Un **acide fort** est **totalement dissocié** dans l'eau, la réaction est totale.

Exemple : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

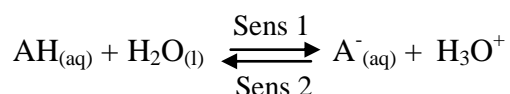
Dans un couple acido-basique, si l'acide est fort, sa base conjuguée est faible, et vice versa. C'est le cas pour HCl, acide très fort, et Cl⁻ base très faible.

2/ Une **base forte** est **totale**ment décomposée dans l'eau et produit des ions OH⁻, la réaction est totale. C'est le cas des hydroxydes alcalins (de type MOH) ou hydroxydes alcalinoterreux (de type M(OH)₂).



3/ Un **acide faible** ou une **base faible** se **dissocie partiellement** et **possèdent** de ce fait une **constante d'équilibre**.

- Dans le cas de la dissociation d'un acide faible AH dans l'eau, il s'établit l'équilibre :

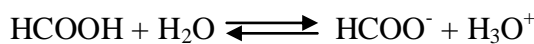


Cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre, notée **K_a**, appelée **constante d'acidité** du couple AH/A⁻.

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \rightarrow \text{p}K_a = -\log K_a$$

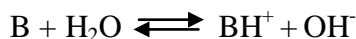
Acidité croissante $\Rightarrow K_a \nearrow$, $\text{p}K_a \searrow$

Exemple d'acide faible : les acides organiques.



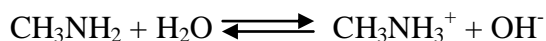
$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

- Pour une base faible (B) en solution aqueuse :



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \rightarrow \text{p}K_b = -\log K_b$$

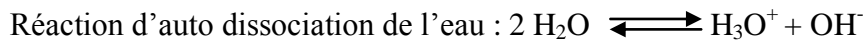
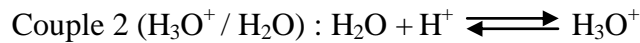
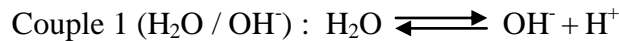
Exemple de base faible : les amines



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

III.7. Relation entre pK_a et pK_b

Dans l'eau pure, il existe l'équilibre acido-basique suivant :

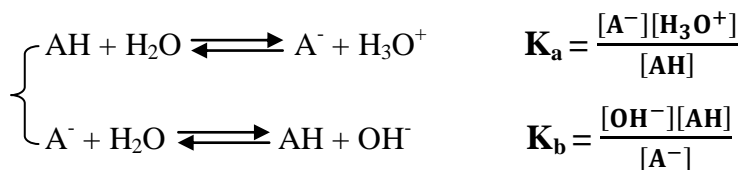


La **constante d'équilibre** : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ est appelée **produit ionique** de l'eau. À 25°C, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$.

$$K_e = (10^{-7})^2 = 10^{-14}$$

$$pK_e = -\log K_e = -\log 10^{-14} = 14$$

Pour un acide faible AH et sa base conjuguée on a :



$$K_a K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$$

$$-\log (K_a K_b) = \underbrace{-\log K_a}_{pK_a} - \underbrace{\log K_b}_{-pK_b} = -\log K_e$$

$$pK_a + pK_b = pK_e = 14$$

III.8. Concentration d'une solution

La concentration d'une solution acide ou basique s'exprime en molarité ou en normalité.

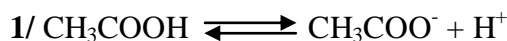
Molarité (M) : appelée aussi concentration molaire, notée C, est le nombre de moles de soluté « acide ou base » par litre de solution (mol/L).

Normalité (N) : est le nombre d'équivalents-grammes de soluté par litre de solution (eq-g/L).

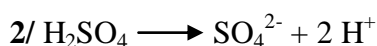
$$N = n \cdot M$$

n : nombre d'équivalents (nombre de H^+ ou de OH^- libérés).

Exemples :



$$n = 1 \text{ (1 seul } \text{H}^+ \text{ libéré) : } N_{\text{CH}_3\text{COOH}} = M_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$



$$n = 2 \text{ (2 } \text{H}^+ \text{ libérés) : } N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

III.9. Notion de pH

La notion de pH est utilisée pour mesurer le degré d'acidité ou de basicité d'une solution.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- Solution acide : $\text{pH} < 7$
- Solution neutre : $\text{pH} = 7$
- Solution basique : $\text{pH} > 7$

Le calcul du pH d'une solution dépend de son caractère acido-basique. Plusieurs cas peuvent se présenter; acide fort, acide faible, base forte, base faible, solution tampon et mélange de solution. À chaque solution, correspond une formule de calcul de pH.

III.9.1. pH d'une solution d'acide fort

Soit une solution d'**acide fort** (AH) de **concentration molaire** C_A . La **dissociation** de AH est **totale** : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{AH}]_0 = C_A \Rightarrow -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_A$$

$$\text{pH} = -\log C_A$$

III.9.2. pH d'une solution d'acide faible

Dans le cas d'**acide faible** (AH), de **concentration molaire** C_A , la **dissociation** dans l'eau est **partielle** est se fait en équilibre : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$\left. \begin{array}{l} [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{AH}] = C_A \end{array} \right\} \Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_A}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a C_A \Rightarrow -\log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = -\log (K_a C_A)$$

$$2 \text{pH} = -\log K_a - \log C_A = \text{p}K_a - \log C_A$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_A)$$

III.9.3. pH d'une solution de base forte

Soit une solution de **base forte** (B) de **concentration molaire** C_B . La **dissociation** de B est **totale** : $B + H_2O \longrightarrow BH^+ + OH^-$

$$\left. \begin{array}{l} [OH^-] = C_B \\ [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} \end{array} \right\} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{C_B}$$

$$-\log [H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{C_B} = -(\log K_e - \log C_B)$$

$$\mathbf{pH = 14 + \log C_B}$$

III.9.4. pH d'une solution de base faible

Dans le cas d'une **base faible** (B), de **concentration molaire** C_B , la **protonation** est **partielle** et se fait en équilibre : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$\left. \begin{array}{l} [BH^+] = [OH^-] \\ [B] = C_B \end{array} \right\} \Rightarrow K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_B} = \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2 C_B}$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_e^2}{K_b C_B} \Rightarrow -\log [H_3O^+]^2 = -\log \left(\frac{K_e^2}{K_b C_B} \right)$$

$$-2 \log [H_3O^+] = -(2 \log K_e - (\log K_b + \log C_B))$$

$$2 \text{ pH} = 2 \text{ p}K_e - \text{p}K_b + \log C_B$$

$$\text{p}K_b = \text{p}K_e - \text{p}K_a \Rightarrow 2 \text{ pH} = 2 \text{ p}K_e - \text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C_B$$

$$2 \text{ pH} = \text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C_B$$

$$\mathbf{pH = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_a + \log C_B)}$$

III.9.5. pH d'une solution tampon

Une solution qui contient un acide en mélange avec sa base conjuguée ou inversement une base en mélange avec son acide conjugué est appelée solution tampon. Elle peut être obtenue à la demi-neutralisation d'un acide ou d'une base faibles.

$$\mathbf{pH = \text{p}K_a + \log \frac{C_B}{C_A}}$$

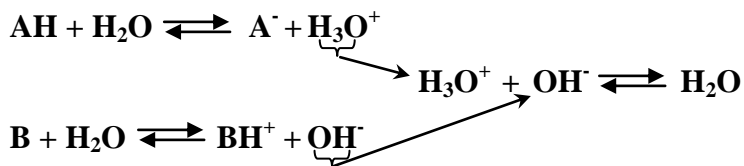
Exemple : calculer le pH d'une solution d'acide faible (acide acétique: CH_3COOH , 0,1 M ; $\text{pK}_a = 4,75$) et d'acétate de sodium (CH_3COONa , 0,2 M).

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_B}{C_A}$$

$$\text{pH} = 4,75 + \log \frac{0,2}{0,1} = 5,05$$

III.10. Titrages acido-basiques

Lorsqu'on mélange une solution d'acide HA avec une solution de base B, les ions H_3O^+ de l'un réagissent avec les ions OH^- de l'autre pour donner de l'eau. On dit qu'il y'a réaction de neutralisation.



La neutralisation d'un acide par une base (ou l'inverse) relève de la technique de dosage volumétrique, réalisée grâce au montage en figure III.1. L'espèce à doser est appelée solution à titrer (elle est placée dans un erlenmeyer) et la substance ajoutée progressivement est appelée solution titrante (mise dans une burette graduée).

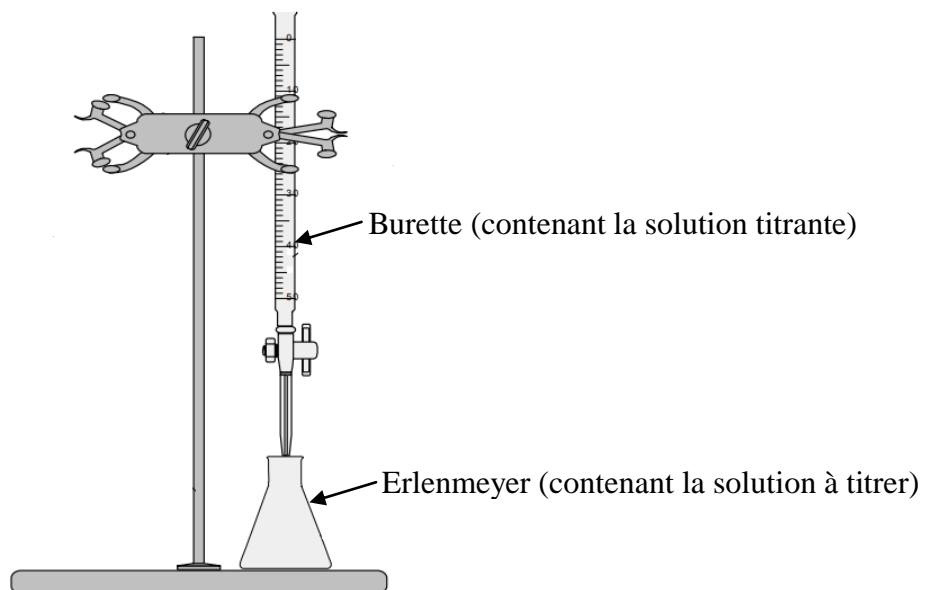
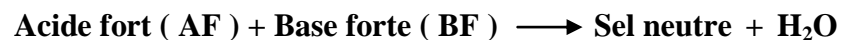


Figure III.1. Montage de titrage.

L'équivalence sera repérée par la mesure du pH du milieu réactionnel en fonction du volume de la solution de dosage ou par l'utilisation d'indicateur coloré.

L'indicateur coloré correspond à un couple acido-basique AH/A^- dont les deux formes conjuguées sont de couleurs différentes. Suivant le pH du milieu dans lequel l'indicateur va se retrouver, la couleur observée et celle de la forme majoritaire à ce pH (la forme acide AH prédomine si $pH < pK_a - 1$, la forme basique A^- prédomine si $pH > pK_a + 1$) sauf dans la zone de virage ($pK_a - 1 \leq pH \leq pK_a + 1$) où les deux formes coexistent. L'indicateur utilisé pour indiquer le point équivalent doit posséder une valeur de pK_a la plus proche possible de la valeur du pH à l'équivalence.

III.10.1. Neutralisation d'un acide fort par une base forte



	AF	BF	Sel neutre	H ₂ O	Espèce en solution	pH
Avant ajout de la base $n_B = 0$	n_A	0	0	-	La solution contient l' acide fort .	$-\log C_A$ avec $C_A = \frac{n_A}{V_A}$
Après ajout de la base (avant neutralisation) $n_B < n_A$	$n_A - n_B$	0	n_B	-	La base ajoutée est entièrement consommée, il reste une quantité d' acide fort n'ayant pas réagi et un sel neutre.	$-\log C_{A(\text{restante})}$ $C_{A(\text{restante})} = \frac{n_A - n_B}{V_A + V_B}$ $C_{A(\text{restante})} = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$
À la neutralisation $n_B = n_A$	0	0	n_A ou n_B	-	L' acide fort est consommé par une quantité équivalente de base forte. La solution ne contient que le sel neutre .	7
Après neutralisation $n_B > n_A$	0	$n_B - n_A$	n_A	-	L' acide est totalement neutralisé, la base forte est en excès.	$14 + \log C_B$ avec $C_B = \frac{n_B - n_A}{V_A + V_B}$

III.10.2. Neutralisation d'un acide faible par une base forte



	Af	BF	Sel basique faible	H ₂ O	Espèce en solution	pH
Avant ajout de la base $n_B = 0$	n_A	0	0	-	La solution contient l' acide faible .	$\frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_A)$ avec $C_A = \frac{n_A}{V_A}$
Après ajout de la base (avant neutralisation) $n_B < n_A$	$n_A - n_B$	0	n_B	-	La base ajoutée est entièrement consommée il reste une quantité d'acide faible n'ayant pas réagi et un sel basique faible. Solution tampon pour $\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$	$\text{pK}_a + \text{Log} \frac{C_B}{C_A}$ avec $C_B = \frac{n_B}{V_A + V_B}$ et $C_A = \frac{n_A - n_B}{V_A + V_B} = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$ à la demi-neutralisation : <u>Solution tampon: pH = pK_a</u>
À la neutralisation $n_B = n_A$	0	0	$n_{\text{Sel}} = n_A$ ou n_B	-	L'acide faible est totalement consommé par la base forte ajoutée. La solution ne contient que le sel basique faible .	$\frac{1}{2}(\text{pK}_a + 14 + \log C_{\text{Sel}})$ avec $C_{\text{Sel}} = \frac{n_{\text{Sel}}}{V_A + V_B}$ $C_{\text{Sel}} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{\text{Beq}}} = \frac{C_B V_{\text{Beq}}}{V_A + V_{\text{Beq}}}$
Après neutralisation $n_B > n_A$	0	$n_B - n_A$	n_A	-	L'acide est totalement neutralisé, la base forte est en excès. Le sel basique faible sera négligé.	$14 + \log C_B \text{ excès}$ avec $C_B = \frac{n_B - n_A}{V_A + V_B}$

III.11. Courbes de neutralisation

La courbe de neutralisation est obtenue par la représentation graphique du pH du milieu réactionnel en fonction du volume de la solution de dosage.

III.11.1. Courbe de neutralisation d'un acide fort par une base forte

Exemple : dosage d'une solution de HCl ($V_A = 20 \text{ mL}$, C_A inconnue) par une solution de NaOH de concentration $C_B = 0,2 \text{ M}$. V_{Beq} = Volume de NaOH au point équivalent.

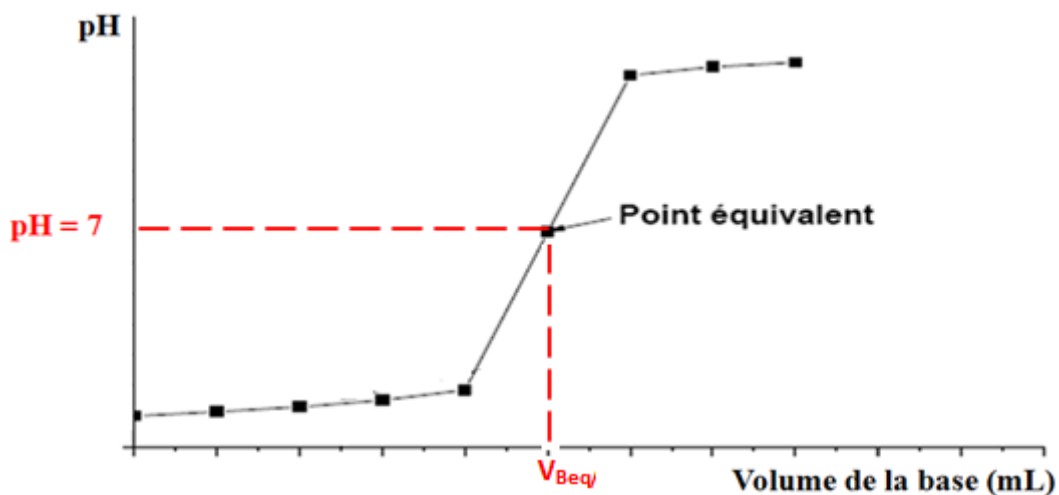


Figure III.2. Courbe de neutralisation d'un acide fort par une base forte.

III.11.2. Courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte

Exemple : dosage d'une solution de CH_3COOH ($V_A = 15 \text{ mL}$, C_A inconnue) par une solution de NaOH de concentration $C_B = 0,45 \text{ M}$. $V_{\text{Beq}/2}$ = Volume de NaOH à la demi neutralisation.

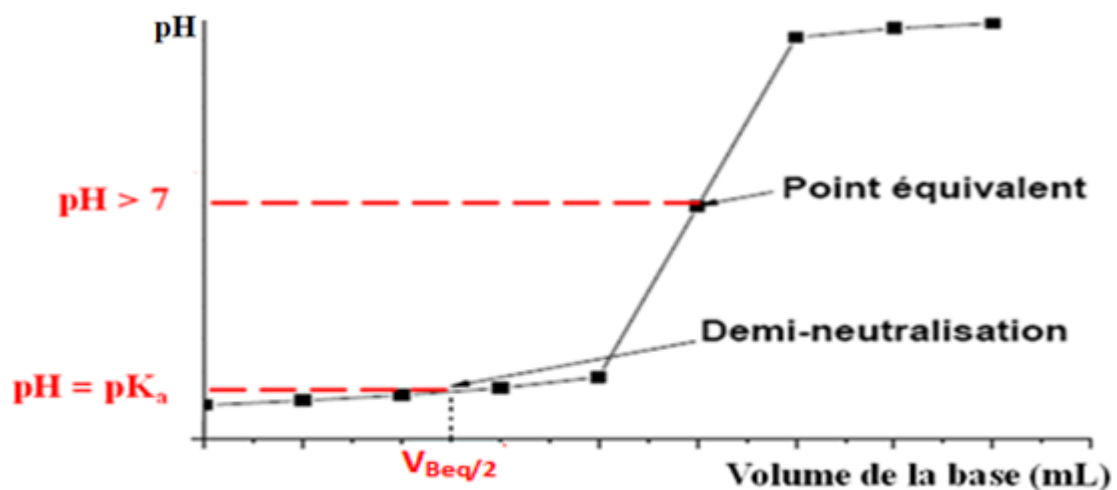


Figure III.3. Courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte.

CHAPITRE IV. SOLUBILITÉ DES SELS

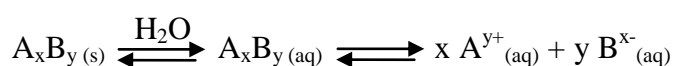
IV.1. Définition

La solubilité, notée **S**, est la **quantité maximale** en nombre de mole ou en masse de substance qui peut être **dissoute** dans un volume de solvant exprimé en litre. Elle dépend de la structure du composé, de la nature du solvant et de la température.

- Un sel est considéré peu soluble lorsque sa dissolution est partielle. L'équilibre de dissolution est appelé équilibre de solubilité.
- Une solution est dite saturée si elle contient la quantité maximale de soluté qu'elle peut dissoudre. La concentration d'une solution saturée est donc égale à la valeur de la solubilité.

IV.2. Produit de solubilité

Soit une solution aqueuse d'un **sel peu soluble** A_xB_y , de concentration molaire **C**, son équilibre de solubilité s'écrit :



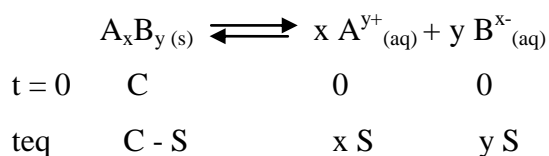
Trois cas peuvent se présenter :

C < S ; la solution **n'est pas** encore **saturée**.

C = S ; la solution est **saturée** (elle contient la quantité maximale dissoute de soluté).

C > S ; la solution est **sursaturée**. Dans ce cas, le sel solide non dissous est en contact avec la solution saturée.

Le bilan de l'équilibre de solubilité est établi comme suit :



Le produit de solubilité $K_s = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = (xS)^x \cdot (yS)^y$

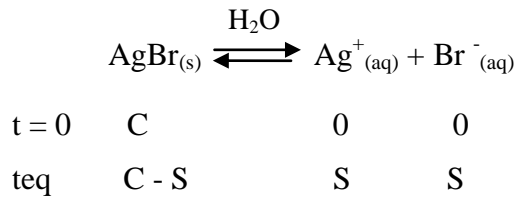
d'où : $K_s = x^x y^y (S)^{x+y}$

On en déduit : $S = (K_s/x^x y^y)^{\frac{1}{x+y}}$

La valeur de K_s varie avec la température. Elle est caractéristique pour un sel donné à une température donnée.

Exemple 1 : calcul de la solubilité du sel AgBr, sachant que son produit de solubilité

$$K_s = 5,3 \cdot 10^{-13} \text{ à } 25^\circ\text{C.}$$



Le produit de solubilité : $K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$

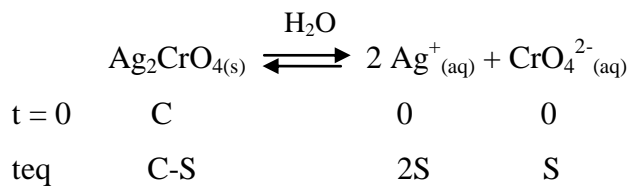
$$K_s = S \times S$$

$$K_s = S^2$$

$$\text{d'où } S = (K_s)^{1/2} = 7,28 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Exemple 2 : calcul du produit de solubilité du sel Ag_2CrO_4 à 25°C , sachant que sa solubilité

$$S = 1,57 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$



Le produit de solubilité : $K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$

$$K_s = (2S)^2 \times S$$

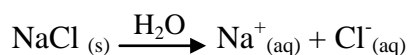
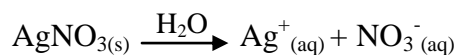
$$K_s = 4S^3$$

$$K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

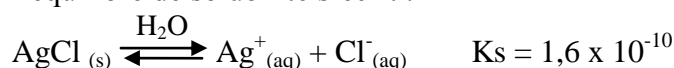
IV.3. Produit ionique

Le **produit ionique (P_i)** d'un sel en solution est le produit des concentrations molaires de ses ions, affectées de leurs exposants.

Exemple : on réalise le mélange de deux sels **fortement solubles** ; 10 mL d'une solution aqueuse du sel AgNO_3 0,1 M et 10 mL d'une solution du sel NaCl 0,1 M.



Dans ce mélange, le **sel peu soluble** susceptible de se former est AgCl dont l'équilibre de solubilité s'écrit :



Les espèces ioniques Ag^+ et Cl^- atteignent les concentrations molaires suivantes dans le mélange :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{0,1 \times 0,01}{0,02} = 0,05 \text{ M}$$

Le produit ionique du sel AgCl est donc égal à :

$$P_i = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 25 \times 10^{-4}$$

IV.4. Condition de précipitation

La précipitation est la réaction inverse de celle de la dissolution du solide en équilibre avec ses ions. La comparaison du produit ionique au produit de solubilité permet de prévoir la précipitation éventuelle d'un sel peu soluble. La condition de précipitation se traduit par la relation $P_i > K_s$. Dans l'exemple précédent, la condition de précipitation est vérifiée.

De façon générale, les relations suivantes résument les trois cas relatifs à une solution d'un sel peu soluble :

$P_i < K_s$: solution insaturée, **pas de précipitation**.

$P_i = K_s$: solution saturée, il y'a un **état d'équilibre**.

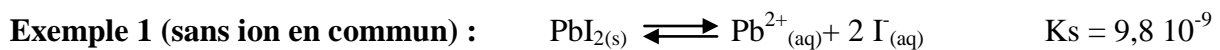
$P_i > K_s$: **précipitation** du sel.

IV.5. Déplacement d'équilibres de solubilité

Le déplacement des équilibres de solubilité obéit au principe de Le Châtelier.

IV.5.1. Effet de l'ion en commun

La solubilité d'un solide diminue après introduction d'un ion commun au composé solide. Ceci est justifié par le déplacement de l'équilibre dans le sens opposé, de façon à consommer cet ajout.

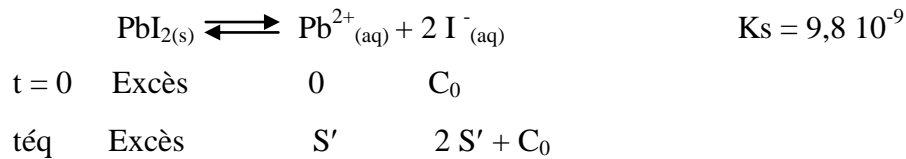


$t = 0$	C_0	0	0
$t_{\text{éq}}$	$C_0 - S$	S	$2 S$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 = S \times (2 S)^2 = 4 S^3$$

$$S = (K_s/4)^{1/3} = (9,8 \cdot 10^{-9} / 4)^{1/3} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Exemple 2 (avec ion en commun) : à une solution saturée en PbI_2 on ajoute un sel NaI (fortement soluble) contenant un ion commun, de concentration C_0 (0,1 mol/L), la concentration en ions Γ augmente.



S' : solubilité de PbI_2 en présence de NaI .

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 = S' \times (2 S' + C_0)^2$$

L'approximation $2 S' + C_0 \approx C_0$ est généralement valable : $K_s = S' \times C_0^2$ et on déduit ainsi l'expression de S' : $S' = K_s / C_0^2 = 9,8 \cdot 10^{-9} / (0,1)^2 = 9,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

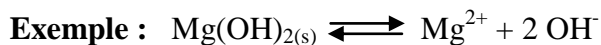
$S' (9,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}) < S (1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})$ confirme la diminution de la solubilité sous l'effet de l'ion en commun.

IV.5.2. Effet de la température

La plupart des réactions de dissolution du sel sont endothermiques, nécessitant un chauffage pour croître les quantités dissoutes.

IV.5.3. Effet du pH

Le pH est un facteur qui peut influencer sur la solubilité des sels, en particulier sur celles des hydroxydes métalliques.



pH = 9 : $S = 1,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

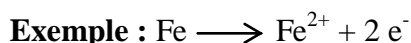
pH = 10,35 : $S = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

CHAPITRE V. OXYDORÉDUCTION

Comme dans le cas des réactions acido-basiques, les réactions d'oxydoréduction constituent une grande catégorie de réactions chimiques. Ce sont des réactions de transfert d'électrons. Il y'a un donneur d'électron et un accepteur d'électron.

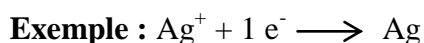
V.1. Oxydation et réduction

- Une **oxydation** est une perte d'électron(s).



Le fer métallique a perdu 2 électrons, on dit que Fe s'est oxydé en Fe^{2+} .

- Une **réduction** est un gain d'électron(s).

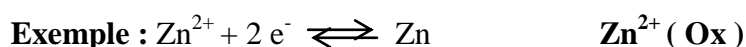


Ag^+ s'est réduit en Ag.

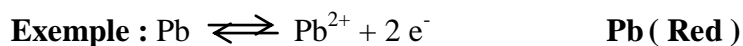
L'oxydation et la réduction sont des processus opposés, caractérisés par un échange d'électrons entre les réactifs.

V.2. Couple oxydant / réducteur

- Un **oxydant** noté « **Ox** », est une espèce (atome, ion ou molécule) susceptible de gagner un ou plusieurs électron(s).



- Un **réducteur** noté « **Red** », est une espèce (atome, ion ou molécule) capable de céder un ou plusieurs électron(s).



À chaque oxydant correspond un réducteur, et inversement, ils forment ensemble un **couple oxydant-réducteur** ou **couple redox**. De façon générale, un couple redox peut être représenté par la réaction suivante : $\text{Ox} + n \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$

n : est le nombre d'électrons captés par l'oxydant ou cédés par le réducteur.

Remarque : certaines espèces peuvent se comporter, comme oxydant ou comme réducteur, tel que l'ion Fe^{2+} , c'est le réducteur dans le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et l'oxydant dans le couple Fe^{2+}/Fe .

V.3. Nombre d'oxydation

C'est un nombre entier, noté « **no** » et indiqué en chiffres romains. Il indique la perte ou le gain d'électron(s) d'un élément par rapport à l'atome neutre. Son calcul, avant et après réaction, permet de connaître si l'élément a subi une oxydation ou une réduction.

Toute augmentation du no est une oxydation, alors que sa diminution correspond à une réduction. La détermination du no s'effectue comme reporté dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.1. Détermination du nombre d'oxydation.

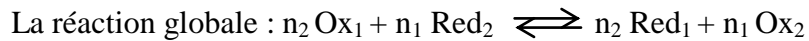
	Nombre d'oxydation (no)	Exemple
Corps simple, atomique ou moléculaire	Nul	Fer métallique Fe : no (Fe) = 0
		La molécule Cl ₂ : 2 no (Cl) = 0 ⇒ n.o (Cl) = 0
Ion monoatomique	Charge électrique de l'ion	Ion Fe ²⁺ : no (Fe) = +II Ion Cl ⁻ : no (Cl) = -I
Molécule	Somme des nombres d'oxydation de ses atomes est nulle	NH ₃ : no (N) + 3 no (H) = 0
Ion moléculaire	Somme des nombres d'oxydation de ses atomes est égale à sa charge électrique	Cr ₂ O ₇ ²⁻ : 2 no (Cr) + 7 no (O) = -II H ₃ O ⁺ : 3 no (H) + no (O) = +I
Alcalin	+I	Na ⁺ : no (Na) = +I
Alcalino-terreux	+II	Ca ²⁺ : no (Ca) = +II
Oxygène	-II	no (O) = -II dans la plupart des composés qui le contiennent, excepté dans le peroxyde d'hydrogène H₂O₂, no (O) = -I
Hydrogène	+I	no (H) = +I dans la plupart des composés qui le contiennent, excepté dans les hydrures métalliques tels que NaH et LiH, no (H) = -I

V.4. Réaction d'oxydoréduction

Elle est basée sur l'échange d'électron(s), cédé(s) par le réducteur à l'oxydant. D'une manière générale, une réaction d'oxydoréduction qui s'effectue entre deux couples redox Ox_1 / Red_1 et Ox_2 / Red_2 est obtenue à partir des deux demi réactions suivantes :

- la demi-réaction de réduction : $(Ox_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons Red_1) \times n_2$

- la demi-réaction d'oxydation : $(Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + n_2 e^-) \times n_1$

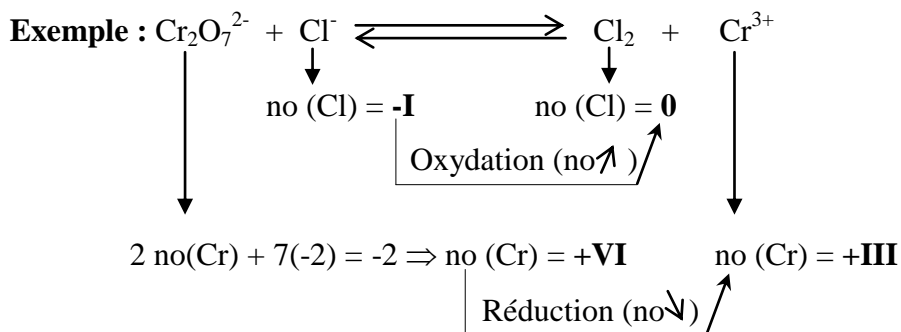


V.5. Équilibrer une réaction rédox

La réaction globale résulte de l'addition des deux demi réactions qui doivent être équilibrées selon la procédure suivante :

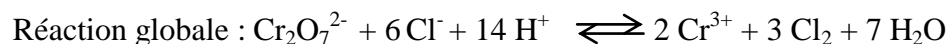
- déterminer les nombres d'oxydation des espèces oxydantes et réductrices ;
- écrire les demi-réactions qui interviennent ;
- équilibrer le nombre d'électrons entre les deux demi-réactions ;
- équilibrer les charges par addition des ions H^+ (milieu acide) ou OH^- (milieu basique) ;
- équilibrer les masses par addition de H_2O .

La réaction globale est la somme des deux demi-réactions équilibrées, dans laquelle les électrons échangés ne doivent pas figurer.



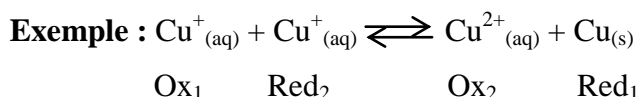
- la demi-réaction de réduction : $Cr_2O_7^{2-} + 6 e^- + 14 H^+ \rightleftharpoons 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$

- la demi-réaction d'oxydation : $(2 Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2 e^-) \times 3$



V.6. Réaction de dismutation

C'est une réaction redox, dans laquelle l'élément peut être à la fois l'oxydant et le réducteur.



V.7. Pile Daniell

La réaction d'oxydoréduction peut se réaliser de deux manières différentes soit par le contact direct des réactifs entre eux, soit par l'utilisation d'une pile Daniell qui est un générateur électrochimique, où les deux couples redox de la réaction ne sont pas en contact direct. La pile comporte deux électrodes séparées, l'une appelée **anode** est le siège de l'**oxydation**, c'est le **pôle négatif** de la pile, l'autre nommée **cathode** dans laquelle se produit la **réduction**, constitue le **pôle positif** de la pile. Les deux électrodes sont liées par un fil métallique extérieur dans lequel les électrons sont conduits du réducteur à l'oxydant. À l'intérieur de la pile, la conduction du courant est assurée par le déplacement d'ions.

La figure V.1 illustre un exemple d'une pile électrochimique utilisée lors de la réalisation de la réaction d'oxydoréduction suivante :

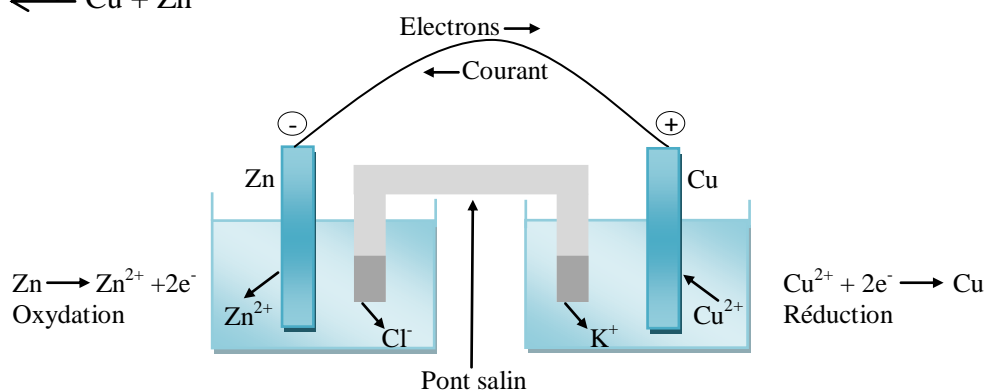
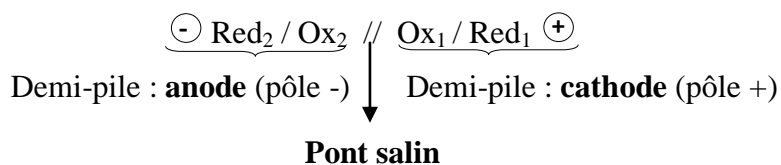


Figure V.1. Pile Daniell – cellule électrochimique fonctionnant en générateur.

La représentation symbolique de la pile consiste à mettre le pôle négatif de la pile à gauche en indiquant le couple redox impliqué à l'anode, séparé par un slash, ensuite à représenter le pont salin par un double slash suivie des espèces chimiques constituant la cathode, séparées aussi par un slash et le pôle positif à droite.



Le pont salin est une solution aqueuse d'un sel très soluble (exemple : KCl dans la figure V.1), il permet le transport d'ions vers les deux électrodes pour préserver l'électroneutralité des solutions.

Pour l'exemple donné, la pile est représentée par : $\ominus \text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu} \oplus$

V.8. Potentiel d'électrode : loi de Nernst

Le potentiel redox noté « $E_{(\text{Ox} / \text{Red})}$ », dont l'unité est le Volt (V), est une grandeur empirique utilisée pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Plus la valeur de ce potentiel est élevée plus l'oxydant du couple en question est puissant.

Dans une demi- pile caractérisée par la réaction de la forme : $x \text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons y \text{Red}$, le potentiel d'électrode est calculé par la **loi de Nernst** suivante :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{[\text{Ox}]^x}{[\text{Red}]^y}$$

E^0 : potentiel d'électrode de référence ;

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-réaction ;

x, y : coefficients stœchiométriques ;

R : constante des gaz parfaits ; $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T : température absolue en Kelvin ; $T = 298 \text{ K}$

F : constante de Faraday. $1F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

En remplaçant ces constantes par leurs valeurs, et le logarithme népérien par le logarithme décimal, la loi de Nernst est exprimée sous la forme générale suivante :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \text{Log} \frac{[\text{Ox}]^x}{[\text{Red}]^y}$$

V.9. Force électromotrice (fem)

La différence de potentiel (ΔE) entre la cathode et l'anode est appelée force électromotrice (fem) de la pile.

$$\Delta E = \text{fem} = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

En appliquant l'équation de Nernst à chaque électrode de l'exemple en figure V.1, on obtient :

$$\text{À l'anode : } E_{\ominus} = E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$\text{À la cathode : } E_{\oplus} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\Delta E = \text{fem} = E_{\oplus} - E_{\ominus} = (E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0) + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

Au cours de la réaction d'oxydoréduction ($\Delta G_R < 0$), la pile fonctionne, ses électrodes sont à des potentiels différents, sa fem décroît progressivement au fur et à mesure que la réaction avance, jusqu'à s'annuler, lorsque la réaction atteint son état d'équilibre ($\Delta G_R = 0$), les électrodes sont au même potentiel, la pile est morte. L'enthalpie libre de la réaction (ΔG_R) est reliée à la fem (ΔE) d'une pile par l'expression suivante :

$$\Delta G_R = -n F \Delta E$$

À l'état standard la relation précédente s'écrit :

$$\Delta G_R^0 = -n F \Delta E^0 \quad \dots\dots (1)$$

ΔG_R^0 : enthalpie libre standard de la réaction ;

n : nombre d'électrons échangés ;

F : constante de Faraday ;

ΔE^0 : fem standard d'une pile.

À l'équilibre l'enthalpie libre standard de réaction (ΔG_R^0) est reliée à la constante d'équilibre (K) de la réaction par l'équation : $\Delta G_R^0 = -R T \text{Ln}K \quad \dots\dots (2)$

En combinant les deux expressions (1) et (2), on aura :

$$-n F \Delta E^0 = -R T \text{Ln}K \Rightarrow \text{Ln}K = \frac{nF\Delta E^0}{RT}$$

Références

Amara M. (2015). Chimie générale et organique, 2^{ème} édition. Edition Oussama. ISBN 978-9947-0-4114-7. Alger, Algérie.

Arnaud P. (2016). Cours de Chimie générale, 8^{ème} édition. Edition Dunod. ISBN 978-2-10-074367-4. Paris, France.

Bardez É. (2009). Exercices et problèmes de Chimie générale. Edition Dunod. ISBN 978-2-10-054213-0. Paris, France.

Bouguelia A. (2005). Thermodynamique, Tronc commun, Résumés de cours avec exercices et problèmes résolus. Edition Elbayan (SD). ISBN 996173502. Alger, Algérie.

Hammiche-Bellal Y. (2018). Support de cours, Chimie générale et Chimie organique, conforme au programme de L1 SNV Chimie I et Chimie II. USTHB, Algérie.

Ouahès R., Dévallez B. (2003). Chimie générale, 8^{ème} édition. Edition Office des Publications Universitaires. ISBN 978-9961-0-0648-1. Alger, Algérie.