

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Aboubekr BELKAÏD - TLEMCEM

Faculté des Sciences

Faculty of Sciences

Département de Chimie

كلية العلوم

*POLYCOPIÉ DE*

**CHIMIE GÉNÉRALE**

*Rappels de Cours, Exercices*

*Et Qcm Corrigés*

**Domaine : Sciences de la Matière**

**Filière : Chimie**

**Etabli Par: M<sup>me</sup> Bouzina-Saib Lila**

Faculté des Sciences - Tidjani HALDAM

TÉL: 043 21 63 70 / Tél & Fax: 043 21 63 68 / 043 21 63 71

**Année Universitaire : 2024-2025**

Site Web: [www.fs.univ-tlemcen.dz](http://www.fs.univ-tlemcen.dz)

Email: [vdrpg\\_facscience@gmail.com](mailto:vdrpg_facscience@gmail.com)



# FACULTÉ DES SCIENCES

## Faculty of Sciences

### كلية العلوم



Faculté des Sciences - Tidjani HADDAM

Tél: 043 21 63 70 / Tél & Fax: 043 21 63 68 / 043 21 63 71

Site Web: [www.fs.univ-tlemcen.dz](http://www.fs.univ-tlemcen.dz)

Email: [vdrpg.facscience@gmail.com](mailto:vdrpg.facscience@gmail.com)

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique

Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen  
Faculté des Sciences  
Département de Chimie

*POLYCOPIÉ DE*

**CHIMIE GÉNÉRALE**  
*Rappels de Cours, Exercices*  
*Et Qcm Corrigés*

*Destiné aux étudiants de 1<sup>ère</sup> année Médecine & Chirurgie Dentaire*

**\*\*Année Universitaire: 2024 / 2025\*\***

## PRÉFACE

L'enseignement de Chimie Générale inscrit au programme de 1<sup>ère</sup> année de médecine et chirurgie dentaire apporte à l'étudiant des connaissances nécessaires à la compréhension raisonnée des phénomènes chimiques dont il aura à connaître ultérieurement en chimie organique et en biologie. L'enseignement dirigé permet une illustration vivante ainsi qu'une application judicieuse des lois et des principes étudiés en enseignement théorique. Il complète dans une certaine mesure l'insuffisance d'une communication directe rendue impossible par l'enseignement dans l'amphithéâtre. Le Fascicule comporte un rappel de cours, des exercices et Qcm corrigés. L'étudiant disposera alors d'un outil de travail. Il pourra ainsi à tout moment contrôler l'acquisition de ses connaissances dans les conditions des examens.

Le Fascicule est constitué de neuf chapitres.

- Dans le chapitre I vous trouverez des notions fondamentales de chimie la matière, préparation des solutions, la mole, la masse molaire, massique, dilution.....etc. En respectant ces méthodes et considérations, les professionnels de santé peuvent préparer des solutions médicamenteuses adaptées aux besoins des patients, assurant ainsi une administration sûre et efficace des traitements.
- Le chapitre II traite les constituants de l'atome qui constitue l'unité fondamentale de la matière. Sa structure révèle la présence de trois particules subatomiques : protons, neutrons et électrons. Ce chapitre explore en détail ces constituants.
- Le chapitre III est consacré au modèle de Bohr et application aux ions hydrogénoïdes.
- Le Chapitre IV traite la configuration électronique et la classification périodique des éléments chimiques qui aide à comprendre les propriétés des minéraux, des vitamines et des autres molécules essentielles à la vie
- Le chapitre V est consacré aux liaisons chimiques cruciales à plusieurs niveaux, notamment pour comprendre le fonctionnement du corps humain, le métabolisme, et les interactions médicamenteuses. représentation de Lewis et modèle VSEPR.
- Chapitre VI présente la thermochimie qui 'étude des échanges de chaleur (ou d'énergie) au cours des réactions chimiques. Cette discipline joue un rôle clé dans de nombreux domaines, y compris la médecine, où elle permet de mieux comprendre et de contrôler les processus biologiques et thérapeutiques.
- Chapitre VII traite les équilibres chimiques il permet de mettre la distinction entre réactions réversibles et irréversibles ce qui montre l'importance des équilibres chimiques dans les systèmes biologiques et industriels.

- Chapitre VIII est consacré à la cinétique chimique détermination de l'ordre de la réaction le temps de demi-réaction, constante de vitesse. La cinétique en médecine est fondamentale pour comprendre et maîtriser les processus biologiques et chimiques, afin d'améliorer les soins de santé et de développer des traitements plus efficaces.
- Chapitre IX traite les équilibres acido-basiques qui sont principalement axé sur l'étude des réactions de transfert de protons ( $H^+$ ) Ce type d'équilibre joue un rôle essentiel dans de nombreux processus biologiques, chimiques et environnementaux. Enfin, nous concluons cet ouvrage par la bibliographie, en espérant qu'il devient une référence utile pour les étudiants.

## TABLE DES MATIERES

PRÉFACE .....	2
Chapitre I: Les Solutions Chimiques .....	14
Rappel de Cours .....	14
1 Définitions.....	14
1.1 Un corps pur simple: .....	14
1.2 Un corps pur composé: .....	14
1.3 Mélange .....	14
1.3.1 Un Mélange homogène: .....	14
1.3.2 Un mélange hétérogène: .....	14
1.4 Solution.....	15
1.5 Concentration d'une espèce en solution .....	15
1.5.1 Concentration molaire.....	15
1.5.2 La concentration massique $C_m$ .....	17
1.6 La Molalité.....	18
1.7 La Normalité .....	18
1.8 La masse volumique .....	18
1.9 La densité.....	18
1.10 Pourcentage ou Fraction .....	19
1.10.1 Pourcentage ou Fraction massique .....	19
1.10.2 Fraction molaire (X) .....	19
Exercices du Chapitre I .....	21
Exercice I.1 .....	21
Exercice I.2 .....	21
Exercice I.3 .....	21
Exercice I.4 .....	22
Exercice 1.5.....	22
Exercice 1.6.....	22
Exercice I.7 .....	22
Exercice I.8 .....	22
Exercice I.9 .....	22
Exercice I.10 .....	22
Qcm du Chapitre I.....	23
Qcm I.1 .....	23
Qcm I.2 .....	23
Qcm I.3 .....	23
Qcm I.4 .....	23
Qcm I.5 .....	24
Corrigé des exercices du chapitre I .....	25
Exercice I.1 .....	25

Exercice 1.3.....	26
Exercice I.4 .....	26
Exercice I.5 .....	27
Exercice I.6 .....	27
Exercice I.7 .....	28
Exercice I.8 .....	28
Exercice I.9 .....	29
Exercice I.10 .....	29
Corrigé des Qcm du chapitre I.....	30
Qcm I.1 .....	30
Qcm I.2 .....	30
Qcm I.3 .....	30
Qcm I.4 .....	30
Qcm I.5 .....	30
Chapitre II: Structure de l'atome Constituants de la matière .....	31
Rappel de cours.....	31
1 L'électron, particule fondamentale.....	31
1.1 Découverte de l'électron et quantification de la charge électrique.....	31
1.2 Expérience de Millikan.....	31
1.3 Expérience de Rutherford.....	33
1.4 Structure de l'atome .....	34
2 Identification des éléments .....	35
2.1 Les nucléides.....	35
2.2 Isotopes .....	35
2.3 Masse atomique .....	35
2.4 Mole et masse molaire .....	35
2.5 Masse atomique relative .....	36
3 Défaut de masse, Energie de liaison, Energie de liaison par nucléon .....	36
3.1 Défaut de masse.....	36
3.2 Energie de liaison.....	36
3.3 L'énergie de liaison par nucléon : EN .....	37
Exercices du Chapitre II.....	38
Exercice II.1 .....	38
Exercice II.2.....	38
Exercice II.3 .....	38
Exercice II.4 .....	38
Exercice II.5.....	38
Exercice II.6.....	39
Exercice II.7.....	39
Qcm du chapitre II .....	39
Qcm II.1 .....	39
Qcm II.2 .....	39
Qcm II.3 .....	40
Qcm II.4 .....	40

Qcm II.5 .....	40
Corrigé des exercices du chapitre II.....	41
Exercice II.1 .....	41
Exercice II.2 .....	41
Exercice II.3 .....	42
Exercice II.4 .....	42
Exercice II.5 .....	42
Exercice II.6 .....	43
Exercice II.7 .....	43
Corrigé des Qcm .....	43
Qcm II.1 .....	43
Qcm II.2 .....	43
Qcm II.3 .....	43
Qcm II.4 .....	43
Qcm II.5 .....	43
Chapitre III Modèle atomique de Bohr application aux ions hydrogénoïdes .....	44
Rappel de Cours .....	44
1 Théorie ondulatoire de la lumière .....	44
1.1 Ondes lumineuses .....	44
1.2 Dualité onde-corpuscule: .....	45
1.3 Théorie quantique (Nature corpusculaire de la lumière) .....	46
1.4 Spectre optique d'émission de l'hydrogène.....	46
1.4.1 Résultats expérimentaux .....	46
1.4.2 Interprétation du spectre optique .....	47
2 Modèles classiques de l'atome .....	47
2.1 Postulats de Bohr .....	47
2.1.1 conditions de stabilité .....	48
2.1.2 Conservation de l'énergie .....	49
2.1.3 Quantification de l'énergie .....	49
2.2 Formule de Balmer .....	49
2.3 Généralisation .....	50
2.4 Modèle de Schrödinger:.....	51
2.4.1 Orbitale atomique: .....	52
2.4.2 Probabilité de présence : .....	52
2.4.3 Equation de Schrödinger : .....	52
Exercices du chapitre III .....	53
Exercice III.1 .....	53
Exercice III.2.....	53
Exercice III.3.....	53
Exercice III.4.....	53
Exercice III.5.....	54
Exercice III.6.....	54
Exercice III.7.....	54

Exercice III.8.....	55
Qcm du chapitre III.....	55
Qcm III.1.....	55
Qcm III.2.....	55
Qcm III.3.....	56
Qcm III.4.....	56
Qcm III.5.....	56
Corrigés des exercices du chapitre III.....	57
Exercice III.1.....	57
Exercice III.2.....	57
Exercice III.3.....	58
Exercice III.4.....	59
Exercice III.5.....	60
Exercice III.6.....	61
Exercice III.7.....	61
Corrigés des Qcm chapitre III.....	64
Qcm III.1.....	64
Qcm III.2.....	64
Qcm III.3.....	64
Qcm III.4.....	64
Qcm III.5.....	64
Chapitre IV La classification périodique.....	65
Rappel de cours.....	65
1 Les nombres quantiques.....	65
2 Le Principe de stabilité.....	66
2.1 Principe de remplissage des orbitales.....	66
2.1.1 Principe d'exclusion de Pauli.....	67
2.1.2 La règle de Hund :.....	67
2.1.3 La règle de KLechkowski.....	67
2.2 Le tableau périodique.....	68
2.2.1 Les périodes.....	69
2.2.2 Les électrons de cœur et les électrons de valence.....	70
2.2.3 Les colonnes (18 colonnes).....	70
2.3 La détermination de la position d'un élément dans le tableau périodique.....	71
2.4 Les familles chimiques.....	72
2.5 Périodicité de certaines propriétés.....	72
Exercices du Chapitre IV.....	75
Exercice IV.1.....	75
Exercice IV.2.....	75
Exercice IV.3.....	75
Exercice IV.4.....	75
Exercice IV.5.....	76
Exercice IV.6.....	76
Exercice IV.7.....	76

Exercice IV.8 .....	77
Qcm du chapitre IV .....	77
Qcm IV.1 .....	77
Qcm IV.2 .....	77
Qcm IV.3 .....	78
Qcm IV.4 .....	78
Qcm IV.5 .....	78
Corrigés des Exercices du Chapitre IV .....	79
Exercice IV.1 .....	79
Exercice VI.2 .....	80
Exercice IV.3 .....	82
Exercice IV.4 .....	83
Exercice IV.6 .....	84
Exercice IV.7 .....	86
Exercice IV.8 .....	87
Corrigés des Qcm du Chapitre I.V .....	89
Qcm IV.1 .....	89
Qcm IV.2 .....	89
Qcm IV.3 .....	89
Qcm IV.4 .....	89
Qcm IV.5 .....	89
Chapitre V Les liaisons chimiques .....	90
Rappel de cours .....	90
1 Définitions .....	90
1.1 Différents types de liaisons .....	90
1.1.1 La liaison covalente .....	90
1.1.2 La liaison de coordination ou liaison dative ou donneur-accepteur .....	91
1.1.3 La liaison ionique .....	91
1.2 Détermination du type de liaison par différence d'électronégativité .....	92
1.3 Polarité de la liaison et moment dipolaire .....	92
1.4 Caractère ionique partiel (CI) .....	93
2 Notion de valence .....	93
2.1 Excitation d'un atome .....	94
2.2 Le schéma de Lewis Moléculaire .....	94
2.2.1 Construction du schéma de Lewis moléculaire: Règle de l'octet .....	94
2.2.2 Notion de charges formelles .....	95
3 Théorie de Gillespie .....	96
3.1 Théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence .....	96
3.1.1 Méthode V.S.E.P.R. : Valence Shell Electron Pair Repulsion) .....	96
3.2 Règles de Gillespie .....	96
Exercices du chapitre V .....	99
Exercice V.1 .....	99
Exercice V.2 .....	99
Exercice V.3 .....	99

Exercice V.4.....	99
Qcm du Chapitre V .....	100
Qcm V.1.....	100
Qcm V.2.....	100
Qcm V.3.....	100
Qcm V.4.....	100
Qcm V.5.....	101
Corrigés des exercices du chapitre V .....	102
Exercice V.1.....	102
Exercice V.2.....	105
Exercice V.3.....	106
Exercice V.4.....	107
Corrigé des Qcm du chapitre V.....	108
Qcm V.1.....	108
Qcm V.2.....	108
Qcm V.3.....	108
Qcm V.4.....	108
Qcm V.5.....	109
Chapitre VI Thermochimie .....	110
Rappel de cours.....	110
1 Chaleur de réaction .....	110
1.1 La loi de Hess .....	110
1.2 Règles pratiques (corollaire de Hess) .....	110
2 Deuxième principe de la thermodynamique : .....	111
2.1 Notion d'entropie.....	111
2.1.1 Calcul de $\Delta S$ lors des transformations des gaz parfaits .....	111
2.1.2 Calcul de $\Delta S$ lors d'une réaction chimique .....	112
3 Enthalpie libre (fonction de Gibbs) .....	113
3.1 Calcul de $\Delta G$ pour un gaz parfait.....	113
Exercices Chapitre VI.....	114
Exercice VI.1 .....	114
Exercice VI.2 .....	114
Exercice VI.3 .....	114
Exercice VI.4 .....	114
Exercice VI.5 .....	115
Exercice VI.6 .....	115
Qcm du Chapitre VI.....	116
Qcm VI.1.....	116
Qcm VI.2.....	116
Qcm VI.3.....	116
Qcm VI.4.....	116
Qcm VI.5.....	117
Corrigé des exercices du chapitre VI.....	118
Exercice VI.1 .....	118

Exercice VI.2 .....	118
Exercice VI.3 .....	119
Exercice VI.4 .....	120
Exercice VI.5 .....	120
Exercice VI.6 .....	121
Exercice VI.7 .....	121
Corrigés des Qcm du chapitre VI.....	122
Qcm VI.1.....	122
Qcm VI.2.....	122
Qcm VI.3.....	122
Qcm VI.4.....	122
Qcm VI.5.....	123
Chapitre VII Les Equilibres Chimiques.....	124
Rappel de Cours .....	124
1 Etat d'équilibre d'un système .....	124
1.1 Définition des constantes d'équilibre $K_c$ et $K_p$ .....	124
1.1.1 Constante d'équilibre en concentration $K_c$ .....	124
1.1.2 $K_p$ constante d'équilibre en pression.....	124
1.1.3 Relation entre enthalpie libre $\Delta G_0$ et constante d'équilibre $K_p$ .....	125
2 Sens d'évolution spontanée .....	125
3 Déplacement des équilibres .....	125
Exercices du Chapitre VII.....	127
Exercice VII.1 .....	127
Exercice VII.2 .....	127
Exercice VII.3 .....	127
Exercice VII.4 .....	128
Exercice VII.5 .....	128
Exercice VII.6 .....	128
Exercice VII.7 .....	129
Qcm du Chapitre VII.....	129
Qcm VII.1 .....	129
Qcm VII.2 .....	129
Qcm VII.3 .....	130
Qcm VII.4 .....	130
Qcm VII.5 .....	130
Corrigé des exercices du chapitre VII.....	131
Exercice VII.1 .....	131
Exercice VII.2 .....	131
Exercice VII.3 .....	132
Exercice VII.4 .....	132
Exercice VII.5 .....	133
Exercice VII.6 .....	134
Exercice VII.7 .....	135
Corrigés des Qcm du Chapitre VII .....	136

Qcm VII.1 .....	136
Qcm VII.2 .....	136
Qcm VII.3 .....	136
Qcm VII.5 .....	137
Chapitre VIII Cinétique Chimique.....	138
Rappel de Cours .....	138
1 La vitesse de la réaction.....	138
2 Ordre de la réaction.....	138
3 Molécularité.....	139
3.1 Réaction d'ordre 0 .....	139
3.2 Réactions d'ordre 1 .....	139
3.3 Réactions d'ordre 2 .....	140
4 Equation d'Arrhenius.....	142
4.1 Détermination de l'énergie d'activation .....	143
Exercices du Chapitre VIII .....	144
Exercice VIII.1 .....	144
Exercice VIII.2.....	144
Exercice VIII.3.....	144
Exercice VIII.4.....	145
Exercice VIII.5.....	145
Exercice VIII.6.....	145
Exercice VIII.7.....	145
Exercice VIII.8.....	146
Exercice VIII.9.....	146
Qcm du Chapitre VIII .....	147
Qcm VIII.1 .....	147
Qcm VIII.2.....	147
Qcm VIII.3.....	147
Qcm VIII.4.....	148
Qcm VIII.5.....	148
Corrigé des exercices du Chapitre VIII.....	149
Exercice VIII.1.....	149
Exercice VIII.2.....	149
Exercice VIII.3.....	149
Exercice VIII.4.....	150
Exercice VIII.5.....	150
Exercice VIII.6.....	151
Exercice VIII.7.....	151
Exercice VIII.8.....	152
Exercice VIII.9.....	153
Corrigés des Qcm du chapitre VIII.....	154
Qcm VIII.1 .....	154
Qcm VIII.2.....	154
Qcm VIII.3.....	154

Qcm VIII.4.....	154
Qcm VIII.5.....	155
Chapitre IX: Les équilibres Acido-Basique.....	156
Rappel de Cours.....	156
1 Définition.....	156
1.1 Réaction acido-basique.....	157
1.2 Réactions totale et limitée.....	157
1.3 Force des acides et des bases.....	158
2 Auto-ionisation de l'eau et le pH.....	159
2.1 Le produit ionique de l'eau.....	159
2.2 Notion du pH.....	159
2.3 Mesure du pH.....	159
2.4 Loi de conservation de la masse.....	159
3 Calcul du pH des acides et des bases.....	160
3.1 Coefficient de dissociation.....	161
3.2 Les solutions Tampons.....	161
4 pH des solutions salines:.....	162
4.1 pH d'une solution d'acide fort et de base forte.....	162
4.2 pH d'une solution de base faible et d'acide fort.....	162
4.3 pH d'une solution d'acide faible et de base forte.....	162
4.4 pH d'une solution d'acide faible et de base faible.....	163
4.5 Les indicateurs colorés.....	163
Exercices du Chapitre IX Equilibres Acido-basiques.....	164
Exercice IX.1.....	164
Exercice IX.2.....	164
Exercice IX.3.....	164
Exercice IX.4.....	164
Exercice IX.5.....	165
Exercice IX.6.....	165
Exercice IX.7.....	165
Qcm du Chapitre IX.....	166
Qcm IX.1.....	166
Qcm IX.2.....	166
Qcm IX.3.....	167
Qcm IX.4.....	167
Qcm IX.5.....	167
Corrigé des exercices du Chapitre IX.....	168
Exercice IX.1.....	168
Exercice IX.2.....	169
Exercice IX.3.....	170
Exercice IX.4.....	171
Exercice IX.5.....	171
Exercice IX.7.....	173
Corrigé des Qcm du Chapitre IX.....	175

Qcm IX.1.....	175
Qcm IX.2.....	175
Qcm IX.3.....	175
Qcm IX.4.....	175
Qcm IX.5.....	175
Références Bibliographiques .....	176

# Chapitre I: Les Solutions Chimiques

## Rappel de Cours

### 1 Définitions

Avant d'aborder des solutions ou des réactions chimiques, il est essentiel de bien comprendre les notions de corps simple et corps composé, car ce sont des bases en chimie.

#### 1.1 Un corps pur simple:

est une substance chimique constituée d'un seul type d'atome. Cela signifie que tous les atomes qui composent cette substance appartiennent au même élément chimique, le corps pur simple est formé uniquement d'atomes identiques, même s'ils peuvent être regroupés différemment atomes isolés ou associés en molécules, exemple Fe solide, dioxygène ( $O_2$ ). On différencie les corps purs notamment grâce à leurs températures de changement d'état (fusion, ébullition...), à leur masse volumique (qui change selon l'état physique), à leur solubilité dans différents solvants.

#### 1.2 Un corps pur composé:

est une substance chimique constituée de deux éléments chimiques ou plus, chimiquement liés entre eux dans des proportions constantes et définies. Ces éléments forment une molécule ou un réseau ayant des propriétés propres, différentes de celles des éléments pris isolément. Ils se caractérisent par une composition toujours identique, une structure moléculaire ou cristalline stable et des propriétés physiques chimiques spécifiques. Exemple:  $H_2O$  indispensable au vivant, Glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) source d'énergie pour les cellules.

#### 1.3 Mélange

##### 1.3.1 Un Mélange homogène:

on ne peut pas distinguer les constituants à l'œil nu après agitation du mélange. Un mélange homogène liquide est appelé solution chimique. Une substance solide qu'on dissout dans un solvant liquide est appelée soluté exemple: le sucre qui se dissout dans le solvant eau.

##### 1.3.2 Un mélange hétérogène:

est une association de deux ou plusieurs substances non uniformément réparties, dans laquelle on peut distinguer à l'œil nu ou au microscope plusieurs phases ou constituants différents. Chaque phase conserve ses propriétés propres. Exemples Sang (plasma + cellules sanguines), Eau et huile mélangées

## 1.4 Solution

Une solution peut être définie comme un mélange homogène dont les constituants sont divisés et dispersés l'un dans l'autre au niveau moléculaire. Une solution est toujours constituée d'un solvant constituant majoritaire, d'un ou plusieurs solutés. Les solutions liquides dites aqueuses lorsque le solvant est l'eau. Les solutés peuvent être un gaz (CO<sub>2</sub> dans les boissons gazeuses, O<sub>2</sub>, HCl,...), un liquide: éthanol, un solide : sel

## 1.5 Concentration d'une espèce en solution

On distingue deux types de concentrations

### 1.5.1 Concentration molaire

La concentration molaire d'une espèce chimique en solution  $C_A$  est la quantité de matière de cette espèce présente dans un litre de solution.

$$C_A = n_A / V \text{ (unité mol/L)}$$

**Avec:**  $n_A$  la quantité de matière de A en solution et V le volume de la solution.

$$n(A) = \frac{m(A)}{M(A)} \quad \text{(I.1)}$$

$$C_A = \frac{n(A)}{V} = \frac{m(A)}{M(A)V} \quad \text{(I.2)}$$

**Exemple:** Calculer la masse de soude NaOH nécessaire pour préparer 50 mL d'une solution 0,01M.

On donne  $M(\text{NaOH})=40 \text{ g/mol}$ .

$$C(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V}$$

$$m(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) \cdot V \cdot C(\text{NaOH})$$

$$m(\text{NaOH}) = 40 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0.01$$

$$m(\text{NaOH}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 20 \text{ mg}$$

### a Par dissolution d'un gaz

soit  $V(G)$  le volume de gaz à dissoudre. V le volume de la solution.  $V_m$  le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience.  $n(G)$  la quantité de matière de gaz et  $[G]$  la concentration molaire du gaz dans la solution. On a:

$$n(G) = \frac{V(G)}{V_m} \quad \text{(I.3)}$$

$$[G] = \frac{n(G)}{V} \quad (I.4)$$

$$[G] = \frac{n(G)}{V} = \frac{V(G)}{V \cdot V_m} \quad (I.5)$$

**Exemple:** on fait dissoudre un volume de 20cm<sup>3</sup> de NH<sub>3</sub> gaz dans 500ml d'eau. Calculer la concentration de NH<sub>3</sub>

Solution

D'après l'expression précédente on peut écrire

$$[NH_3] = \frac{n(NH_3)}{V} = \frac{V(NH_3)}{V \cdot V_m}$$

$$[NH_3] = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{500 \cdot 10^{-3} \cdot 22.4}$$

$$[NH_3] = 1.78 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

#### ***b- Dilution***

Par dilution d'une solution (la solution fournie est en général appelée solution mère). On prélève un volume V<sub>0</sub> de la solution mère de concentration C<sub>0</sub> que l'on dilue avec de l'eau distillée pour obtenir une solution diluée de volume V<sub>1</sub> et de concentration désirée C<sub>1</sub>. Le volume à prélever est déterminé comme suit :

La quantité de matière de soluté dans le volume V<sub>0</sub> est: **n(X)=C<sub>0</sub>·V<sub>0</sub>**

Cette quantité de matière se retrouve dans la solution après dilution. Cela traduit la conservation de la matière, donc: **n(X)=C<sub>1</sub>·V<sub>1</sub>**

On en déduit la relation suivante (qu'on appellera par la suite formule de dilution ou équation de conservation de la matière)

$$C_0 V_0 = C_1 V_1 \quad (I.6)$$

$$V_0 = \frac{C_1 V_1}{C_0} \quad (I.7)$$

Lors d'une dilution le facteur de dilution est le rapport de la concentration de la solution mère sur celle de la solution fille :

$$f = \frac{C_0}{C_1} \quad (\text{I.8})$$

**Exemple:**

On prélève un volume  $V_0=20\text{ml}$  d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre II de concentration  $C_0=5.10^{-2}\text{mol/L}$ . Ce volume est introduit dans une fiole jaugée de 500mL on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis on homogénéise

a-Comment prélève-t-on le volume  $V_0$  de la solution mère

b-Quelle est la Concentration de la solution fille?

c-Calculer le facteur de dilution  $f$  effectué ?

**Solution**

a. Pour prélever le volume  $V_0$  de solution mère on utilise une pipette jaugée car le prélèvement est plus précis.

b. Concentration de la solution fille

On sait que la concentration de la solution fille  $C_1$  et celle de la solution mère  $C_0$  sont reliées par la relation de dilution

$$C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$$

Où  $V_0$  et  $V_1$  désignent respectivement le volume de solution mère prélevés et le volume final de la solution fille.  $C_1 = C_0 \times V_0 / V_1$

$$C_1 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

**c- Facteur de dilution**

On rappelle que

$$f = C_0 / C_1 \quad f = 5 \times 10^{-2} / 2 \times 10^{-3} \Rightarrow$$

$$f = 25$$

**1.5.2 La concentration massique  $C_m$**

C'est le rapport de la masse de composé X contenu dans un certain volume de solution divisée par ce volume de solution. La masse est exprimée en kg ou en g et le volume souvent exprimé en L et parfois en  $\text{m}^3$ .

**Exemple:**

On dissout 5g de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) dans 400 mL d'eau. Quelle est alors la concentration massique du sulfate de cuivre ?

On a  $m(\text{CuSO}_4) = 5\text{g}$ ,  $V = 400 \text{ mL}$

$$c_m(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{V}$$

$$c_m(\text{CuSO}_4) = \frac{5}{400 * 10^{-3}}$$

$$C_m(\text{CuSO}_4) = 12.5 \text{ g/L}$$

### 1.6 La Molalité

Elle correspond à la quantité de matière de X pour 1 kg de solvant. Cette unité de concentration n'est que très rarement utilisée. Pour les solutions aqueuse la molalité est la concentration molaire sont les mêmes.

### 1.7 La Normalité

Cette unité de concentration qui a été largement utilisée, on définit la normalité d'une solution acide dans l'eau comme le nombre de mol d'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  susceptible d'être libérés par un litre de solution. De même, la normalité oxydo-réductrice d'une solution correspond au nombre de mol d'électrons susceptibles d'être libérés par un litre de solution. La normalité est liée à la molarité par la relation

$$N = P \times M \tag{I.9}$$

N : normalité, P : nombre d'équivalents grammes, M : molarité

#### Exemple

Composé	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NaOH
Nombre d'équivalent p	P=1	P=2	P=3	P=1

### 1.8 La masse volumique

La masse volumique d'une solution est définie par le rapport de la masse de solution ( $m_{\text{sol}}$ ) au volume total qu'elle occupe ( $V_{\text{sol}}$ )

$$\rho_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}} \quad (\text{unité g/L, Kg/L, Kg/m}^3) \tag{I.10}$$

### 1.9 La densité

La densité est le rapport de la masse volumique de la solution à la masse volumique de l'eau. C'est un nombre sans unité.

$$d_{\text{sol}} = \frac{\rho_{\text{sol}}}{\rho_{\text{eau}}} \tag{I.11}$$

## 1.10 Pourcentage ou Fraction

### 1.10.1 Pourcentage ou Fraction massique

Le pourcentage massique ou fraction massique d'un soluté  $p(X)$  ou  $w(X)$  en solution est le quotient de la masse de ce soluté  $m(X)$  dissoute dans un litre de solution par la masse d'un litre de solution  $m_{sol}$

$$w(X) = P(X) = \frac{m(X)}{m_{sol}} \quad (I.12)$$

#### *Exemple :*

Une solution ammoniacale de densité 0.910 et de concentration  $C=12.8$  mol/L en  $NH_3$ . Calculer la fraction massique en eau de  $NH_3$ . On a la densité de la solution est 0.910

$$d = \frac{\rho_{sol}}{\rho_{eau}}$$
$$\rho_{solution} = d \rho_{eau}$$

$$\rho_{solution} = 910 \text{ g/L}$$

Si on considère un litre de solution pèse 910g

En plus 1L de solution comprend  $n(NH_3)=12.8$  mol de  $NH_3$

$$\Rightarrow m(NH_3) = n(NH_3) * M(NH_3) = 12.8 * 17 = 217.6 \text{ g}$$

$$\Rightarrow \text{alors } m(H_2O) = 910 - m(NH_3) = 692.4 \text{ g}$$

Donc

$$w(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{910} \quad \text{et} \quad w(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{910}$$

$$w(NH_3) = \frac{217.6}{910} = 0.24 \quad \text{et} \quad w(H_2O) = \frac{692.4}{910} = 0.76$$

### 1.10.2 Fraction molaire (X)

La fraction molaire du soluté est le rapport du nombre de moles de soluté par le nombre de moles de la solution  $n_{sol}$  avec ( $n_{sol} = n_{(solvant)} + n_{(soluté)}$ )

$$x(X) = \frac{n(X)}{n_{sol}} \quad (I.13)$$

#### *Exemple:*

Calculer la fraction molaire de la glycine dans une solution aqueuse de molalité 14mol/kg D'après l'expression de la molalité on peut dire qu'un kilogramme d'eau contient 14mol de glycine

On calcule d'abord la quantité de matière d'eau contenue dans un kilogramme

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = 1000/18 = 55.55 \text{ mol}$$

$$x(H_2O) = \frac{n(H_2O)}{n(H_2O) + n(\text{glycine})}$$

$$x(H_2O) = \frac{55.55}{55.55 + 14} = 0.8$$

$$x(\text{glycérine}) = \frac{n(\text{glycérine})}{n(H_2O) + n(\text{glycérine})}$$

$$x(\text{glycérine}) = \frac{14}{69.55} = 0.2$$

La fraction molaire de la glycine est

$x(\text{glycine}) = 0.2$
---------------------------

## Exercices du Chapitre I

### Exercice I.1

Calculer la concentration molaire et pondérale des solutions suivantes:

- a- 7 g de chlorure de sodium NaCl
- b- 85 mg d'hydroxyde de sodium NaOH dans 150 cm<sup>3</sup> de solution
- c- une solution d'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3,00N.
- d- 5g d'urée dans 100 g d'eau (négliger la variation de volume)

### Exercice I.2

Le magnésium est un élément important dans la fabrication de l'énergie dans les cellules. La pratique du sport peut augmenter le besoin en magnésium. Donc, il est très important d'avoir un apport conséquent en magnésium chez les sportifs: 300 à 400 mg par jour. On trouve cet élément chimique surtout dans les légumineuses et dans certaines eaux minérales.

Produit	Teneur en magnésium (en mg)
Deux tranches de pain complet (40 g)	32
Une portion de lentilles (200 g)	64
Une assiette d'épinard (200 g)	92
Une poignée d'amandes (30 – 40 g)	90
Eau minérale Hépar (1 L)	110
Eau minérale Contrex	90

a- Pour un apport journalier de 380 mg de magnésium, quel est le volume minimal d'eau Hépar que doit boire un sportif ?

b- Le magnésium, sous forme de complément alimentaire, peut être particulièrement intéressant puisqu'une gélule contient 300 mg de magnésium. Il est conseillé de prendre une gélule par jour dans un verre d'eau le matin, en cure de 3 à 4 semaines. Si on dissout une gélule dans un verre d'eau de 100 ml, quelle est alors la concentration massique en magnésium? En déduire la concentration molaire.

### Exercice I.3

L'armoise plante végétale contient 1% de principe actif (de masse molaire égale à 100g/mol) dans une huile essentielle. Sachant que l'extraction à partir de la plante donne 2% d'huile essentielle, cette huile remède contient 10<sup>-2</sup> mol/L de principe actif. 1-Quelle quantité d'armoise végétale doit-on prendre pour préparer 100 cm<sup>3</sup> de solution d'huile remède ?

#### **Exercice I.4**

1-Calculer la normalité d'une solution commerciale d'acide sulfurique de contenance d'1litre sachant que l'étiquette de la bouteille indique les informations suivantes : $d=1.83$ , pureté=90%  
masse molaire:98g/mol, 2-quels sont les volumes d'eau et d'acide à mélanger, si l'on veut obtenir 1litre de  $H_2SO_4$  à 1,69 mol/L.

#### **Exercice 1.5**

On neutralise 20 cm<sup>3</sup> d'une solution de soude 2.8 décimolaire par une solution contenant 3.75 g dans 250 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique de pureté 92%. 1-Quel volume de solution de  $H_2SO_4$  doit-on prélever pour préparer 1L de solution 1M.

#### **Exercice 1.6**

1-Calculer la concentration pondérale (masse de soluté par litre de solution), la molarité, la normalité et la fraction molaire  $X_{HCl}$  d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique à 38% en poids et de densité 1.19

#### **Exercice I.7**

1-Expliquer comment préparer 750 g d'une solution à 2.5% de saccharose en masse.  
2- Le sirop de sucre est une solution aqueuse concentrée de  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , quel pourcentage en masse de saccharose obtient-on dans une solution si on mélange 225 g d'une solution aqueuse à 6,25% en masse de saccharose avec 135 g d'une solution aqueuse à 8,2% en masse de saccharose.

#### **Exercice I.8**

1- Une solution équi-massique de glycérol  $C_3H_8O_3$  dans l'eau possède une densité de 1.10. Déterminer la molarité, la molalité, ainsi que la fraction molaire du glycérol.  
2-soit une solution de  $H_3PO_4$  de molarité 7.35 M, sachant que la fraction molaire de l'eau est égale à 0.89. Calculer la normalité, la molalité et la densité de cette solution

#### **Exercice I.9**

Un pharmacien veut préparer 500 mg d'acide alcoolique à 70% en volume d'alcool. Pour cela, il dispose de deux solutions : une solution éthylique à 96% en masse de densité égale à 0.81 et l'autre contenant 0.5 mole d'iode par litre

- 1- Quel volume faut-il prélever de ces deux solutions ?
- 2- Donner la molarité en iode de la solution préparée.

#### **Exercice I.10**

L'étiquette d'une boisson alcoolisée de contenance 750 ml indique un degré d'alcool égal à 14% vol (14°). Données: densité de l'alcool  $d = 0.79$  et masse volumique de l'eau  $\rho_{eau} = 1,0$  g/mL

1-calculer la concentration molaire en éthanol dans une bouteille

Au cours d'un repas un homme de 65 kg boit trois verres de boisson alcoolisée 14°, ce qui correspond à environ 450 mL de cette boisson. Une demi-heure après le repas, 13% de la masse d'alcool ingéré est passée dans le sang

2-Calculer la masse d'éthanol dans le sang au bout d'une demi-heure.

3-L'alcoolémie maximale autorisée est 0.5 g d'éthanol par litre de sang. Le volume sanguin de cet homme est environ 6,0 l. Cette personne est-elle en infraction si elle conduit son véhicule ?

## **Qcm du Chapitre I**

### **Qcm I.1**

La fraction molaire de chaque composant d'une solution contenant 61 g de glycérol ( $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$ ) et de 39 g d'eau est : On donne: H=1 g/mol, C=12 g/mol, O=16 g/mol

- A-  $X_{\text{eau}}=0.39$                        $X_{\text{glycérol}}=0.61$
- B-  $X_{\text{eau}}=0.61$                        $X_{\text{glycérol}}=0.39$
- C-  $X_{\text{eau}}=0.77$                        $X_{\text{glycérol}}=0.23$
- D-  $X_{\text{eau}}=0.23$                        $X_{\text{glycérol}}=0.77$
- E- Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm I.2**

On dispose, en laboratoire, de deux solutions aqueuses mères A et B. La solution A contient 22,76 % en masse de  $\text{NH}_3$ , et on donne sa densité  $d = 0,914$ . La solution B contient 32,10 % en masse de NaOH, et on donne sa densité  $d=1.35$

- A- La concentration de la solution A est 10,5 mol/L ?
- B- La concentration de la solution B est 10,8 mol/L?
- C- La solution A contient 416 g de  $\text{NH}_3$  ?
- D- La solution B contient 230 g de NaOH ?
- E- Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm I.3**

Lequel des mélanges suivants est à 3% de pureté

- A- 2 g de NaCl et 60 g de  $\text{H}_2\text{O}$
- B- 1.5 g de NaCl et 48.5 g de  $\text{H}_2\text{O}$
- C- 1 g de NaCl et 300 g de  $\text{H}_2\text{O}$
- D- 3 g de NaCl et 100 g de  $\text{H}_2\text{O}$
- E- Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm I.4**

Parmi les 3 solutions ci-dessous d'hydroxyde de sodium (NaOH) laquelle possède une normalité égale à 2N:

- A- 0,4 g de soluté par 10 mL de solution.
- B- 0,8 kg de soluté par 10 L de solution.
- C- 3 moles de soluté par 1 dm<sup>3</sup> de solution.
- D- 0.8 kg de soluté par 1L de solution
- E- Aucune réponse n'est correcte

On donne: Na: 23 g/mol; O: 16 g/mol; H: 1 g/mol.

### **Qcm I.5**

Du sérum physiologique concentré de concentration molaire  $1.54 \cdot 10^{-1}$  mol/L est obtenu en dissolvant du chlorure de sodium dans de l'eau distillée. Pour être injecté, le sérum physiologique concentré doit être dilué 20 fois. Une infirmière veut préparer 500 mL de sérum injectable. Le volume du prélèvement du sérum concentré est:

- A- 10mL
- B- 25mL
- C- 100mL
- D- 250mL
- E- Aucune réponse n'est correcte

## Corrigé des exercices du chapitre I

### Exercice I.1

a- $C_p=7$  g/L de NaCl

$M(\text{NaCl})=58.5$  g/mole

$$C_m = \frac{n}{V} \quad \text{avec } n = \frac{m}{M} \Rightarrow C_m = \frac{m}{M \cdot V} \Rightarrow C_m = \frac{C_p}{M}$$

$$C_m = \frac{7}{58.5} \Rightarrow \boxed{C_m = 0.12 \text{ mol/L}}$$

b-85 mg de NaOH dans 150 cm<sup>3</sup> de solution

$$n = \frac{m}{M} = \frac{85 \cdot 10^{-3}}{40} = 2.125 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \Rightarrow C = \frac{n}{V} = \frac{2.125 \cdot 10^{-3}}{150 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow C_m = 0.014 \text{ mol/L}$$

$$C_p = 0.014 \cdot 40 \Rightarrow \boxed{C_p = 0.56 \text{ g/L}}$$

c-Acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3.00N



$$C_m = \frac{N}{P} = \frac{3}{3} \Rightarrow \boxed{C_m = 1 \text{ mol/L}}$$

$$C_p = 1 \cdot M \Rightarrow \boxed{C_p = 96 \text{ g/L}}$$

d-5 g d'urée dans 100 g d'eau

$M=60$  g/mol

$$n = \frac{m}{M} = \frac{5}{60} = 0.083 \text{ mol} \Rightarrow C_m = \frac{n}{V} = \frac{0.083}{100 \cdot 10^{-3}} = 0.83 \text{ mol/L}$$

$$C_p = C_m \cdot M = 0.83 \cdot 60 \Rightarrow \boxed{C_p = 49.8 \text{ g}}$$

### Exercice I.2

a-le volume minimal d'eau Hépar que doit boire un sportif

1000 mL  $\longrightarrow$  110 mg

V<sub>min</sub>  $\longrightarrow$  380 mg

$$\boxed{V_{\min} = 3454,5 \text{ mL}}$$

b-Concentration massique

$$C_p = m/V = 300/100 \Rightarrow \boxed{C_p = 3 \text{ g/L}}$$

Concentration molaire

$$C_m = C_p/M = 3/24,305$$

$$\boxed{C_m = 0,123 \text{ mol/L}}$$

### Exercice 1.3

1-La masse de principe actif

$$1 \text{ mole} \longrightarrow 100 \text{ g} \quad \Rightarrow m=1 \text{ g}$$

$$10^{-2} \longrightarrow x$$

$$1 \text{ g} \longrightarrow 1000 \text{ cm}^3$$

$$Xx \longrightarrow 100 \text{ cm}^3$$

$$m=0.1 \text{ g du principe actif}$$

La masse d'huile essentielle

$$100 \text{ g d'huile} \longrightarrow 1 \text{ g principe actif} \quad \Rightarrow m=10 \text{ g d'huile essentielle}$$

$$m \longrightarrow 0.1$$

La masse de l'armoise

$$100 \text{ g d'armoise} \longrightarrow 2 \text{ g d'huile}$$

$$m \longrightarrow 10 \text{ g}$$

$$m_{\text{armoise}}=5000 \text{ g}=5 \text{ kg}$$

### Exercice 1.4

A /

$$1. d=\rho_{\text{solution}}/\rho_{\text{eau}} \quad \rho_{\text{eau}}=1 \text{ g/cm}^3 \quad \Rightarrow \quad \rho_{\text{solution}}=1,83 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{solution}}=m_s/V_s=1,83*1000=1830 \text{ g}$$

$$100 \text{ g de solution} \longrightarrow 96 \text{ g de H}_2\text{SO}_4 \text{ pur}$$

$$1830 \text{ g solution} \longrightarrow m_{\text{pur}} \text{ H}_2\text{SO}_4$$

$$C_m=n/V=1756,8/98/1=17,92 \text{ mol/L} \quad N=2C_m=35,84 \text{ N}$$

$$\text{Ou } N=35,84 \text{ eqg/L}$$

2. On veut obtenir 1L de solution à concentration 1,79 mol/L

Principe de dilution

$$C_i V_i = C_f V_f$$

$$V_i=1,79*1/17,92=0,1 \text{ L}=100 \text{ mL}$$

Il faut donc prendre 100 mL d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 900 mL d'eau car 1,79 = C/10

B/. Lors de la dilution, on a conservation du nombre de mole d'ions  $H_3O^+$ :  $n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f$

(indice i: avant la dilution ; indice f : après dilution)

Dans les trois cas 1) ; 2) et 3) ; on constate que  $n_f$  conserve la même valeur, on en déduit donc  $V_i$

$$1,75 V_i = 0,75 \times 0,50 = 0,50 \times 0,75 = 0,375 \times 1 \text{ d'où } V_i = 0,214 \text{ L}$$

Le volume d'eau à ajouter est donc dans chaque cas égal à

$$a) V_e = V_f - V_i = 0,286 \text{ L}$$

$$b) V_e = V_f - V_i = 0,536 \text{ L}$$

$$c) V_e = V_f - V_i = 0,786 \text{ L}$$

### Exercice I.5

1-Solution décimolaire  $\Rightarrow C_B = 0.28 \text{ M} = 0.28 \text{ N}$

$$3.75 \text{ g} \longrightarrow 250 \text{ cm}^3 \quad m = 15 \text{ g}$$

$$m \longrightarrow 1000 \text{ cm}^3$$

$$100 \text{ g impur} \longrightarrow 92 \text{ g } H_2SO_4 \quad m = 13,8 \text{ g}$$

$$15 \longrightarrow x$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{13.8}{98} = 0.14 \Rightarrow C_m = \frac{n}{V} = \frac{0.14}{1} = 0.14 \text{ mol/l} \Rightarrow N = p \cdot C_m = 0.14 \cdot 2 \Rightarrow \text{Normalité} = 0.28 \text{ N}$$

$$N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b$$

$$N_a = N_b \Rightarrow V_a = V_b$$

### Exercice I.6

1-Concentration pondérale

Soit  $V = 1 \text{ L}$  de la solution. Calculons la masse de solution qu'il peut contenir

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}} \text{ or } \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow \rho_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}} \quad V_{\text{sol}} = 1 \text{ L} \Rightarrow m_{\text{sol}} = 1.19 \text{ kg}$$

$$m_{\text{sol}} = 1190 \text{ g}$$

$$100 \text{ g solution} \longrightarrow 38 \text{ g pur}$$

$$1190 \text{ g} \longrightarrow x$$

$$\text{D'où } x = 452.5$$

$$\text{D'où } C_p = 452.5 \text{ g/L}$$

$$C_m = 452.5 / 36.5 \Rightarrow C_m = 12.39 \text{ M} \quad HCl \longrightarrow H^+ + Cl^- \quad (p=1)$$

$$N = 12.39 \text{ N}$$

2-Fraction molaire

$$m_{\text{sol}} = m_{\text{soluté}} + m_{\text{solvant}}$$

$$m_{\text{solvant}} = 1190 - 452.5 = 737.5 \text{ g}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}=737.5/18=40.99 \quad n_{\text{soluté}}=452.5/3.5=12.39$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}=n_{\text{H}_2\text{O}}/(n_{\text{soluté}}+n_{\text{H}_2\text{O}})=40.99/53.38=0.77$$

$$X_{\text{soluté}}=n_{\text{soluté}}/(n_{\text{soluté}}+n_{\text{H}_2\text{O}})=12.39/53.38=0.23$$

$$3- V=2 \text{ L} \quad N=0.5 \text{ N}$$

Si  $V_a$  volume d'acide à prélever,  $N_a$  la normalité de la solution concentrée

$$N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b \Rightarrow V_a = N_b \cdot V_b / N_a = 2.0.5 / 12.39 = 0.08 \text{ L}$$

$$V_a = 0.08 \text{ L}$$

### **Exercice I.7**

1-2.5% en masse de saccharose

$$2.5 * 750 / 100 = 18.75 \text{ g de saccharose}$$

$$\text{Masse d'eau } 750 - 18.75 = 731.25 \text{ g}$$

Il faut peser 18.75g de saccharose et dissoudre dans 731.25g de  $\text{H}_2\text{O}$

$$2\text{-solution 1} \longrightarrow 6.25\% \text{ en saccharose d'où } m_1 = (6.25.225) / 100 \Rightarrow m_1 = 14.0625 \text{ g}$$

$$\text{Solution 2} \longrightarrow 8.2\% \text{ en saccharose d'où } m_2 = ?$$

$$m_2 = (8.2 * 13.5) / 100 = 11.07 \text{ g}$$

$$\text{La masse de saccharose finale est } m = m_1 + m_2 = 25.135 \text{ g}$$

D'où le pourcentage en masse

$$\% = (25.135 * 100) / (225 + 135) \Rightarrow \% = 6.98$$

### **Exercice I.8**

1-Equi massique veut dire que les masses sont égales (entre le glycérol et l'eau). Donc on a une solution de glycérol dans l'eau dont 500g sont en glycérol et 500g d'eau par kilogramme de solution

$$d = \rho_{\text{solution}} / \rho_{\text{eau}} \Rightarrow \rho_{\text{solution}} = 1,1 \text{ kg/L} = m/V \quad m = 1,1 \text{ kg dont } 50\% \text{ de glycérol}$$

$$n = m / M_{\text{glycérol}} = 550 / 92 = 5,97 \text{ moles}$$

$$\text{La molarité est } C_m = 5,97 \text{ mol/L}$$

La molalité = nombre de moles du soluté / masse solvant en kg

$$\text{Molalité} = 5,97 / 0,55 = 10,85 \text{ mol/kg}$$

2-Les fractions molaires

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 550 / 18 = 30,55 \text{ mol } n_{\text{glycérol}} = 5,97$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} / (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{glycérol}}) = 30,55 / (30,55 + 5,97) = 0,836$$

$$X_{\text{glycérol}} = 5,97 / (30,55 + 5,97) = 0,163$$

### **Exercice I.9**

$$1 - d = \rho_{\text{solution}} / \rho_{\text{eau}} \Rightarrow \rho_{\text{solution}} = m_s / v \Rightarrow m_s = \rho \cdot v = 1 \cdot 100 = 100 \text{ g pour}$$

$$200 \text{ flacons} \Rightarrow m = 2 \cdot 10^4$$

$$100 \text{ g} \longrightarrow 2 \text{ g d'iodé}$$

$$2 \cdot 10^4 \longrightarrow x$$

$$\Rightarrow m_{\text{iodé}} = 400 \text{ g}$$

$$n = m / M \Rightarrow \text{masse molaire } I_2 = 127,5 \cdot 2 = 255 \text{ g}$$

$$n = 400 / 255 = 1,5 \text{ mole}$$

$$d = \rho_{\text{solution}} / \rho_{\text{eau}} \Rightarrow \rho_{\text{solution}} = m_{\text{alcool}} / V_{\text{alcool}} \Rightarrow m_{\text{alcool}} = 0,81 \cdot V_{\text{alcool}}$$

$$\text{or } V_{\text{alcool}} = 50 \text{ cm}^3 \Rightarrow \text{pour } 200 \text{ flacons } 50 \cdot 200 = 10000 \text{ cm}^3$$

$$m_{\text{alcool}} = 0,81 \cdot 10000 = 8100 \text{ g}$$

$$100 \text{ g} \longrightarrow 90 \text{ g alcool}$$

$$x \longrightarrow 8100$$

$$m = 9000 \text{ g}$$

$$\rho_s = m_s / V_s \Rightarrow V_s = 9000 / 0,81 \Rightarrow V_s = 1111 \text{ cm}^3$$

### **Exercice I.10**

1- concentration molaire en éthanol dans la bouteille

$$d = \rho_{\text{alcool}} / \rho_{\text{eau}} \Rightarrow \rho_{\text{alcool}} = 0,79 \cdot 1 = 0,79 \text{ g/mL}$$

$$100 \text{ mL de la boisson} \longrightarrow 14 \text{ mL d'éthanol}$$

$$750 \text{ mL} \longrightarrow V_{\text{alcool}}$$

$$V_{\text{alcool}} = 14 \cdot 750 / 100 = 105 \text{ mL}$$

Quantité d'éthanol dans la bouteille

$$n = m / M = \rho \cdot V_{\text{alcool}} / M = 0,79 \cdot 105 / 46 = 1,8 \text{ mol}$$

$$C_m = n_{\text{soluté}} / V_{\text{solution}} = 1,8 / 750 \cdot 10^{-3} = 2,4 \text{ mol/L}$$

2- La masse d'éthanol dans le sang au bout d'une demi-heure

Il faut d'abord calculer la masse d'éthanol ingéré par cet homme

$$M(\text{ol}) = n(\text{ol}) \cdot M = C \cdot V \cdot M = 2,4 \cdot 456 \cdot 10^{-3} \cdot 46 = 50 \text{ g}$$

La masse d'éthanol ingérée dans le sang

$$m_{\text{sang}} = 13 \cdot 50 / 100 = 6,5 \text{ g}$$

3- le titre massique de l'éthanol dans le sang

$$T(\text{ol}) = m(\text{ol}) \text{ sang} / V_s = 6,5/6 = 1,1 \text{ g/L}$$

La personne est en infraction car le taux d'alcoolémie est supérieur à 0,5 g/L

## Corrigé des Qcm du chapitre I

### Qcm I.1

(Réponse C)

$$n_{\text{glycérol}} = 61/92 = 0.66 \text{ mole}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 39/18 = 2.16 \text{ mole}$$

$$X_{\text{glycérol}} = n_{\text{glycérol}} / (n_{\text{glycérol}} + n_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} / (n_{\text{glycérol}} + n_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$X_{\text{eau}} = 0.77 \quad X_{\text{glycérol}} = 0.23$$

### Qcm I.2

(Réponse B)

$$d = \rho_{\text{solution}} / \rho_{\text{eau}} \quad \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow \rho_{\text{solution A}} = 0,914 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{\text{solution B}} = 1.351 \text{ g/cm}^3$$

On suppose on a 1 litre  $m_s = 914 \text{ g}$

$$100 \text{ g solution A} \longrightarrow 22.76 \text{ g}$$

$$914 \text{ g solution} \longrightarrow m_{\text{NH}_3}$$

$$m_{\text{NH}_3} = 208.02 \text{ g}$$

$$C_A = 12.23 \text{ mol/L}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 433.35 \text{ g}$$

$$C_B = 10.8 \text{ mol/L}$$

### Qcm I.3

(Réponse D)

$$1.5 \text{ g de NaCl } 48.5 \text{ g H}_2\text{O}$$

### Qcm I.4

(Réponse B)

$$n = m/M = 0,8.1000/40 = 20 \text{ mol}$$

$$C_m = n/V = 20/10 = 2 \text{ M}$$

$N = C = 2 \text{ N}$  car (p le nombre d'équivalent gramme égal à 1)

### Qcm I.5

(Réponse B)

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad C_2 = C_1/20 \Rightarrow V_1 = V_2/20 = 500/20 = 25 \text{ mL}$$

## Chapitre II: Structure de l'atome Constituants de la matière

### Rappel de cours

La compréhension des phénomènes biologiques et médicaux repose sur des bases chimiques solides. À la base de toute matière se trouve l'atome, constitué de trois particules fondamentales les protons (charge positive), les neutrons (sans charge), et les électrons (charge négative). Ces particules déterminent les propriétés des éléments et les réactions entre les molécules. Maîtriser la structure de l'atome est essentiel pour aborder la biochimie, la pharmacologie et la physiologie cellulaire.

### 1 L'électron, particule fondamentale

#### 1.1 Découverte de l'électron et quantification de la charge électrique

En 1897, J. J. Thomson découvre l'électron, une particule de charge négative. Il propose alors un modèle de l'atome appelé modèle « du pudding aux raisins », où l'atome est représenté comme une sphère de matière chargée positivement, dans laquelle sont incrustés des électrons (charges négatives), répartis de manière uniforme. Dans les solides, comme l'or, ces sphères atomiques seraient empilées pour occuper le moins de volume possible.

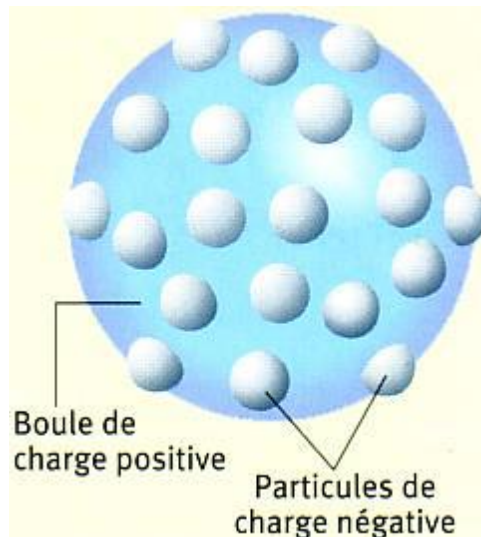


Figure II.1: Le modèle de l'atome de Thomson.

#### 1.2 Expérience de Millikan

Quelques années plus tard, Robert Millikan réalise une expérience décisive pour la compréhension de la charge électrique.

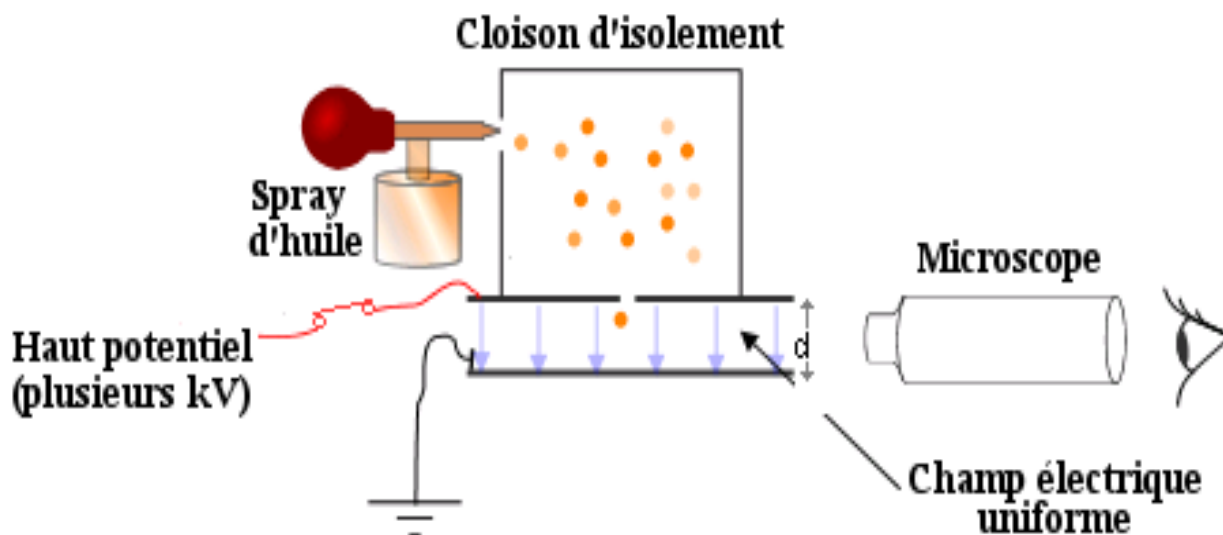


Figure II.2: Dispositif expérimental de l'expérience de Millikan



En observant la chute de minuscules gouttelettes d'huile ionisées par des rayons X, il mesure leur vitesse de déplacement sous l'effet d'un champ électrique. Il en déduit que la charge de ces gouttelettes est toujours un multiple entier d'une valeur élémentaire. Il établit ainsi que la charge électrique est quantifiée, et identifie cette charge élémentaire comme  $e = 1,602 \times 10^{-19}$  C. Cette expérience constitue la première preuve expérimentale de la quantification de la charge électrique, qui ne peut exister que sous forme de multiples entiers (positifs ou négatifs) de cette valeur fondamentale. A partir de la force du champ électrique nécessaire pour annuler la force de gravité (poids) sur les gouttelettes, Millikan a pu déterminer les valeurs des charges des particules. Comme chaque gouttelette d'huile contient plusieurs électrons supplémentaires, il prit pour charge de l'électron la plus petite différence de charge entre deux gouttelettes. La valeur moderne est  $-e$ , avec  $e = 1,602 \times 10^{-19}$  C, signifie coulomb, l'unité SI de charge électrique. On considère que  $-e$  est une « unité » de charge négative, et que  $e$  appelé charge fondamentale, est une « unité » de charge positive. On a calculé la masse de l'électron en combinant cette valeur avec le rapport  $e/m_e = 1,76 \times 10^{11}$  C/kg, calculé par Thomson et on a trouvé  $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$  kg

### 1.3 Expérience de Rutherford

En 1908, Rutherford voulut vérifier le modèle «plum-pudding» de Thomson. Une mince feuille d'or est bombardée par des particules  $\alpha$  (chargés +). Sur la base du modèle de Thomson, la masse de chaque atome de la feuille d'or doit être répartie uniformément sur l'atome entier. Par conséquent, lorsque les particules  $\alpha$  frappent la feuille, on s'attend à ce qu'elles ralentissent et ne changent de direction que par de petits angles lorsqu'elles traversent la feuille. Cependant, en faisant l'expérience, Rutherford et ses assistants font ces observations :

- La plupart des particules  $\alpha$  traversent la feuille d'or sans déviation comme si elles n'avaient jamais rencontré les atomes d'or.
- Plusieurs particules  $\alpha$  sont légèrement déviées lors de la traversée de la feuille d'or.
- Certaines particules  $\alpha$  (1/20 000) rebondissent carrément vers la source comme si elles avaient frappé un mur.

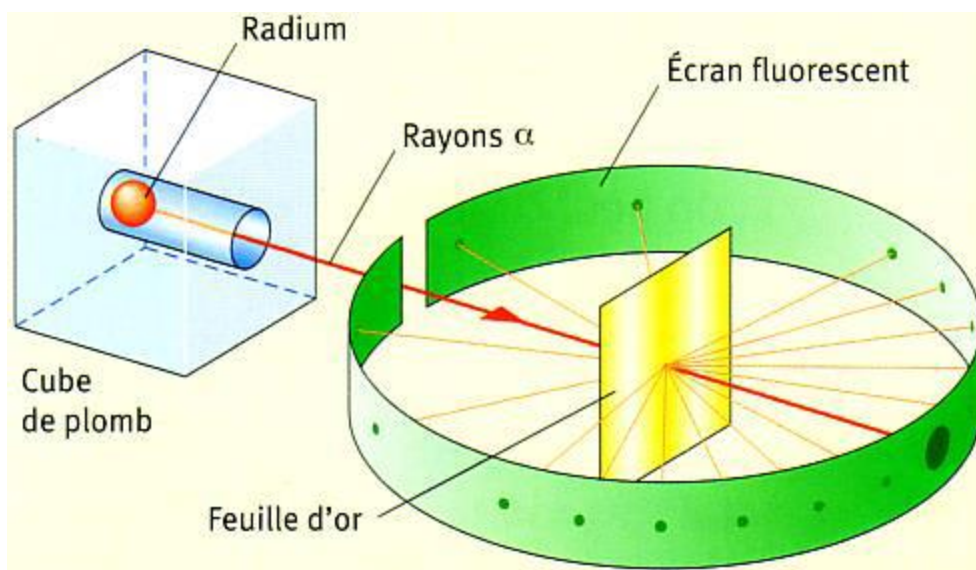


Figure II.3. Le schéma de l'expérience de Rutherford

Rutherford constate alors que la grande majorité d'entre elles traversent la feuille d'or sans être déviées, la tache lumineuse principale observée sur l'écran garde en effet la même intensité avec ou sans feuille d'or. Quelques impacts excentrés montrent que seules quelques-unes sont déviées. D'autres (1 sur  $2 \cdot 10^4$  à  $3 \cdot 10^4$ ) semblent renvoyées vers l'arrière. En 1911, après une longue réflexion, Rutherford propose un nouveau modèle, dans lequel l'atome est constitué d'un noyau chargé positivement, autour duquel des électrons, chargés négativement, sont en mouvement et restent à l'intérieur d'une sphère. Le noyau est  $10^4$  à  $10^5$  fois plus petit que l'atome et concentre l'essentiel de sa masse. L'atome est donc essentiellement constitué de vide.

## Conclusions de l'expérience

1-Puisque la plupart des particules  $\alpha$  ont traversé la feuille sans être déviées, la majeure partie de l'espace dans l'atome est vide.

2-La déviation de quelques particules  $\alpha$  chargées positivement doit être due à l'énorme force de répulsion. Cela suggère que la charge positive n'est pas uniformément répartie dans tout l'atome comme l'avait proposé Thomson. La charge positive doit être concentrée dans un très petit volume pour dévier les particules  $\alpha$  chargées positivement.

3-Les calculs de Rutherford montrent que le volume du noyau est très petit par rapport au volume total de l'atome et que le rayon d'un atome est d'environ  $10^{-10}$  m, tandis que celui du noyau est de  $10^{-15}$  m.

## 1.4 Structure de l'atome

D'après Rutherford, tous les atomes sont composés d'un noyau central chargé positivement. Le noyau contient deux types de particules ingrédients: protons chargés (+) neutrons (neutres). Autour de ce noyau gravitent des électrons chargés négativement et répartis en différentes couches suivant leur niveau d'énergie. Les électrons sont de charges négatives, pour compenser la charge positive des protons et ainsi rendre l'atome électriquement neutre. On trouve ainsi dans un atome le même nombre de protons et d'électrons. Un élément est caractérisé par le nombre de protons dans le noyau c'est le numéro atomique  $Z$  et le nombre de nucléons (protons + neutrons) définit le nombre massique  $A$ .

**Le noyau** Le noyau renferme deux types de particules massives

**Le proton** qui a une charge de  $+1,60.10^{-19}$  C ce qui correspond à la charge élémentaire pour une masse de  $1,673.10^{-27}$  kg.

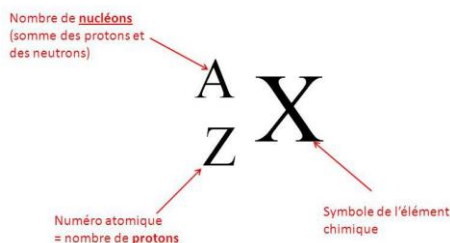
**Le neutron** qui a, quant à lui, une charge nulle pour une masse de  $1,675.10^{-27}$ kg. On remarque donc que protons et neutrons ont une masse proche mais une charge totalement différente. Le noyau a donc une charge positive. Les neutrons et les protons constituent les nucléons qui sont maintenus ensemble par interaction forte.

**Le nuage électronique** Il correspond à l'ensemble des électrons. Un électron a une charge de  $-1,60.10^{-19}$  C et une masse de  $9.11.10^{-31}$  kg. Il est donc 1800 fois moins lourd que le proton. Sa charge est négative et juste opposée à celle du proton. Un atome comporte autant d'électrons que de protons (sa charge globale est donc nulle) et l'univers renferme exactement le même nombre de protons que d'électrons. Les électrons occupent tout l'espace de la matière. Le noyau contient l'essentiel de la masse de l'atome.

## 2 Identification des éléments

### 2.1 Les nucléides

A chaque élément chimique, on a associé un symbole. Il s'écrit toujours avec une majuscule, éventuellement suivie d'une minuscule.



$Z$  est appelé numéro atomique ou nombre de charge, il désigne le nombre de protons (c'est aussi le nombre d'électrons pour un atome neutre). Pour un élément quelconque, la charge du noyau (protons) est  $+Ze$ . De même la charge des électrons sera  $-Ze$ .  $A$  est appelé nombre de masse, il désigne le nombre de nucléons (protons + neutrons). Si  $N$  représente le nombre de neutrons, on aura la relation :  $A = Z + N$

### 2.2 Isotopes

Ce sont des atomes de même numéro atomique  $Z$  et de nombre de masse  $A$  différent. Un élément peut avoir un ou plusieurs isotopes. Il n'est pas possible de les séparer par des réactions chimiques, par contre cela peut être réalisé en utilisant des techniques physiques notamment la spectroscopie de masse.

*Exemple* :  $^{24}_{12}\text{Mg}$  ;  $^{25}_{12}\text{Mg}$

### 2.3 Masse atomique

La masse atomique est égale à la somme des masses des constituants de l'atome :

$$m_{\text{at}} = Zm_e + Zm_p + Nm_n \text{ (kg)}$$

L'utilisation de cette unité n'est pas commode, des unités chimiques plus faciles à manipuler ont donc été choisies; le terme de référence étant le carbone, l'unité de masse atomique qu'on note u.m.a est le  $1/12$  ème de la masse d'un atome de carbone 12 ( $^{12}\text{C}$ ).

$$\text{u.m.a} = 1/12 \text{ mC}$$

### 2.4 Mole et masse molaire

A notre échelle, on raisonne sur une certaine quantité de matière appelée mole: La mole est la quantité de matière qui contient autant d'atomes qu'il y a dans 12g de carbone 12. Le nombre est appelé nombre d'Avogadro  $N := 6,022 \cdot 10^{23}$ . Par définition une mole d'atomes de carbone 12 pèse 12g. La masse d'un atome vaut 12 u.m.a, donc  $12 \text{ g} = N \cdot 12 \text{ u.m.a}$  ou encore  $1 \text{ u.m.a} = 1/N = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ , masse molaire, la masse d'une mole d'atomes d'un élément est appelée la masse molaire de l'atome.

## 2.5 Masse atomique relative

Dans le cas général, un élément possède un ou plusieurs isotopes ; donc la masse atomique sera la somme des proportions relatives à chaque isotope.

$$m = \sum(x_i \cdot m_i) \text{ u.m.a, De même la masse molaire sera: } M = \sum(x_i \cdot M_i) \text{ (g/mole)}$$

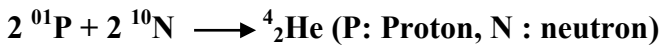
## 3 Défaut de masse, Energie de liaison, Energie de liaison par nucléon

### 3.1 Défaut de masse

Le défaut de masse est défini comme étant la différence entre la masse des nucléons et la masse du noyau. Il est noté  $\Delta m$ .

**Exemple :**

Soit la réaction (la formation d'un noyau d'hélium par l'association de 2 protons et 2 neutrons) suivante :



La masse expérimentale (mesurée) d'hélium:  $m_{\text{He}(\text{exp})} = 4,002 \text{ u.m.a}$

Le calcul de la masse d'un noyau d'hélium (He) formé par l'association de 2 protons et 2 neutrons :

La masse du noyau formé = 2 x masse de proton + 2x masse de neutron

$$\text{La masse du noyau formé} = 2 \times 1,007278 + 2 \times 1,008665$$

La masse du noyau formé (masse théorique) = 4,0318864 u.m.a =  $m_{\text{He}(\text{théo})}$

$$\Delta m = m_{\text{He}(\text{théo})} - m_{\text{He}(\text{exp})} = 4,0318 - 4,0015 = 0,0303 \text{ u.m.a}$$

La masse calculée à partir des nucléons du noyau > masse expérimentale du noyau

La réaction nucléaire s'accompagne d'une perte de masse

$\Delta m$  appelée défaut de masse qui se transforme en énergie.

$$\Delta m = m(\text{Théo}) - m(\text{exp}) = [Z \cdot m_p + (A-Z) m_N] - m_{\text{noyau}}$$

### 3.2 Energie de liaison

C'est l'énergie libérée lors de la formation d'un noyau à partir de protons et de neutrons.

**Protons + neutrons  $\longrightarrow$  noyau + énergie**

Energie de liaison =  $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$  (relation d'Einstein)

$$\Delta m = m(\text{Théo}) - m(\text{exp}) = [Z \cdot m_p + (A-Z) m_N] - m_{\text{noyau}}$$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta([Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_N] - m_{\text{noyau}}) \cdot c^2$$

$c$  = vitesse de la lumière =  $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

L'énergie d'une réaction nucléaire est exprimée par le joule (J) ou l'électron volt (eV).

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}, 1 \text{ MeV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J}, 1 \text{ GeV} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ J}$$

**Exemple:** Si  $\Delta m = 1 \text{ u.m.a}$ , calculer l'énergie de liaison en MeV

$$1 \text{ uma} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot (3 \cdot 10^8)^2$$

$$= 14,94 \cdot 10^{-11} \text{ J}$$

$$1 \text{ ev} \longrightarrow 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$? \longrightarrow 14,94 \cdot 10^{-11} \quad \Delta E = 931 \cdot 10^6 \text{ ev} = 931 \text{ Mev}$$

Donc :  $1 \text{ uma} = 931 \text{ Mev}$

### 3.3 L'énergie de liaison par nucléon : $E_N$

Cette énergie est définie comme étant le rapport d'énergie de liaison par le nombre de nucléons A (nombre massique).

$$E_N = \frac{\Delta E}{A} \quad E_N = \frac{\Delta E}{A}$$

$\Delta E$  : énergie de liaison en Mev

A : nombre massique,  $\Delta E$  : énergie de liaison en Mev

L'unité de  $E_N$  : Mev / nucléon

**Exemple** : calculer l'énergie de liaison par nucléon du noyau  ${}^4_2\text{He}$

$$\Delta m_{\text{He}} = 0,030 \text{ uma}$$

$$1 \text{ uma} \longrightarrow 931 \text{ Mev}$$

$$0,03 \text{ uma} \longrightarrow \Delta E$$

$$\Delta E = 27,99 \text{ Mev}$$

$$E_N = \Delta E / A = 27,99 / 4 = 7,0 \text{ Mev / nucléon}$$

**Remarque** : Plus le rapport ( $\Delta E / A$ ) est grand, plus le noyau est stable

## Exercices du Chapitre II

### Exercice II.1

Quel est le nombre d'atomes contenus dans un échantillon d'Argent pesant 3,711 g. (On donne  $M(\text{Ag}) = 107,87 \text{ g}$  ;  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ ).

### Exercice II.2

Le noyau d'une entité a une masse  $m = 5,51 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$  et porte la charge électrique  $q = 2,56 \cdot 10^{-18} \text{ C}$ .  
Le nuage électronique comporte 18 électrons.

1. Déterminer le numéro atomique  $Z$  et le nombre de nucléons  $A$  du noyau.
2. S'agit-il d'un atome ou d'un ion ?

Données:- La charge élémentaire  $e = +1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ , la masse du proton est  $m_p = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .

3-Déterminez le nombre de protons, de neutrons et d'électrons de l'ion  $\text{NO}_3^-$ .

4-Soit un ion formé par un (01) atome de phosphore (P) et quatre atomes d'oxygène (O). Le nombre total de protons est égal à 47, le nombre total de neutrons est égal à 48 et le nombre total d'électrons est égal à 50. Donnez la formule chimique de cet ion.

Données:  ${}^1_1\text{H}$   ${}^{16}_8\text{O}$   ${}^{31}_{15}\text{P}$   ${}^{14}_7\text{N}$

### Exercice II.3

Le lanthane (La) existe sous deux formes isotopiques de masses atomiques respectives 138,906 uma et 137,907 uma. Le pourcentage de l'isotope le plus abondant est de 99,91%.

- 1 - Quelle est l'abondance du deuxième isotope
- 2 - Calculer la masse atomique moyenne du lanthane.

### Exercice II.4

1-Quels sont les isotopes dans la liste suivante :  ${}^{12}_6\text{C}$ ,  ${}^{14}_6\text{C}$ ,  ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^{17}_8\text{O}$ ,  ${}^{18}_8\text{O}$ ,  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ,  ${}^{67}_{31}\text{Ga}$ .

2-L'astate At existe sous 2 formes isotopiques  ${}^{210}_{85}\text{At}$   ${}^{212}_{85}\text{At}$  de masses atomiques respectives 209,64 et 211,66 uma.

3-Quels sont les nombres de protons et de neutrons dans les deux isotopes.

4-Sachant que la masse atomique de At naturel (ou la masse moyenne) est de 210,197 uma. - Déterminer l'abondance relative des deux isotopes

### Exercice II.5

Soit un ion dont la charge est  $q_{\text{ion}} = +4,8 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . Son noyau contient 28 neutron et a une charge  $q_{\text{noyau}} = +3,84 \cdot 10^{-18} \text{ C}$ .

- 1-Quel est le numéro atomique du noyau ?

- 1- Quel est son nombre de nucléons ?
- 2- Combien d'électron comporte le nuage électronique ?  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .

### **Exercice II.6**

Soit un atome dont le noyau contient 16 neutrons et possède une charge totale :

$$q = + 2,56 \times 10^{-18} \text{ C}.$$

- 1-Quel est le numéro atomique du noyau ?
- 2-Quel est son nombre de nucléons **A** ?
- 3-Combien d'électrons comporte le cortège électronique ?  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

### **Exercice II.7**

La valeur expérimentale de la masse atomique du krypton 86 est 85,911. Cette masse, exprimée en unité de masse atomique (u.m.a) donne la masse d'un atome.

1. Sachant qu'une u.m.a (reliée à l'inverse de la constante d'Avogadro) vaut  $1,660 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ , en déduire la masse d'un atome de Krypton 86 ?
2. Calculer la masse d'un atome de Krypton 86 en faisant la somme de celles de ses constituants élémentaires: (neutron, proton et électron). Que constatez-vous ?

Données:  ${}^{86}_{36} \text{ Kr}$  ;  $m_e = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ ;  $m_p = 1,6724 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ;  $m_n = 1,6747 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

## **Qcm du chapitre II**

### **Qcm II.1**

Quel est le constituant principal d'un atome quelconque

- A-Les électrons
- B-Les protons
- C-Les neutrons
- D-Le vide
- E-Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm II.2**

Combien y a-t-il de protons, de neutrons et d'électrons dans  ${}^{226}_{88} \text{ Ra}^{2+}$

- A-88, 138, 88
- B-88, 138, 90
- C-138, 88, 86
- D-88, 138, 86
- E-Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm II.3**

Un radionucléide médical présente deux isotopes: Isotope 1: masse = 98,000 uma, abondance = 60 %, Isotope 2: masse = 99,000 u, abondance = 40. %. Quelle est la masse atomique moyenne (en uma) de ce radionucléide ?

- A- 98,0 uma
- B- 98,4 uma
- C- 98,6 uma
- D- 99,0 uma
- E- Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm II.4**

La quantité d'énergie est libérée (en MeV) par la formation d'un noyau de Hélium-4 à partir de 2 protons et 2 neutrons (Donnée : défaut de masse  $\approx 0,0303$  uma ; 1 uma = 931,5 MeV)

- A-28,2 MeV
- B-12,5 MeV
- C-0,0303 MeV
- D-93,15 MeV
- E- Aucune réponse n'est correcte.

### **Qcm II.5**

L'isotope du carbone-14 est utilisé en médecine légale et en radiodation. Le défaut de masse observé dans son noyau :

- A. Correspond à une perte d'énergie équivalente à  $\Delta E = mc^2$
- B. Augmente la masse apparente de l'atome
- C. Est causé par l'émission de protons
- D. Ne se produit que dans les isotopes instables
- E- Aucune réponse n'est correcte

## Corrigé des exercices du chapitre II

### Exercice II.1

Calculons le nombre de moles de l'échantillon d'argent

$$n = m/M = 3.711/107.87 = 0.0344 \text{ moles}$$

$$1 \text{ mole} \longrightarrow 6.023 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

$$0.0344 \longrightarrow X \text{ atomes}$$

Le nombre d'atomes présent dans l'échantillon est  $X = 2.072 \cdot 10^{22}$  atomes

### Exercice II.2

$$1\text{-le numéro atomique } Z \text{ qnoyau} = Z \cdot e \Rightarrow Z = \text{qnoyau} / e = 2.56 \cdot 10^{-18} / 1.6 \cdot 10^{-19}$$

$Z = 16$  l'élément est le soufre  ${}_{16}\text{S}$

$$2\text{-Le nombre de nucléons } A \text{ } m_{\text{noyau}} \cong m_p = A \cdot m_p \Rightarrow A = m_{\text{noyau}} / m_p = 5.51 \cdot 10^{-26} / 1.67 \cdot 10^{-27}$$

$$A = 33$$

2-atome ou ion l'atome est électriquement neutre le nombre de protons est égal au nombre électrons

L'atome du soufre comporte 16 électrons, le nuage électronique 18 l'entité chimique considéré est un ion l'atome a gagné 2 électrons  $\text{S}^{2-}$

3-L'ion  $\text{NO}_3^-$

N	7 protons	O <sup>-</sup>	8 protons	O	8 protons
	7 neutrons		8 neutrons		8 neutrons
	7 électrons		9 électrons		8 électrons

$\text{NO}_3^-$  31 protons  
31 neutrons  
32 électrons

4-Pour un atome neutre le nombre de protons est égal au nombre d'électrons

Pour un atome chargé(-)=le nombre d'électrons= $Z$ +nombre de charge(-)

Pour un atome chargé(+)=le nombre d'électrons= $Z$ -nombre de charge(+)

1P avec 47 Protons 40  
48 Neutrons  
50 Electrons

La formule de cet ion  $\text{PO}_4^{3-}$

### **Exercice II.3**

Le lanthane (La) existe sous deux formes isotopiques de masses atomiques respectives 138,906 uma et 137,907 uma. Le pourcentage de l'isotope le plus abondant est de 99,91%.

1- L'abondance du deuxième isotope

$$100 - 99.91 = 0.09\%$$

2- Calculer la masse atomique moyenne du lanthane.

$$M = X_1 \cdot M_1 + X_2 \cdot M_2 / 100 = 99.91 \cdot (138.906) + 0.09 \cdot (137.907) / 100 = 138.905 \text{ uma}$$

### **Exercice II.4**

1- Dans la liste suivante les isotopes sont:  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{14}_6\text{C}$ ,  $^{16}_8\text{O}$ ,  $^{17}_8\text{O}$ ,  $^{18}_8\text{O}$

2- L'astate At existe sous 2 formes isotopiques  $^{210}_{85}\text{At}$   $^{212}_{85}\text{At}$  de masses atomiques respectives 209,64 et 211,66 uma. Le nombre de protons, neutrons

isotope	proton	neutron
$^{210}_{85}\text{At}$	85	$210 - 85 = 125$
$^{212}_{85}\text{At}$	85	$212 - 85 = 127$

3 - Déterminer l'abondance relative des deux isotopes

$$M = X_1 \cdot 211.66 + X_2 \cdot 209.64$$

$$X_1 + X_2 = 100$$

$$\Rightarrow 210.97 = (X_1 \cdot 211.66 + (100 - X_1) \cdot 209.64) / 100$$

$$210.97 - 209.64 = 2.1166X_1 - 2.0964X_1$$

$$\text{Donc } X_1 = 65.84 \% \quad X_2 = 34.16 \%$$

### **Exercice II.5**

Soit un ion dont la charge est  $q_{\text{ion}} = +4,8 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . Son noyau contient 28 neutrons et a une charge

$$q_{\text{noyau}} = +3,84 \cdot 10^{-18} \text{ C}.$$

1- Le numéro atomique du noyau

$$q = Z \cdot e \Rightarrow Z = q / e = 3.84 \cdot 10^{-18} / 1.6 \cdot 10^{-19} = 24$$

$$Z = 24$$

2- Le nombre de nucléons  $A = Z + N = 24 + 28 = 52$

3- Le nombre d'électrons charge =  $q_{\text{ion}} / e = 4.8 \cdot 10^{-19} / 1.6 \cdot 10^{-19} = 3$

$$\text{Nombre d'électrons} = 24 - 3 = 21$$

### **Exercice II.6**

Soit un atome dont le noyau contient 16 neutrons et possède une charge totale :

$$q = + 2,56 \times 10^{-18} \text{ C.}$$

1-le numéro atomique du noyau

$$q = Z \cdot e \Rightarrow Z = q/e = 2.56 \cdot 10^{-18} / 1.6 \cdot 10^{-19} = 16$$

2-Le nombre de nucléons  $A = Z + N = 16 + 16 = 32$

3-Le nombre d'électrons, l'atome électriquement neutre donc le nombre de protons est égal au nombre d'électrons  $\Rightarrow$  le nombre d'électrons est égal à 16

### **Exercice II.7**

1. Masse expérimentale d'un atome:  $85,911 \cdot 1,660 \cdot 10^{-27} = 1,4261 \cdot 10^{-25} \text{ kg.}$

2. L'atome de Krypton 86 comporte 36 électrons, 36 protons et 50 neutrons. La somme des masses de ces particules est égale à  $1,4397 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$ , valeur supérieure à celle calculée pour l'atome. Cette différence (proche de 1 %) ou « défaut de masse » s'explique par la libération d'énergie lors de la formation du noyau à partir de ses constituants élémentaires.

## **Corrigé des Qcm du chapitre II**

### **Qcm II.1**

**(Réponse D)**

Le constituant principal d'un atome est le vide qui existe entre le noyau et la première couche électronique K.

### **Qcm II.2**

**(Réponse C)**

Dans  ${}^{226}_{88}\text{Ra}^{2+}$  il ya 88 protons 138 neutrons 86 électrons

### **Qcm II.3**

**(Réponse B)**

Masse atomique moyenne est :  $M = (98.60 + 99.40) / 100 = 98.4 \text{ uma}$

### **Qcm II.4**

**(Réponse A)**

$$0.0303 \cdot 931.5 / 1 = 28.2 \text{ Mev}$$

### **Qcm II.5**

**(Réponse A)**

Correspond à une perte d'énergie équivalente à  $\Delta E = mc^2$

# Chapitre III : Modèle atomique de Bohr application aux ions hydrogénoïdes

## Rappel de Cours

Le modèle actuel de l'atome est un modèle nucléaire comme celui de Rutherford : la masse se concentre dans un petit noyau central. Le noyau atomique a un diamètre  $10^4$  fois plus petit que celui de l'atome. Par contre, on ne parle plus de trajectoire électronique au sens de la mécanique classique mais d'un « nuage électronique ». Cependant, il est intéressant de voir comment le modèle atomique a évolué au cours du temps en fonction de l'avancement des recherches. Il est d'ailleurs possible qu'un modèle quelque peu différent naisse dans quelques temps.

### 1 Théorie ondulatoire de la lumière

#### 1.1 Ondes lumineuses

Il est admis que la lumière est une association de champs électrique et magnétique qui se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire (Figure III.1). Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constante  $C$  (célérité de la lumière) égale à  $3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ . Chacune de ces ondes est caractérisée par sa longueur d'onde  $\lambda = C.T$  ou son nombre d'onde  $\bar{\nu}$ . La période  $T$  est le temps au bout duquel le vecteur vibrant ( $E^{\rightarrow}$  et  $B^{\rightarrow}$ ) retrouve le même module et dans la même direction. Le nombre de longueur d'onde parcourue par seconde est la fréquence  $\nu$  de la lumière est donné par:  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ . La période  $T$  est le temps au bout duquel le vecteur vibrant ( $E^{\rightarrow}$  et  $B^{\rightarrow}$ ) retrouve le même module et dans la même direction. Le nombre de longueur d'onde parcourue par seconde est la fréquence  $\nu$  de la lumière est donné par

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = 1/T$$

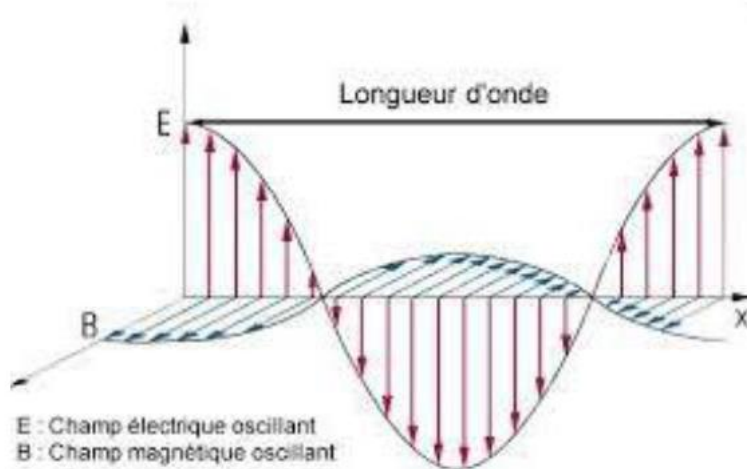


Figure III.1: Schéma d'une onde électromagnétique ou lumineuse

Le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence  $\nu$  peut prendre toutes les valeurs de façon continue. Le spectre visible, n'est qu'une petite partie du spectre complet des radiations électromagnétiques (Figure III.2). Il représente la partie du spectre complet à laquelle l'oeil humain est sensible. Il s'étend du violet au rouge.

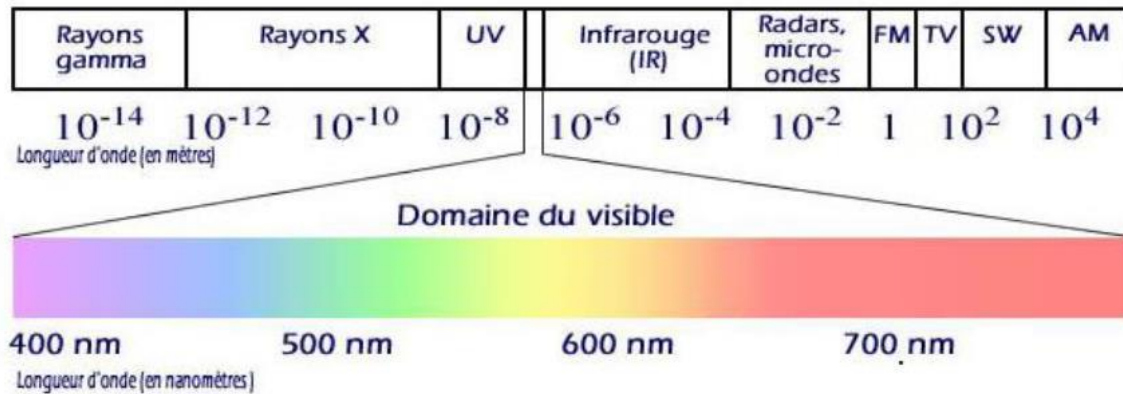


Figure III.2: Spectre électromagnétique

**En médecine, plusieurs types de rayonnements sont utilisés, chacun ayant des applications spécifiques en diagnostic, traitement, ou recherche. Voici une classification des principaux types de rayonnement utilisés**

Rayons X: **en Imagerie médicale (radiographie, Scanner).**

Rayons gamma ( $\gamma$ ): **Médecine nucléaire (scintigraphie, TEP scan), radiothérapie.**

Lumière ultraviolette (UV): **Photothérapie dermatologique, désinfection**

Infrarouge (IR): **Thérapie par chaleur, imagerie thermique.**

Lumière visible: **Endoscopie, chirurgie guidée par lumière, photothérapie LED.**

## 1.2 Dualité onde-corpuscule:

est un concept fondamental de la physique quantique selon lequel certaines entités, comme la lumière ou les électrons, peuvent se comporter à la fois comme des ondes et comme des particules. Ce comportement a d'abord été observé avec la lumière : des expériences comme celle des fentes de Young ont montré qu'elle produit des interférences, ce qui est caractéristique d'une onde. Pourtant, l'effet photoélectrique, expliqué par Einstein en 1905, prouve que la lumière se comporte aussi

comme une particule, appelée photon, capable de transférer de l'énergie à un électron. En 1924, de Broglie a proposé que cette dualité s'applique aussi à la matière : toute particule (comme un électron) possède une onde associée, dont la longueur d'onde est donnée par la relation  $\lambda=h/p$ , où  $h$  est la constante de Planck et  $p$  la quantité de mouvement. Cette hypothèse a été confirmée par des expériences de diffraction d'électrons. Ainsi, selon le type de mesure effectuée, un objet quantique peut se manifester comme une onde ou comme une particule. Ce principe est essentiel pour comprendre de nombreuses applications en médecine, comme l'imagerie médicale ou la radiothérapie.

### 1.3 Théorie quantique (Nature corpusculaire de la lumière)

Chaque composante de la lumière blanche est une radiation lumineuse caractérisée par une couleur bien précise (constituée d'une infinité de couleurs; rouge, bleu, violette, ...) et à chaque couleur correspond une énergie, une fréquence et une longueur d'onde.

Les études de Planck ont permis de déduire que le rayon lumineux est constitué de paquet d'énergie infiniment petit appelé photon, chaque photon transporte une énergie  $\Delta E$ .

### 1.4 Spectre optique d'émission de l'hydrogène

#### 1.4.1 Résultats expérimentaux

Lorsqu'on soumet du dihydrogène  $H_2$  sous très faible pression ( $10^{-3}$  bar) à une décharge électrique créée par un générateur à haute tension, on observe une émission lumineuse qui constitue le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Le spectre de l'atome d'hydrogène est constitué de radiations monochromatiques de longueurs d'onde  $\lambda$  bien définies (Figure 10). L'expérience a montré que le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène présente un grand nombre de raies dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Les premières raies étudiées se situent dans le domaine du visible. Elles appartiennent à la "série de Balmer".

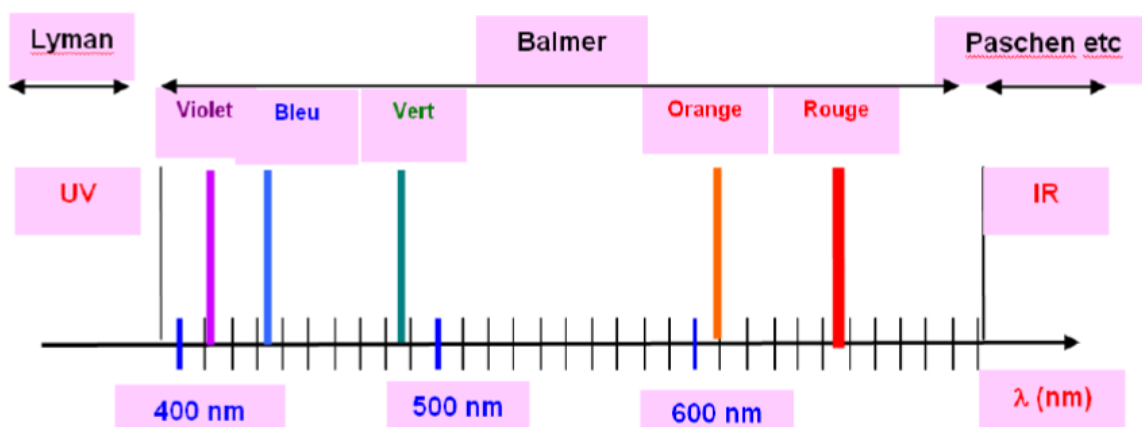


Figure III.3 Allure du spectre de l'atome d'hydrogène.

### 1.4.2 Interprétation du spectre optique

Les atomes ou les molécules peuvent échanger de l'énergie avec l'extérieur pour atteindre différents niveaux d'énergie (Figure III.4). L'émission d'un rayonnement lumineux correspond à un échange d'énergie : un photon est émis lorsqu'un électron de l'atome, préalablement excité par le potentiel électrique, revient à un niveau d'énergie plus bas en rendant son énergie.

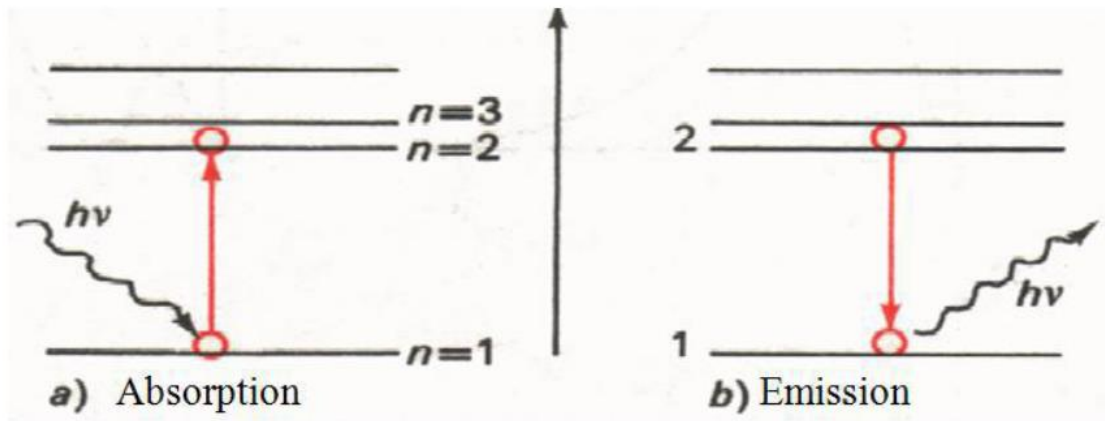


Figure III.4 Schéma d'une transition électronique

## 2 Modèles classiques de l'atome

Le modèle de Bohr repose sur la théorie quantique de Planck selon laquelle l'échange d'énergie entre le rayonnement et la matière ne s'effectue que par quantité finie ou par quantum (paquet) d'énergie égal à  $h\nu$ .

$$E = h\nu. \quad (\text{III.1})$$

Où  $E$ : énergie en joule,  $h=6.62.10^{-34}$  J.s constante de planck  $\nu$  : fréquence en  $s^{-1}$

### 2.1 Postulats de Bohr

1-L'électron de l'atome d'hydrogène ne gravite autour du noyau que sur certaines orbites privilégiées (orbites stationnaires) qui forment une suite discontinue, à chacune de ces orbites correspond une énergie  $E$ . Durant son mouvement autour du noyau, l'électron ne rayonne pas, son énergie ne varie pas et son mouvement ne s'amortit pas. Sur chaque orbite privilégiée, l'équilibre dynamique de l'électron obéit aux lois de la mécanique classique.

2-Lorsque l'électron passe d'une orbite  $n_1$  à une orbite  $n_2$ , il absorbe ou émet une quantité d'énergie rayonnante  $\Delta E$

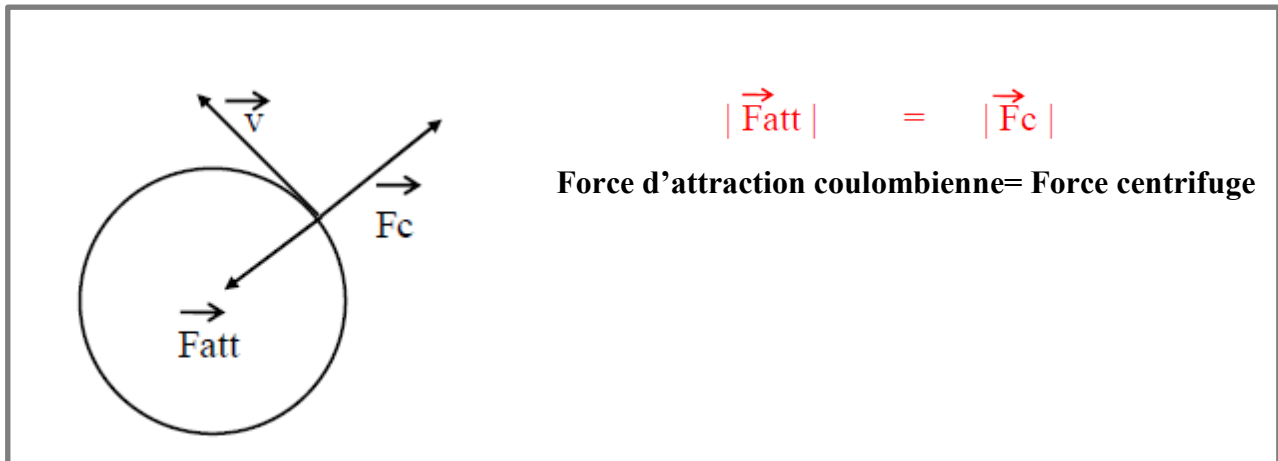
$$\Delta E = h\nu = |E_{n2} - E_{n1}| \quad (\text{III.2})$$

**Remarque:** le passage se fait par saut brusque.

3- Les seules orbites possibles sont telles que le produit de la quantité de mouvement ( $mv$ ) par le rayon  $r$  de l'orbite soit un multiple entier de la constante de Planck  $h$ .

$$mvr = nh / 2 \pi \quad (\text{III.3})$$

où :  $n =$  nombre entier  $\in \mathbb{N}^*$ .



**Figure III.5 :** Equilibre des forces dans le modèle de Bohr

### 2.1.1 Conditions de stabilité

$$mv^2 = \frac{Ke^2}{r} \quad (\text{III.4})$$

où  $K =$  constante de Coulomb  $= 9 \cdot 10^9 \text{ Nm}^2\text{C}^{-2}$

du quatrième postulat  $v = nh / 2\pi mr$  (\*\*)

injectons l'équation (4) dans (\*\*): on aura  $m(n^2 h^2 / 4\pi^2 m^2 r^2) = Ke^2 / r$

$$r = \left( \frac{h^2}{4\pi^2 ke^2 \cdot m} \right) n^2 \quad (\text{III.5})^\circ$$

Pour l'hydrogène dans son état fondamental :  $n=1$  avec  $h=6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ,  $K=9 \cdot 10^9 \text{ Nm}^2\text{C}^{-2}$ ,  $m_e=9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ ,  $e=1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

on aura  $r_{\text{hydrogène}} = 0.53 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.53 \text{ \AA} = \text{rayon de Bohr} = r_0$

$$r_n = \frac{r_0}{n^2} \quad (\text{III.5'})$$

### 2.1.2 Conservation de l'énergie

$$E = E_p + E_c$$

$$E_c = 1/2mv^2, E_p = (-Ke^2/r^2).r = -Ke^2/r$$

$$E_p + E_c = 1/2(Ke^2/r + (-Ke^2/r)) \quad (mv^2 = Ke^2/r) \Rightarrow$$

$$E = -\frac{Ke^2}{2r} \quad (\text{III.6})$$

De III.5 et III.6 on obtient

$$E = -\frac{2\pi^2 K^2 e^4 m}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad (\text{III.7})$$

### 2.1.3 Quantification de l'énergie

Pour l'hydrogène dans son état fondamental  $n=1$

$$(III.7) \Rightarrow E_{\text{hydrogène}} = -13.54 \text{ eV} \approx -13.6 \text{ eV}$$

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad \text{où } E_1 = -13.6 \text{ eV} \quad (\text{III.7'})$$

## 2.2 Formule de Balmer

Du troisième postulat  $\Delta E = |E_{n_2} - E_{n_1}| = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$

Où  $\lambda$ : longueur d'onde

$\bar{\nu}$ : Nombre d'onde = inverse de  $\lambda$

$\nu$ : Fréquence

$$\text{Si } n_2 > n_1 \quad \Delta E = hc\bar{\nu} = 2\pi^2 K^2 e^4 m / h^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

$$\Rightarrow \bar{\nu} = \frac{2\pi^2 K^2 e^4 m}{h^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{III.7''})$$

$$\Rightarrow \bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{Formule de Balmer} \quad (\text{III.8})$$

Où  $R_H = 2\pi^2 K^2 e^4 m / h^3 c = 1.1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} = 1.1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  constante de Rhydberg

### Remarques

$1 - n_1$  représente une série de raies

si  $n_1=1 \Rightarrow$  série de Lyman  $\Rightarrow$  ultraviolet (UV)      si  $n_1=2 \Rightarrow$  série de Balmer  $\Rightarrow$  visible  
 si  $n_1=3 \Rightarrow$  série de Paschen  $\Rightarrow$  infra-rouge (IR)    si  $n_1=4 \Rightarrow$  série de Brackett  $\Rightarrow$  proche infra-rouge  $n_2$ .  
 représente une raie dans une série  $n_2 > n_1$ . Chaque raie est caractérisée par sa fréquence  $\nu$  ou son nombre d'onde  $\bar{\nu}$  qu'il est possible de mesurer

Série	$n_1$	$n_2$	Région du spectre	Longueur d'onde en $\text{Å}^\circ$
Lyman	1	2,3,4.....	UV	$1215.7 \geq \lambda \geq 972.5$
Balmer	2	3,4,5.....	Visible	$6563 \geq \lambda \geq 4341$
Paschen	3	4,5,6.....	IR	$18570 \geq \lambda \geq 10940$
Brackett	4	5,6,7.....	Proche IR	$40500 \geq \lambda \geq 26300$

2- Si  $n_2 = \infty$  on parlera de raie limite et  $E_\infty = 0$ . On définit alors, l'énergie d'ionisation  $E_i$  comme étant l'énergie qu'il faut fournir à l'atome pour extraire un électron (envoyer l'électron à l'infini).  
 Ex :  $E_i = E_\infty - E_1 = 0 - (-13.54) = +13.54 \text{ e.V}$  pour l'atome d'hydrogène.

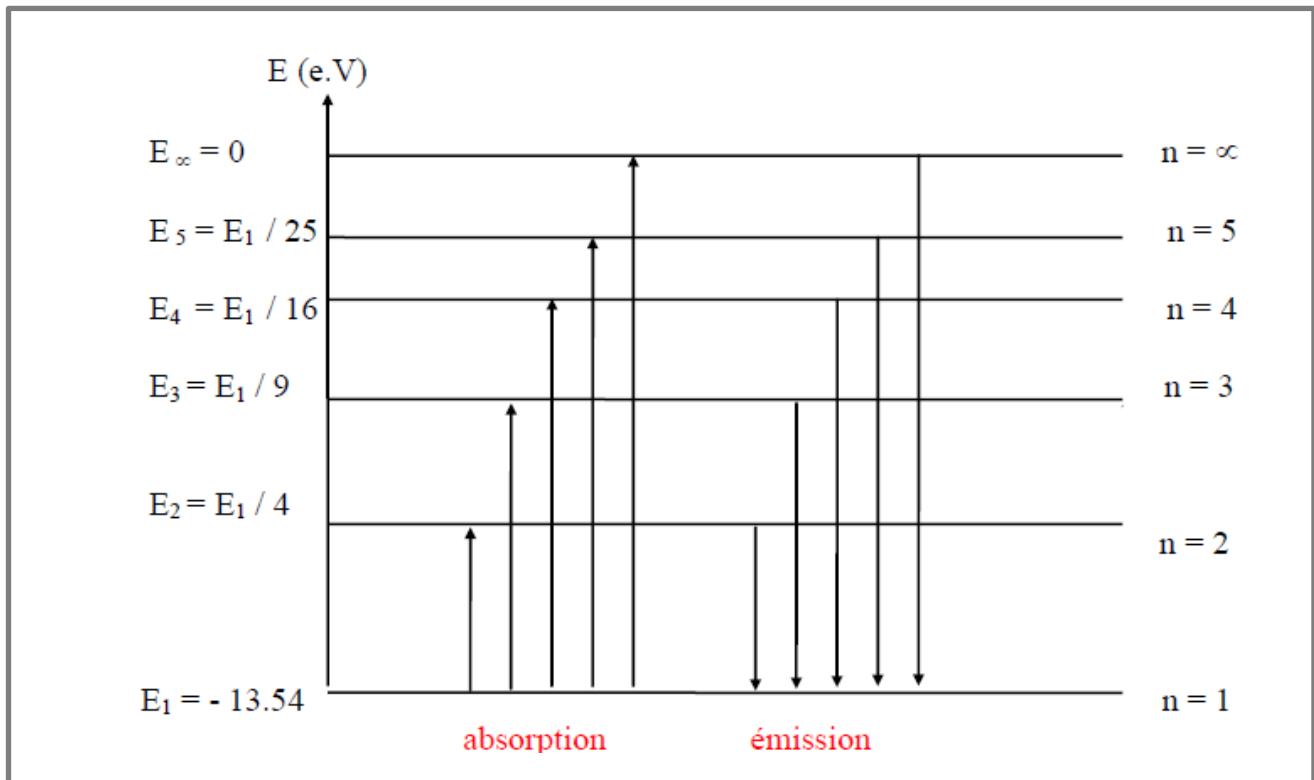
### 2.3 Généralisation

La théorie de Bohr est applicable à l'hydrogène et aux ions hydrogénoïdes. Un **hydrogénoïde** est un ion dont le noyau contient  $Z$  protons et ne possède qu'un seul électron comme l'atome d'hydrogène.

$$E_n = \frac{Z^2 E_1}{n^2} \quad \text{avec } E_1 = -13.54 \text{ eV}$$

$$r_n = r_0 n^2 / Z \quad \text{avec } r_0 = 0.53 \text{ Å.}$$

$$\bar{\nu} = R H Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{avec } n_2 > n_1$$



**Figure III.6 :** Diagramme Énergétique des Transitions d'Absorption et d'Émission

La théorie de Bohr eût le mérite d'expliquer le spectre de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogènoïdes grâce à la notion de la quantification; tout en gardant les lois de la mécanique classique. Mais elle s'est trouvée incapable d'expliquer les spectres des atomes plus lourds. En réalité, les électrons ne décrivent pas une trajectoire circulaire, on parle plutôt de probabilité. Après le modèle de Bohr, qui décrivait l'atome avec des électrons en orbites circulaires fixes autour du noyau, les limites de cette approche sont rapidement apparues, notamment pour les atomes à plusieurs électrons. Pour aller plus loin, la physique quantique a introduit une nouvelle manière de comprendre le comportement des électrons dans l'atome, non plus comme des particules évoluant sur des trajectoires précises, mais comme des entités ayant un comportement ondulatoire.

#### 2.4 Modèle de Schrödinger:

En 1926, Schrödinger propose une description mathématique de l'électron sous forme d'onde, grâce à son équation fondamentale, l'équation de Schrödinger.  $\hat{H}\Psi = E\Psi$   $\hat{H}$  : opérateur hamiltonien.  $E$  : énergie totale de l'électron (somme des énergies cinétique et potentielle).  $\Psi(x,y,z)$  est la fonction d'onde associée à l'électron, représentant l'état de ce dernier. Elle est solution de l'équation de Schrödinger. Cette équation permet de déterminer une fonction d'onde, notée  $\psi$ , qui contient toutes les informations sur l'état quantique d'un électron. Le carré de cette fonction ( $|\psi|^2$ ) donne la probabilité de présence de l'électron dans une région de l'espace. Ainsi la notion d'orbitale atomique : une zone de l'espace autour du noyau où l'électron a une forte probabilité de se trouver.

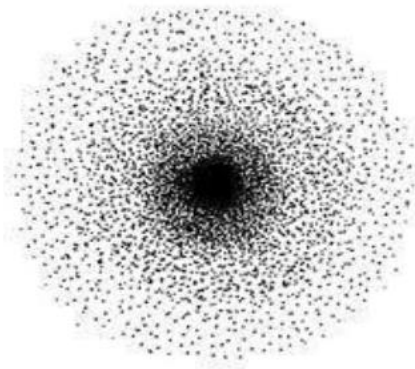
Ces orbitales remplacent les orbites de Bohr et constituent la base de la représentation moderne de l'atome.

#### 2.4.1 Orbitale atomique:

Fonction d'onde Puisqu'on ne peut pas connaître en même temps la position et la vitesse d'une particule, il est alors difficile de prévoir avec exactitude sa trajectoire. En mécanique ondulatoire, un électron se trouvant en un point de coordonnées  $(x, y, z)$  à l'instant  $t$ , est décrit par une fonction  $\Psi(x, y, z, t)$  dite fonction d'onde qui n'a aucune signification physique et qui est fonction des coordonnées de l'électron. Si l'électron se trouve dans un état stationnaire d'énergie, par conséquent l'onde qui lui est associée est stationnaire ( $t$  constant).

#### 2.4.2 Probabilité de présence :

La mécanique ondulatoire fournit une représentation de l'atome d'hydrogène moins précise que ne le fait le modèle planétaire de Bohr, avec ses orbites bien définies. On ne parle plus de la position exacte de l'électron, mais de la probabilité que l'électron se trouve dans une région donnée de l'atome.



**Figure III.7 :** Positions possibles de l'électron : nuage électronique La section circulaire sphérique à 99,99% s'appelle orbitale atomique.

#### 2.4.3 Equation de Schrödinger :

L'onde de De Broglie n'avait pas d'équation. Schrödinger, partant des ondes de Louis De Broglie, propose une équation d'onde pour décrire une particule et notamment un électron.. Les solutions de cette équation indiquent que l'électron ne peut prendre qu'un nombre restreint de valeurs de l'énergie qui sont les mêmes que celles prédites par la théorie de Bohr. La résolution de l'équation de Schrödinger fournit une, ou plusieurs fonctions d'onde, ou orbitales, associées à chacun des niveaux d'énergie permises. Les orbitales permises sont caractérisés par les nombres quantiques.

## Exercices du chapitre III

### Exercice III.1

Dans l'atome d'hydrogène, l'énergie de l'électron dans son état fondamental est égale à - 13.6.eV

a-Quelle en eV, la quantité d'énergie qu'il doit absorber pour passer du premier état excité à l'état ionisé.

b-Quelle est la longueur d'onde de la raie du spectre d'émission correspondante au retour de l'état ionisé au 2<sup>ème</sup> état excité

$$h=6.62.10^{-34} \text{ J.s}$$

### Exercice III.2

1-Donner l'expression de la longueur d'onde de la première raie et de la raie limite des séries Lyman, Balmer, Paschen, Brackett

2-Calculer la longueur d'onde correspondant à la deuxième raie de la série Brackett

3-Dans la série de Balmer, le spectre de l'atome d'hydrogène présente une raie à 432.9nm. Quelle est la transition qui la produit.

4-Représenter sur un diagramme énergétique les transitions correspondantes à ces raies.

$$\text{On donne } R_H=1.1.10^7 \text{ m}^{-1}$$

### Exercice III.3

Un atome d'hydrogène a son état fondamental est excité par une décharge électrique. L'électron de cet atome subit une transition au niveau  $n_2=9$ .

1-Calculer l'énergie absorbée de cet atome en eV et la fréquence en  $s^{-1}$

2-L'électron excité se stabilise en subissant une transition du niveau  $n_2$  à un niveau inférieur  $n_1$ , cette transition s'accompagne par une émission sous forme de raie lumineuse qui est équivalente à celle de la première raie émise dans la série Balmer.

a-Calculer l'énergie d'émission de l'électron de l'atome d'hydrogène en eV.

b-A quelle série appartient cette transition ?

$$\text{On donne } R_H=1.1.10^7 \text{ m}^{-1}, c=3.10^8 \text{ m/s}, h=6.62.10^{-34} \text{ J.s} \quad e=1.6.10^{-19} \text{ C}$$

### Exercice III.4

1-Rappeler la définition d'un ion hydrogénoïde.

2-Lequel de ces ions ( ${}_3\text{Li}^+$ ,  ${}_4\text{Be}^{3+}$ ) est-il un hydrogénoïde ?

3-Définir l'énergie d'ionisation. La calculer pour l'ion  $\text{Be}^{3+}$ . A quelle longueur d'onde cela correspond-il ?

4- Calculer la plus grande longueur d'onde du spectre d'émission de cet ion.

### **Exercice III.5**

L'énergie d'ionisation d'un ion hydrogénoïde est égale à 54.4eV

1-Déterminer son numéro atomique  $Z$ , connaissant l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est égale à -13.6 eV

2-Une des raies limites du spectre d'émission de cet ion hydrogénoïde se situe vers 2050 Å.

Calculer:

3-le numéro de la série à laquelle appartient cette raie

4-la longueur d'onde de la première raie de cette série

5-Représenter sur le diagramme énergétique, les transitions électroniques correspondant aux raies de cette série

### **Exercice III.6**

1-Dans le spectre de l'hydrogène. La première raie de la série Balmer a pour longueur d'onde 6526.8 Å. En déduire la constante de Rydberg  $R_H$  exprimée en  $m^{-1}$

2-dans le cas de l'atome d'hydrogène, calculez en eV l'énergie nécessaire pour amener son électron

-de la couche  $n=1$  à la couche  $n=3$

-de la couche  $n=3$  à l'infini  $n=\infty$

3-La fréquence émise quand l'atome passe de l'état excité  $n=3$  à l'état  $n=2$

On donne  $h=6.62.10^{-34}J.s$   $c=3.10^8 m/s$

### **Exercice III.7**

I-Le spectre d'émission d'un ion hydrogénoïde est constitué de plusieurs séries de raies. Chaque série est constituée de plusieurs séries de raies. Chaque série est constituée de radiations distinctes.

Dans la série M, deux raies importantes apparaissent à

$\lambda=2045.5 \text{ \AA}$   $\lambda=4675.3 \text{ \AA}$ . L'énergie du niveau M est  $E_M=-6.04 \text{ eV}$

1-déterminer le numéro atomique de cet ion hydrogénoïde

2-A quelles transitions correspondent ces raies ?

3-Quelle transition donne la raie de plus faible longueur d'onde lors de la désexcitation à partir du niveau  $n$  ?

4-Calculer la fréquence de cette raie

II-Afin de définir l'onde associée à l'électron, on suppose que l'électron parcourt une orbite circulaire qui peut être assimilée à une corde vibrante fermée sur elle-même.

1-Donner la relation qui permet de relier la longueur d'onde  $\lambda$  de l'onde stationnaire ainsi obtenue au rayon de l'orbite circulaire  $r$  sachant que le pourtour de la circonférence doit renfermer un nombre entier de la longueur d'onde  $\lambda$ .

2-Si ce rayon r correspond à la première orbite de Bohr ( $0.53\text{\AA}$ ), calculer la longueur d'onde associée à l'électron.

3-En déduire la vitesse de l'électron sur cette orbite

On donne  $R_H=1.1.10^7\text{ m}^{-1}$   $h=6.62.10^{-34}\text{ J.s}$   $c=3.10^8\text{ m/s}$   $E_H=-13.6\text{ eV}$   
 $m=9.1.10^{-31}\text{ kg}$

### **Exercice III.8**

On admet que les raies du spectre de l'ion  $\text{He}^+$  sont donnés par:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{He}^+} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

La raie correspondante à la transition  $n_1=1$  à  $n_2=2$  a une longueur d'onde de  $30.3.10^{-9}\text{ m}$

1/Calculer  $R_{\text{He}^+}$ , déduire une relation entre  $R_H$  et  $R_{\text{He}^+}$  et calculer le numéro atomique de He

2/ calculer l'énergie du niveau fondamental de l'ion  $\text{He}^+$  en J et en eV

3/calculer l'énergie d'ionisation de l'ion hydrogénoïde  $\text{He}^+$

4/ On donne ci-dessous les valeurs d'onde de 3 raies du spectre d'émission de l'ion  $\text{He}^+$

4689  $\text{\AA}$             3205  $\text{\AA}$             2735  $\text{\AA}$

Préciser à quelle transition correspond chaque raie et à quel domaine des radiations du spectre électromagnétique appartient-elle

5/ quelles seraient pour l'atome d'hydrogène les longueurs d'onde des raies à ces mêmes transitions.

On donne :  $R_H=1.1.10^7\text{ m}^{-1}$   $h=6.62.10^{-34}\text{ J.s}$   $c=3.10^8\text{ m/s}$

## **Qcm du chapitre III**

### **Qcm III.1**

Le modèle de Bohr est valable Pour tous les atomes

- A- Pour les atomes ou ions à un électron
- B- Pour les alcalins
- C- Pour l'hélium
- D- Pour aucun atome
- E- Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm III.2**

Parmi les photons suivants, lequel est susceptible de provoquer la transition d'un électron du deuxième niveau excité au troisième niveau excité du  ${}^4\text{Be}^{3+}$  ?

On donne:  $R_H=1.1.10^7\text{ m}^{-1}$ ,  $h=6.62.10^{-34}\text{ J.s}$ ,  $c=3.10^8\text{ m/s}$ ,  $E_1=-13.6\text{ eV}$

- A- 10,5 J

- B- 30 eV
- C-  $1,68 \cdot 10^{-18}$  eV
- D- 10,5 eV
- E- Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm III.3**

Le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène dans son deuxième état excité vaut

- A-  $E_i=3.4$  eV
- B-  $E_i=13.6$  eV
- C-  $E_i=54.4$  eV
- D-  $E_i=2.42 \cdot 10^{-19}$  joule
- E- Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm III.4**

Quelle est la longueur d'onde émise lors de la désexcitation d'un ion  ${}^2\text{He}^+$  de son 1er niveau excité vers son niveau fondamental ? on donne :  $R_H=1.1 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$

- A- 30,3nm    B -30,3 nm    C- -60,6 nm    D- 60,6 nm    E- Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm III.5**

Lors de l'étude du spectre d'un hydrogénoïde, on obtient une série de raies. La longueur d'onde de la première raie correspondant à la transition de 2 vers 1 est  $\lambda= 135 \text{A}^\circ$

Cet ion hydrogénoïde est :

- A-  ${}_5\text{X}^{3+}$
- B-  ${}_3\text{X}^{2+}$
- C-  ${}_3\text{X}^{1+}$
- D-  ${}_2\text{X}^{3+}$
- E- Aucune réponse n'est correcte

## Corrigé des exercices du chapitre III

### Exercice III.1

a-Premier état excité  $n=2$  état ionisé  $n=\infty$

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$$

$$E_n = -13.6 \cdot Z^2 / n^2 \text{ atome d'hydrogène } Z=1 \Rightarrow E_n = -13.6 / n^2$$

$$\Delta E = E_{\infty} - E_2 = 0 - (-13.6 / (2)^2)$$

$$\Delta E = -3.4 \text{ eV}$$

b-retour de l'état ionisé  $n=\infty$  au 2ème état excité  $n=3 \Rightarrow$  émission

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E}$$

$$\Delta E = E_3 - E_{\infty} = E_3 = -13.6 / 9 = -1.51 \text{ eV} = -2.41 \cdot 10^{-19} \text{ joule}$$

$$\text{Emission } \Delta E < 0 \Rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{|\Delta E|} = 6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 2.41 \cdot 10^{-19} = 824 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$\lambda = 824 \text{ nm}$$

### Exercice III.2

1-L'expression de la longueur d'onde

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 > n_1$$

**Lyman**  $n_1=1$

1<sup>ère</sup> raie correspond à la transition  $2 \rightarrow 1$

$$\bar{\nu}_{2,1} = R_H \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{4} \right) \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{3R_H}{4} \Rightarrow \lambda_{2,1} = \frac{4}{3R_H}$$

La raie limite correspond à la transition  $\infty \rightarrow 1$

$$\bar{\nu}_{\infty,1} = R_H \left( 1 - \frac{1}{\infty^2} \right) \Rightarrow \bar{\nu}_{lim} = R_H \Rightarrow \lambda_{lim} = \frac{1}{R_H}$$

**Balmer**  $n_1=2$

$$\text{1ere raie } \bar{\nu}_{3,2} = R_H \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) \Rightarrow \lambda_{3,2} = \frac{36}{5R_H}$$

$$\text{La raie limite } \bar{\nu}_{\infty,2} = R_H \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{\infty^2} \right) \Rightarrow \lambda_{lim} = \frac{4}{R_H}$$

**Paschen**  $n_1=3$

$$\text{1ere raie } \bar{\nu}_{4,3} = R_H \left( \frac{1}{9} - \frac{1}{16} \right) \Rightarrow \lambda_{4,3} = \frac{144}{7R_H}$$

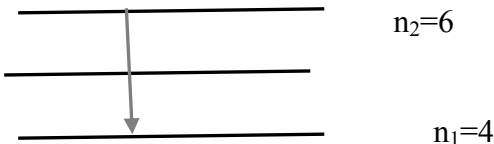
$$\text{La raie limite } \bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{9} - \frac{1}{\infty^2} \right) \Rightarrow \lambda_{lim} = \frac{9}{R_H}$$

### Brackett $n_1=4$

$$1\text{ere raie } \bar{\nu}_{5,4} = R_H \left( \frac{1}{16} - \frac{1}{25} \right) \Rightarrow \lambda_{5,4} = \frac{400}{9R_H}$$

$$\text{La raie limite } \bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{16} - \frac{1}{\infty^2} \right) \Rightarrow \lambda_{\text{lim}} = \frac{16}{R_H}$$

2-la 2<sup>ème</sup> raie de la série Brackett correspond à



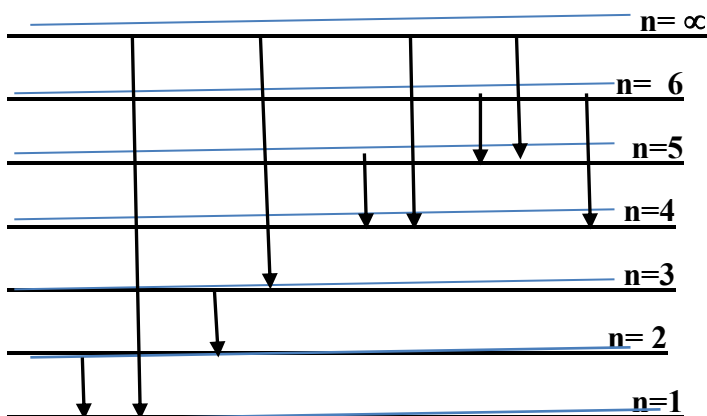
$$\frac{1}{\lambda_{6,4}} = R_H \left( \frac{1}{16} - \frac{1}{36} \right) \Rightarrow \lambda = 2.61 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

3-n' dans la série Balmer

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n'^2} \right)$$
$$\Rightarrow \frac{1}{n'^2} = 0.25 - \frac{1}{1.1 \cdot 10^7 \cdot 432.9 \cdot 10^{-9}}$$

$$n' = 5$$

### 4-Diagramme énergétique



### Exercice III.3

$$n_2=9$$

1-calcul de l'énergie

$$\Delta E = h\bar{\nu} = hc\bar{\nu}$$

$$\bar{\nu} = R_H \left( 1 - \frac{1}{9^2} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta E = hcR_H \left( 1 - \frac{1}{81} \right) \Rightarrow \Delta E = \frac{80.6.62.10^{-34} \cdot 3.10^8 \cdot 1.1.10^7}{81}$$

$$\Delta E = 2.157 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13.48 \text{ eV}$$

Où  $E_9 = -13.6/81 = -0.167 \text{ eV}$

$$E_1 = -13.6 \text{ eV} \quad \Delta E = E_9 - E_1 = 13.43 \text{ eV}$$

2- Calcul de la fréquence

$$\Delta E = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2.157 \cdot 10^{-18}}{6.62 \cdot 10^{-34}} \Rightarrow \nu = 3.25 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

3- $n_2 \longrightarrow n_1$ : l'émission de cette transition est équivalente à la 1ère transition de la série

Balmer  $3 \longrightarrow 2$

$$a-\Delta E = hc\bar{\nu} \text{ or } \bar{\nu}_{3,2} = R_H \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) \Rightarrow \Delta E = \frac{h.c.5R_H...}{36}$$

$$\Delta E = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 1.1 \cdot 10^7 \cdot 5}{36} = 3.034 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$\Delta E = 1.89 \text{ eV}$  puisqu'il s'agit d'une émission  $\Delta E = -1.89 \text{ eV}$

$$b-\Delta E = h.c.\bar{\nu} = h.c.R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \Rightarrow \frac{\Delta E}{h.c.R_H} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}$$

$$\frac{\Delta E}{h.c.R_H} + \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{n_1^2} \Rightarrow n_1 = \sqrt{\frac{1}{\frac{\Delta E}{h.c.R_H} + \frac{1}{n_2^2}}} \quad n_1 = 2.571 = 3$$

$n_2 = 9 \Rightarrow n_1 = 3$  raie de la série Paschen

### Exercice III.4

1. Un ion hydrogéoïde est un ion monoatomique qui possède Z protons et 1 seul électron.
2.  $\text{Li}^+$  n'est pas un hydrogéoïde car il possède 2 électrons.  $\text{Be}^{3+}$  est un hydrogéoïde car il possède un seul électron.
3. L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour arracher un électron à l'hydrogéoïde dans son état fondamental. Elle est positive. Énergie de l'ion hydrogéoïde

$$E_i = E_\infty - E_1 \quad E_\infty = 0 \Rightarrow E_i = -E_1$$

$$E_i = 13,6x(Z)^2/n^2. \text{ Ionisation de } \text{Be}^{3+} (Z = 4) \text{ dans son état fondamental } (n=1)$$

$$E_i = 13,6x(4)^2/(1)^2 = 217,6 \text{ eV} = 217.6 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}$$

$$E_i = 3.49 \cdot 10^{-17} \text{ Joule}$$

$$\lambda = h.c/E_i$$

$$\lambda = 6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 3.49 \cdot 10^{-17} = 5.7 \cdot 10^{-9} = 5.7 \text{ nm}$$

4. Calcul de la longueur d'onde maximale

$\lambda_{\max} \Rightarrow n_1=1$  et  $n_2=2$

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} = R_H Z^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3R_H Z^2}{4}$$

$$\lambda_{\max} = \frac{4}{3R_H Z^2} = \frac{4}{3.1.1.10^7 4^2}$$

$$\lambda_{\max} = 7.64.10^{-9} \text{m} = 7.64 \text{ nm}$$

### Exercice III.5

1-Z=?       $\Delta E = |E_{n_2} - E_{n_1}|$

$E_n = \frac{Z^2}{n^2} E_H$       où  $E_H = -13.6 \text{ eV}$

$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = E_{\infty} - E_{n_1} \Rightarrow \Delta E = -E_{n_1}$

$\Delta E = -\frac{Z^2}{n_1^2} E_H \Rightarrow Z^2 = \frac{-\Delta E n_1^2}{E_H}$       avec  $n_1=1$

$\Rightarrow Z = \frac{1.54.4}{13.6} \Rightarrow \boxed{Z=2}$

#### 2-1<sup>ère</sup> méthode

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = Z^2 R_H \frac{1}{n_1^2}$$

$n_1^2 = \lambda Z^2 R_H = 4.1.1.10^7 . 2050.10^{-8} = 8.99 \approx 9$

$n_1 = 3$

#### 2<sup>ème</sup> méthode

$\Delta E = E_{\infty} - E_1 = -E_1 = h\nu$       soit  $\frac{hc}{\lambda} = -E_1$  et  $E_1 = -\frac{Z^2}{n^2} E_H$

D'où  $n_1^2 = \frac{Z^2 E_H \lambda}{hc}$

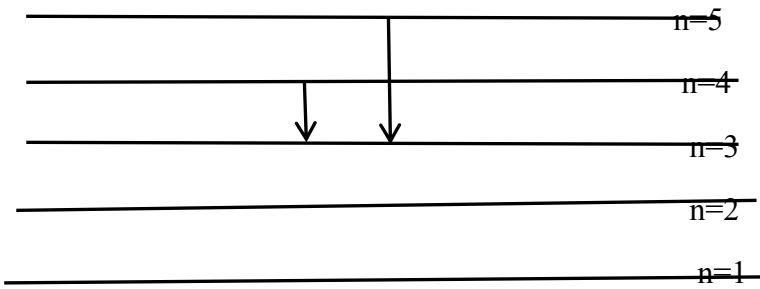
$n_1^2 = \frac{4.13.6.2050.10^{-8} . 1.6.10^{-19}}{6.62.10^{-34} 3.10^8} \Rightarrow \boxed{n_1=3}$

3-1<sup>ère</sup> raie 4  $\rightarrow$  3

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) = \frac{7Z^2 R_H}{16.9} \Rightarrow \lambda = \frac{9.16}{7Z^2 R_H} = \frac{9.16}{7.4.1.1.10^7} = \frac{9.16}{7.4.1.1.10^7}$$

$\lambda = 4688 \text{ \AA}$

### 4-Diagramme énergétique



### **Exercice III.6**

1-la constante de Rydberg est donnée par la formule

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ où } \lambda = 6526.8 \text{ \AA}$$

Passage pour l'électron de la couche  $n_2=3$  à  $n_1=2$

$$\text{Soit } \frac{1}{6256.8 \cdot 10^{-10}} = R_H \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = \frac{5R_H}{36} \Rightarrow R_H = \frac{36}{6256.8 \cdot 10^{-10.5}} = 1.097 \cdot 10^7 \cong 1.1 \cdot 10^7$$

$$R_H = 1.1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

2a-le passage de l'électron de la couche  $n_1=1$  à  $n_2=3$  nécessite un apport d'énergie  $\Delta E$  tel que

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hcR_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ soit } \Delta E = -13.6 \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{9} \right) = -12.09$$

$$\Delta E = -12.09 \text{ eV}$$

2b-pour le passage de  $n_1=3$  à  $n_2=\infty$  (ionisation)  $\Delta E = 13.6 \left( \frac{1}{9} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{13.6}{9} = 1.51$

$$\Delta E = 1.51 \text{ eV}$$

3-La fréquence émise lors du passage de l'électron de l'état excité  $n_2=3$  à  $n_1=2$  est tel que

$$\Delta E = h\nu = 13.6 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 13.6 \cdot \frac{5}{36} = 1.89 \text{ eV}$$

Donc

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1.89 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{6.62 \cdot 10^{-34}} = 4.568 \cdot 10^{14}$$

$$\nu = 4.586 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

### **Exercice III.7**

I-La transition 2 raies  $\lambda = 2045.4 \text{ \AA}$

$$\lambda = 4675.3 \text{ \AA}$$

1-Calcul Z

L'énergie du niveau M  $E_M = -6.04 \text{ eV} \Rightarrow E_3 = -6.04 \text{ eV}$

D'une manière générale  $E_n = \frac{-13.6.Z^2}{n^2}$

$$E_3 = \frac{-13.6.Z^2}{9} \Rightarrow Z^2 = \frac{-6.04.9}{-13.6} \Rightarrow Z^2=4 \Rightarrow \boxed{Z=2}$$

2a-les transitions sont

$\lambda_1=2045.4 \text{ \AA}$  pour le niveau  $n_1=3$   $n_2=?$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left( \frac{1}{9} - \frac{1}{n_2^2} \right) \Rightarrow \frac{1}{\lambda R_H Z^2} = \frac{1}{9} - \frac{1}{n_2^2} \Rightarrow \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{9} - \frac{1}{2045.4 \cdot 10^{-10} \cdot 4.1.1.10^7}$$

$$\frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{9} - \frac{1}{9} \Rightarrow \frac{1}{n_2^2} = 0 \Rightarrow \boxed{n_2=\infty}$$

Donc la transition est de  $\infty \longrightarrow 3$

2b- $\lambda=4675.3 \text{ \AA}$  pour le niveau  $n_1=3$   $n_2=?$

$$\frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{9} - \frac{1}{\lambda R_H Z^2} \Rightarrow \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{9} - \frac{1}{4675.3 \cdot 10^{-10} \cdot 4.1.1.10^7}$$

$$\frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{9} - \frac{1}{20.57} \Rightarrow \frac{1}{n_2^2} = 0.062$$

$$\Rightarrow n_2^2=16 \Rightarrow \boxed{n_2=4}$$

Donc la transition est 4  $\longrightarrow 3$

3-raie de plus faible longueur d'onde lors de la désexcitation à partir du nouveau 4

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left( 1 - \frac{1}{16} \right) = 1.1 \cdot 10^7 \cdot 4 \cdot \left( 1 - \frac{1}{16} \right) \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = 4.125 \cdot 10^7$$

$$\Rightarrow \boxed{\lambda = 2.42 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 242.42 \text{ \AA}}$$

La fréquence  $\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \nu = \frac{3 \cdot 10^8}{2.42 \cdot 10^{-8}}$

$$\boxed{\nu = 12.375 \cdot 10^{15} \text{ Hz}}$$

II.1 pour que l'orbite décrite par l'électron soit sur une orbite stationnaire, il faut que l'onde associée au mouvement de l'électron forme une onde stationnaire.

Le pourtour de la circonférence doit renfermer un nombre entier de longueur d'onde

$$\delta(\text{onde})=n\lambda, \quad \delta(\text{particule})=2\pi r; \quad \Rightarrow \boxed{2\pi r=n\lambda}$$

2-pour la 1ere orbite de l'atome de Bohr  $n=1$   $r=0.53 \text{ \AA}$

$$\lambda=2\pi r=2 \cdot 3.14 \cdot 0.53 \Rightarrow \boxed{\lambda=3.33 \text{ \AA}}$$

$$3-\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \Rightarrow v = \frac{h}{m \cdot \lambda} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34}}{9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 3.33 \cdot 10^{-10}}$$

$$\boxed{v=2.18 \cdot 10^6 \text{ m/s}}$$

Exercice III.8

1-Sachant  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  on déduit de la relation

$$R_{\text{He}^+} = \frac{1}{30.3 \cdot 10^{-9} \left(1 - \frac{1}{2^2}\right)} = 44.044 \cdot 10^6 \text{m}^{-1} = 4.4 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$$

Par conséquent  $R_{\text{He}^+}/R_H=4$

Comme ce rapport vaut également  $Z^2$  avec  $Z$  numéro atomique de l'ion hydrogénoïde on tire

$$Z_{\text{He}}=2$$

2-pour calculer l'énergie du niveau fondamental soit  $E_1$  on envisage l'ionisation de  $\text{He}^+$  alors  $n_1=1$  et  $n_2=\infty$ , d'où le rapport

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{He}^+} \text{ d'autre part } \frac{1}{\lambda} = \frac{|E_1 - E_\infty|}{h \cdot c} = \frac{|E_1|}{h \cdot c} \quad \text{puisque } E_\infty=0$$

Il en résulte que  $|E_1| = h \cdot c \cdot R_{\text{He}^+} = 8738 \cdot 10^{-21} \text{J}$

Comme  $E_1$  est négatif  $E_1 = -8738 \cdot 10^{-21} \text{J} = -54.61 \text{eV}$

3-L'énergie d'ionisation de  $\text{He}^+$  est justement l'opposé de  $E_1$  donc

$$E_{i_{\text{He}^+}} = 8738 \cdot 10^{-21} \text{J} = 54.61 \text{eV}$$

$$4 \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{1}{\lambda R_{\text{H}} Z^2} = \frac{1}{\lambda R_{\text{H}}} \rightarrow \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{4689 \cdot 10^{-10} \cdot 44.044 \cdot 10^6} = 0.0486$$

$n_1=1, n_2=2, 3, 4, \dots$

$(1/1^2 - 1/2^2) > 0.75$  transition exclue

$n_1=2, n_2=3, 4, 5, \dots$

$(1/2^2 - 1/3^2) > 0.1389$  transition exclue

$n_1=3, n_2=4, 5,$

6, .....

$(1/3^2 - 1/4^2) = 0.048$  il s'agit donc de la transition de 4  $\rightarrow$  3

De la même manière pour les 2 autres longueurs d'onde

$\lambda = 4689 \text{ \AA}$  (visible)  $n_2=4, n_1=3$

$\lambda = 3205 \text{ \AA}$  (UV)  $n_2=5, n_1=3$

$\lambda = 2535 \text{ \AA}$  (UV)  $n_2=6, n_1=3$

5-Pour l'atome d'hydrogène  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{R_{\text{He}^+}}{Z^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

Pour la transition 4  $\rightarrow$  3  $\lambda = 1.876 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$

5  $\rightarrow$  3  $\lambda = 1.287 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$

6  $\rightarrow$  3  $\lambda = 1.095 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$

## Corrigé des Qcm chapitre III

### Qcm III.1

(Réponse B)

Le modèle de Bohr est valable pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes.

### Qcm III.2

(Réponse D)

Deuxième état excité  $n_1=3$  troisième état excité  $n_2=4$

$$\Delta E = h \cdot c \cdot Z^2 R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 16.1.1.10^7 \cdot \left( \frac{1}{9} - \frac{1}{16} \right)$$

$$\Delta E = 1.698 \cdot 10^{-18} \text{ Joule} = 1.698 \cdot 10^{-18} / 1.6 \cdot 10^{-19} = 10.6 \text{ eV}$$

### Qcm III.3

(Réponse D)

Le deuxième état excité correspond à  $n=3$

Le second potentiel d'ionisation correspond à  $E_{i2}$

$$E_{i2} = E_{\infty} - E_3 = \frac{-13.6}{\infty^2} - \frac{-13.6}{3^2} = 1.51 \text{ eV} = 1.51 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} = 2.42 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

### Qcm III.4

(Réponse A)

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 1.1 \cdot 10^7 \cdot 2^2 \cdot \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{4} \right) \Rightarrow \lambda = 30.3 \text{ nm}$$

### Qcm III.5

(Réponse B)

$$\frac{1}{\lambda R_H Z^2} = \frac{1}{1} - \frac{1}{4} = 0.75 \Rightarrow Z^2 = \frac{1}{0.75 \cdot \lambda R_H} = \frac{1}{0.75 \cdot 135 \cdot 10^{-10} \cdot 1.1 \cdot 10^7} \Rightarrow Z^2 = 9 \Rightarrow Z = 3$$

## Chapitre IV: La classification périodique

### Rappel de cours

La classification périodique des éléments est née d'un besoin fondamental, organiser les nombreux éléments chimiques découverts au fil du temps selon des critères rationnels. Au XIXe siècle, plusieurs chimistes ont tenté de regrouper les éléments selon leurs propriétés, mais c'est Dmitri Mendeleïev, en 1869, qui propose une version révolutionnaire, un tableau dans lequel les éléments sont classés par masse atomique croissante et selon la périodicité de leurs propriétés chimiques. Son génie réside dans sa capacité à prédire l'existence et les propriétés d'éléments encore inconnus. Plus tard, en 1913, Henry Moseley établit que les propriétés chimiques dépendent non pas de la masse atomique, mais du numéro atomique (nombre de protons). Cette découverte ancre définitivement la classification dans les fondements de la physique atomique et de la mécanique quantique. Aujourd'hui, le tableau périodique est structuré en blocs électroniques (s, p, d, f) et permet de comprendre la structure des atomes, la réactivité chimique, ainsi que les propriétés des matériaux.

### 1 Les nombres quantiques

Selon le modèle de Bohr l'électron tourne autour du noyau sur des orbites circulaires. Chaque orbite est représentée par  $n$  (le nombre quantique principal) qui peut prendre les valeurs  $n=1, 2, \dots, \infty$

**a- Le nombre quantique principal  $n$**  caractérise une couche électronique  $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$   
 $n=1$  la couche K,  $n=2$  la couche L,  $n=3$  la couche M,  $n=4$  la couche N.

**b- Le nombre quantique secondaire  $l$**  caractérise une sous couche  $0 \leq l \leq n-1$ . Pour identifier les sous-couches, on utilise les symboles suivants

$l$	0	1	2	3
symbole	s	p	d	f

**Exemple** :  $n=1 \Rightarrow l=0 \Rightarrow$  il ya une seule sous couche s

**c- Le nombre quantique magnétique  $m$** , représente l'orientation de l'orbite dans l'espace.


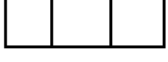
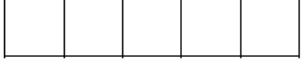

$m$  prend toutes les valeurs entre  $-l \leq m \leq +l$

**Exemple** :  $l=1 \Rightarrow m=-1, 0, 1$

**d- Le nombre quantique de spin.**  $s$  le moment magnétique propre de l'électron, il prend les valeurs  $+1/2$  et  $-1/2$ . Selon la mécanique quantique on remplace le mot orbite par orbitale atomique (OA) une OA est représentée par une lacune ou case quantique

OA=

Chaque valeur de  $m$  correspond à une OA  $\Rightarrow$  représenté par une lacune (case quantique). Dans une orbitale atomique, on ne peut pas mettre plus de deux électrons, les électrons qui possèdent les mêmes nombre quantiques ( $n, l, m, s$ ) se trouvent dans la même case quantique

Sous couche (l)	0	1	2	3
Type d'orbitale	s	p	d	f
m	0	-1, 0, 1	-2, -1, 0, 1, 2	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3
Nombre d'orbitales	1	3	5	7
Cases quantique				
Nombre maxi d'électrons	2	6	10	14

**Tableau IV.1** : Nombres quantiques et structure des sous-couches électroniques

## 2 Le Principe de stabilité

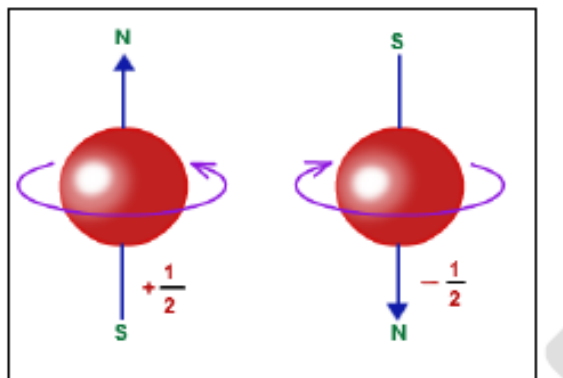
Le principe de stabilité est un concept fondamental en chimie atomique qui stipule que, dans un atome, les électrons occupent les orbitales disponibles présentant l'énergie la plus faible. Ce comportement tend à minimiser l'énergie totale de l'atome et explique l'ordre dans lequel les électrons s'y répartissent. Ainsi, lorsqu'on construit la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental, on commence par remplir les orbitales de plus basse énergie avant de passer aux orbitales de plus haute énergie. Ce principe est à la base de l'ordre de remplissage des niveaux électroniques et justifie les règles empiriques comme celle de Klechkowski, qui détermine la hiérarchie énergétique des orbitales atomiques. En effet, les électrons "cherchent" la configuration la plus stable possible, c'est-à-dire celle pour laquelle l'énergie totale de l'atome est la plus faible.

### 2.1 Principe de remplissage des orbitales

La configuration électronique d'un atome correspond à la manière dont ses électrons se répartissent dans les différentes orbitales atomiques. Cette répartition obéit à plusieurs règles fondamentales, qui découlent des lois de la mécanique quantique. Les deux principales sont le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund.

### 2.1.1 Principe d'exclusion de Pauli

Ce principe stipule: Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir les mêmes quatre nombres quantiques. Cela signifie que dans une même orbitale, il ne peut y avoir au maximum que deux électrons, et ceux-ci doivent obligatoirement avoir des spins opposés ( $m_s = +\frac{1}{2}$  et  $m_s = -\frac{1}{2}$ ).

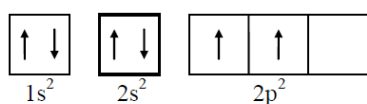


**Figure IV.1** : une orbitale, deux spins contraires

Une orbitale peut contenir au maximum deux électrons. Ces électrons doivent avoir des orientations de spin opposées (on les représente souvent par des flèches :  $\uparrow\downarrow$ ). L'orbitale 1s peut accueillir deux électrons : un avec  $m_s = +\frac{1}{2}$  et l'autre avec  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Une fois remplie, on passe à l'orbitale suivante selon l'ordre de Klechkowski.

### 2.1.2 La règle de Hund :

(ou règle du maximum de multiplicité) affirme que dans un même sous-niveau d'énergie (orbitales de même type : p, d, f), les électrons occupent un maximum d'orbitales singly (un par un) avec des spins parallèles avant tout appariement. Exemple  ${}_6\text{C}$



### 2.1.3 La règle de Klechkowski

Constitue l'un des outils de base qui permet la répartition des électrons dans les différents orbitaux atomiques. Le remplissage doit se faire selon l'ordre croissant de l'énergie des orbitales atomiques. Ainsi, on aboutit à l'état fondamental le plus stable. Le niveau d'énergie des orbitales augmente avec  $(n + l)$ . Par exemple pour l'orbitale 2p et l'orbitale 3s, on a respectivement  $n+l=2+1=3$  et  $n+l=3+0=3$

La valeur  $(n+l)$  est constante =3, on remplit donc 2p en premier ( $n$  plus petit=2) et ensuite on remplit 3s ( $n=3$ ). L'ordre de remplissage est représenté dans le schéma ci-dessous

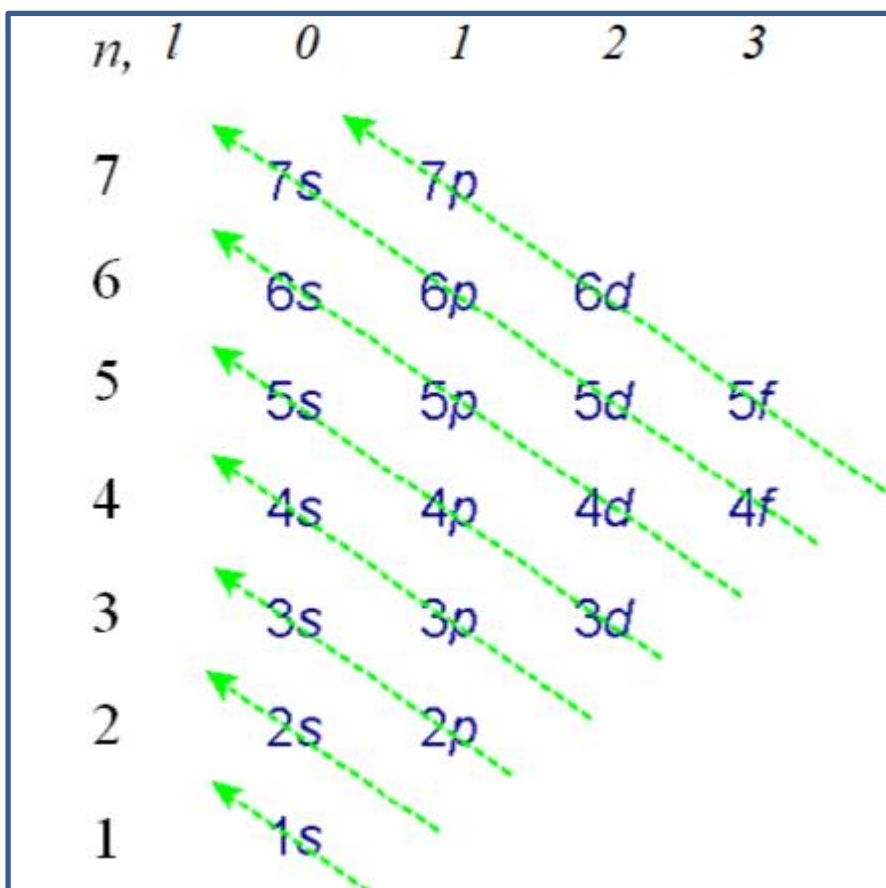
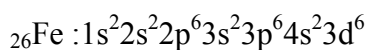
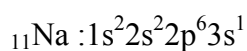


Figure IV.2 : Règles de remplissage des orbitales atomique

Le remplissage doit se faire selon l'ordre croissant de l'énergie des orbitales atomiques. Ainsi, on aboutit à l'état fondamental (le plus stable). Le niveau d'énergie des orbitales augmente avec  $(n + l)$ . Si deux niveaux ont la même valeur de  $(n + l)$  le niveau le plus stable est celui qui possède  $n$  le plus petit. La distribution des électrons se fait selon la règle de Klechkowski (**la valeur croissante de  $n+l$** )

**Exemple**



**2.2 Le tableau périodique**

En 1869 Mendeliev avait classé les éléments selon leurs masse atomique, le premier tableau périodique contenait 63 éléments. La disposition moderne du tableau périodique est caractérisé par des rangées horizontales (périodes) et des colonnes verticales famille ou groupe) le nouveau classement est fait selon  $Z$  croissant de la gauche vers la droite et du haut vers le bas. Le tableau périodique est constitué de 7 lignes appelées période et de 18 colonnes appelées familles ou groupes. Les éléments d'une même période ont le même nombre quantique principal  $n$ . Les

éléments appartenant à une même colonne ont généralement la même structure électronique externe.

### 2.2.1 Les périodes

Elles sont représentées par 7 lignes

#### La 1ère période $n=1$ (couche K)

C'est une période très courte, où on remplit la sous couche 1s (1e) et 2s (2e)  $\Rightarrow$  2 éléments H:  $1s^1$  et He:  $1s^2$

#### La 2ème période $n=2$ (couche L)

Dans cette période on commence par le remplissage de la sous couche 2s ensuite 2p c'est-à-dire  $2s^2 2p^6 \Rightarrow$  8 éléments

Li, Be, B, C, N, O, F, Ne

#### La 3ème période $n=3$ (couche M)

On commence par le remplissage de la sous couche 3s et en fin 3p c'est-à-dire  $3s^2 3p^6 \Rightarrow$  8 électrons donc 8 éléments

$_{11}\text{Na} \longrightarrow \text{ }_{18}\text{Ar}$

#### La 4<sup>ème</sup> période $n=4$ (couche N)

On commence par le remplissage de 4s ensuite 3d et en fin 4p (18 électrons)  $\Rightarrow$  18 éléments

$_{19}\text{K} \longrightarrow \text{ }_{36}\text{Kr}$

Chrome (Cr):  $Z=24$  on attend la configuration suivante :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ . Mais la configuration la plus stable :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$  (plus stable). Le cuivre Cu)  $Z=29$ : on attend la configuration suivante  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ . Mais la configuration la plus stable :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

**Remarque:** lorsqu'une sous couche d peut être complètement remplie (10 électrons) ou à moitié remplie (5 électrons), la configuration électronique qui en résulte est plus stable.

#### La 5ème période $n=5$

Elle correspond au remplissage des sous couches 5s 4d 5p  $\Rightarrow$  (18 éléments).

$_{37}\text{Rb} \longrightarrow \text{ }_{54}\text{Xe}$

$_{47}\text{Ag}: \text{ }_{36}[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$

#### Cas particuliers

$_{42}\text{Mo}: \text{ }_{36}[\text{Kr}] 5s^1 4d^5$

#### La 6ème période $n=6$

Elle correspond au remplissage des sous couches  $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$   $(2+14+10+6)=32$  éléments

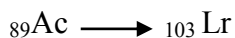
$_{55}\text{Cs} \longrightarrow \text{ }_{86}\text{Rn}$

On appelle les éléments qui correspondent au remplissage de la sous couche 4f les lanthanides

$_{57}\text{La} \longrightarrow \text{ }_{71}\text{Lu}$

## La 7<sup>ème</sup> période n=7

Elle correspond au remplissage des sous couches 7s 5f 6d 7p (2+14+10+6)=32 éléments. On appelle les éléments qui correspondent au remplissage de la sous couche 5f les actinides

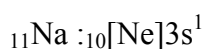
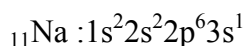


### 2.2.2 Les électrons de cœur et les électrons de valence

#### a-les électrons de cœur

Ce sont les électrons qui présentent la structure du gaz rare qui précède cet élément et on ajoute les électrons de la sous couche d et f si elles sont complètement remplies ( $d^{10}$  et  $f^{14}$ )

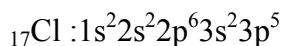
*Exemple:*



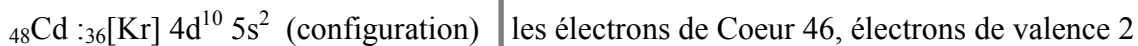
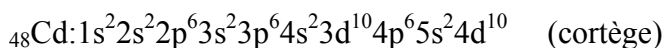
les électrons cœur =10

#### b les électrons de valence

Ce sont les électrons qui suivent les électrons de cœur et appelés électrons externes, ils présentent la structure électronique externe (SEE)



les électrons de valence =7



les électrons de Cœur 46, électrons de valence 2

### 2.2.3 Les colonnes (18 colonnes)

Les éléments appartenant à une même colonne ont généralement la même structure électronique externe (SEE) (même nombre d'électrons de valence). Il existe deux groupes ou deux familles dans le tableau périodique. Les éléments appartenant au groupe A possèdent la structure électronique externe (SEE) de type  $ns$  ou  $ns np$ . Les éléments appartenant au groupe B possèdent une configuration électronique de type [gaz rare]  $(n-1)d^y ns^x$  ( $1 \leq y \leq 10$ ) ( $x=1$  ou  $x=2$ )

#### La 1<sup>ère</sup> colonne : groupe I<sub>A</sub>

Elle rassemble les éléments de la première colonne leur SEE est  $ns^1$ . Ils ont un électron sur leur couche externe qu'ils perdent facilement pour donner des cations monovalents :  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ .

**La 2<sup>ème</sup> colonne :** groupe II<sub>A</sub>. La SEE :  $ns^2$ . Les éléments de cette colonne perdent facilement deux électrons de leurs couches externes pour donner des cations bivalents:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$

#### Les colonnes de 3 à 12

Ce sont des éléments de transitions qui possèdent une configuration de type [gaz rare]  $(n-1)d^x ns^y$  ( $10 \leq x \leq 1$  ;  $y=1$  ou  $2$ ), III<sub>B</sub> : [gaz rare]  $ns^2 (n-1)d^1$ , IV<sub>B</sub> : [gaz rare]  $ns^2 (n-1)d^2$ , V<sub>B</sub> : [gaz rare]  $ns^2$

$(n-1)d^3$ , VI<sub>B</sub>: [gaz rare]  $ns^1 (n-1)d^5$ . Les éléments de cette colonne donnent des cations à valence multiple comme :  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , VII<sub>B</sub>: [gaz rare]  $ns^2 (n-1)d^5$ , VIII<sub>B</sub>: [gaz rare]  $ns^2 (n-1)d^6$ ,  $ns^2 (n-1)d^7$ ,  $ns^2 (n-1)d^8$ , I<sub>B</sub>: [gaz rare]  $ns^1 (n-1)d^{10}$ , II<sub>B</sub>: [gaz rare]  $ns^2 (n-1)d^{10}$

**La colonne 13:** groupe III<sub>A</sub> la famille du bore (B). La SEE de cette famille est de type  $ns^2 np^1$ , les éléments de cette colonne ont tendance à donner facilement trois électrons pour saturer le niveau d'énergie et à former un cation de charge (+3)  $B^{3+}$ ,  $Al^{3+}$

#### **La colonne 14: groupe IV<sub>A</sub>**

Appelée aussi famille du Carbone, la SEE est de type  $ns^2 np^2$ . Les éléments de cette famille possèdent 4 électrons de valence donc ils forment des cations tétravalents (+4).

**La colonne 15:** la famille de l'Azote (groupe V<sub>A</sub>). Les Azotides possèdent 5 électrons de valence, ils ont tendance à gagner 3é pour former une charge(-3) :  $N^3$  ;  $P^3$ . La SEE est de type  $ns^2 np^3$ .

**La colonne 16:** la famille de l'oxygène (groupe VI<sub>A</sub>) . La SEE est de type  $ns^2 np^4$ . Les éléments de cette colonne ont tendance à attirer deux électrons pour former des anions de charge (-2) :  $O^{2-}$  ;  $S^{2-}$

**La colonne 17 :** (Famille des halogènes) groupe VII<sub>A</sub> . La SEE est de type  $ns^2 np^5$ . Les halogènes ont 7 électrons sur leur couche externe et vont donc facilement en gagner un pour former des ions de charge (-1) :  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$

**La colonne 18 :** (Famille des gaz rares) groupe VIII<sub>A</sub>. He, Ne, Ar, Kr, Xe. Ce sont les éléments chimiques les plus stables (couche de valence totalement remplie).

### **2.3 La détermination de la position d'un élément dans le tableau périodique**

Pour déterminer la position d'un élément il faut déterminer sa période: c'est la plus grande valeur de n dans le cortège ou la configuration

#### **Exemple**

${}_{19}K : {}_{18}[Ar]4s^1$                       **n=4 ⇒ 4<sup>ème</sup> période**

${}_{42}Mo : {}_{36}[Kr]4d^5 5s^1$                       **n=5 ⇒ 5<sup>ème</sup> période**

**Déterminer son groupe :** Le nombre d'électrons de valence correspond au chiffre romain du groupe et le type de SEE détermine s'il appartient au groupe A ou au groupe B.

${}_{17}Cl : {}_{10}[Ne] 3s^2 3p^5$  **n= 3 ⇒ 3<sup>ème</sup> période**

SEE : ns np ⇒ sous-groupe A

**7é de valences ⇒ VII ⇒ groupe VII A**

${}_{23}V : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6/4s^2 3d^3$                       **n= 4 ⇒ 4<sup>ème</sup> période**

${}_{23}V : {}_{18}[Ar]3d^3 4s^2$                       **SEE : [gaz rare] (n-1)d ns ⇒ groupe B ⇒ groupe V<sub>B</sub>**

**5é de valences ⇒ V**

## 2.4 Les familles chimiques

Les familles d'éléments considérées, par leur usage ou leur abondance, comme les plus importantes sont :

### Les alcalins:

Les éléments du groupe ( $I_A$ ) situés à l'extrême gauche du tableau périodique, les alcalins n'ont qu'un électron sur leur dernier niveau d'énergie. Ils auront tendance à céder facilement cet électron pour saturer le niveau d'énergie précédent et devenir stable comme un gaz rare.

### Les alcalino-terreux:

Le groupe ( $II_A$ ), celui des métaux alcalino-terreux, contient 6 éléments: (Be, Mg, Ca, Sr, Ba et Ra) qui est radioactif. Ces éléments sont très électropositifs.

### Les halogènes:

Le groupe ( $VII_A$ ), ces éléments possèdent sept électrons de valence, et ils auront de fortes tendances à réagir avec d'autres éléments, soit par un lien ionique, soit par un lien covalent, afin d'acquérir la structure électronique des gaz rares.

### Les métaux de transition :

Ce sont les éléments dont la dernière couche  $s$  est saturée à deux électrons alors que la sous-couche ( $d$ ) est incomplètement remplie. Cette famille est en fait regroupée sur une même période et comporte les éléments de numéro atomique compris entre 21 et 30 (du Scandium au Zinc). Elle possède les caractéristiques des métaux mais son comportement chimique est assez particulier.

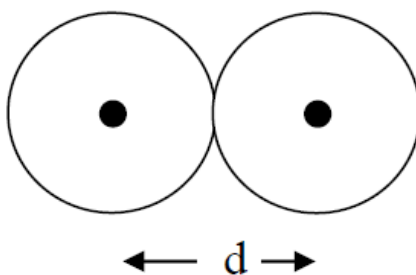
### Les gaz rares

groupe  $VIII_A$  appelés gaz nobles ou gaz inertes, sont un groupe d'éléments chimiques qui se trouvent dans la dernière colonne (groupe 18) du tableau périodique. Ce sont Hélium (He), Néon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xénon (Xe).

## 2.5 Périodicité de certaines propriétés

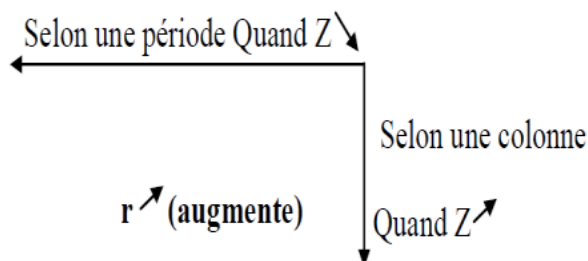
### a Le rayon atomique ( $r$ ) :

C'est la distance entre le noyau et la limite du nuage électronique formé par les électrons. On le définit aussi comme la mi-distance entre 2 atomes voisins d'un même élément.

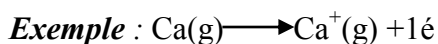


**Selon une même période :** Quand Z augmente, le nombre de protons augmente et la force d'attraction entre le noyau et les électrons va augmenter : **le rayon va diminuer.**

**Selon une même colonne :** Quand Z augmente, le nombre de couches augmente et la force d'attraction entre le noyau et les électrons va diminuer : **le rayon va augmenter.**



**b- L'énergie d'ionisation :** est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à un atome (ou un ion) à l'état **gazeux**, pour former un **ion** positif, En d'autres termes : c'est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour qu'il perde un électron et devienne un **cation**

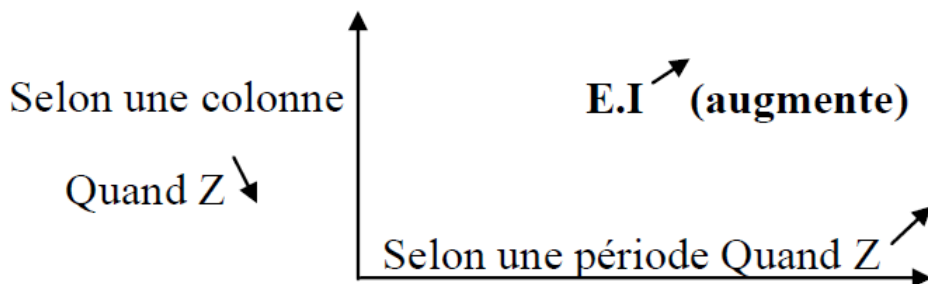


L'énergie d'ionisation augmente de gauche vers la droite le long d'une période et du bas en haut le long d'une colonne

**Remarque :**

\* il existe une énergie de deuxième ionisation, si on extrait deux électrons, .....

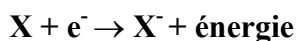
\*\* Dans le tableau périodique des éléments l'énergie d'ionisation diminue de haut en bas et augmente de gauche à droite.



**c) Affinité électronique (A.E) :**

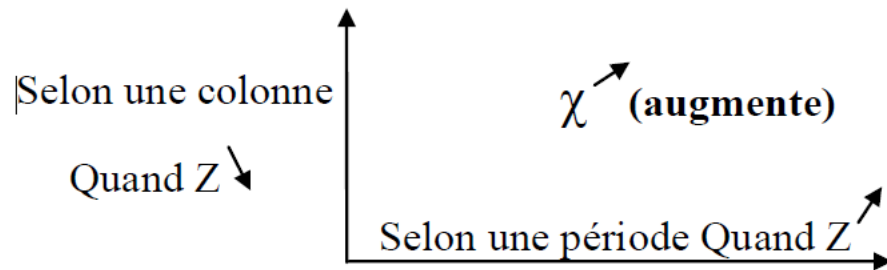
C'est le phénomène inverse de l'ionisation (appelée aussi énergie d'attraction électronique).

L'affinité électronique d'un atome X est l'énergie mise en jeu lorsque cet atome capte un électron.



#### d- L'électronégativité $\chi$

C'est la capacité d'un atome B à attirer vers lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome A. Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif.  $\chi$  varie comme  $E_i$

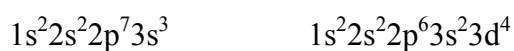


## Exercices du Chapitre IV

### Exercice IV.1

a-Quels sont les quatre nombres quantiques

b-Soient les configurations électroniques suivantes :



Déterminer les configurations correctes ?

c-Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

-Si  $l=1$  l'électron est dans une orbitale d

-Si  $n=2$ ,  $m$  peut être égal à -1

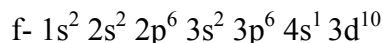
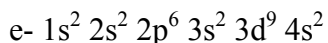
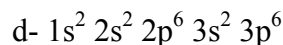
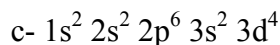
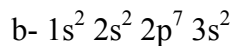
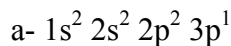
-Pour un électron d,  $m$  peut-il avoir la valeur 3 ?

-Si  $l=2$  la sous couche correspondante peut-elle recevoir au plus 10 électrons ?

### Exercice IV.2

1.Énoncer les règles et principes qui permettent d'établir la structure électronique d'un atome.

2.Parmi les configurations électroniques suivantes, lesquelles sont fausses ? Quelles règles ne respectent-elles pas ?



### Exercice IV.3

1- Quel est l'ion le plus stable que l'on peut obtenir à partir des éléments suivants:  ${}_4\text{Be}$   ${}_{55}\text{Cs}$   ${}_{52}\text{Te}$  et  ${}_9\text{F}$ .

2- Classer les éléments suivants:  ${}_{34}\text{Se}^{-2}$ ;  ${}_{35}\text{Br}^-$ ;  ${}_{37}\text{Rb}^+$  et  ${}_{38}\text{Sr}^{+2}$  selon l'ordre croissant de leur rayon atomique.

3- Classer les éléments suivants:  ${}_{35}\text{Br}$  et  ${}_{35}\text{Br}^-$  selon l'ordre croissant du rayon atomique.

4- Classer les éléments suivants :  ${}_{11}\text{Na}$  et  ${}_{11}\text{Na}^+$  selon l'ordre croissant du rayon atomique

### Exercice IV.4

Trouver la configuration électronique des éléments suivants et donner les ions possibles qu'ils peuvent former :

1. D'un alcalin de numéro atomique  $Z$  supérieur à 12. 2. D'un alcalino-terreux de numéro atomique égale à 12. 3. D'un halogène de numéro atomique inférieur à 10. 4. D'un gaz rare de même période

que le chlore ( $Z = 17$ ). **5.** Du troisième halogène. **6.** Du deuxième métal de transition. **7.** Du quatrième alcalin.

### **Exercice IV.5**

1-Donner les configurations électroniques des éléments A, B, C, D, sachant que:

-A<sup>3+</sup> présente la structure du Néon  $Z=10$

-B appartient à la même période que A. Il manque deux électrons à B pour avoir la configuration d'un gaz rare.

-C<sup>+</sup> à la configuration d'un gaz rare qui appartient à la période de B.

-D possède moins de 15 électrons et 2 électrons célibataires à l'état fondamental, il appartient à la même période que le sodium  ${}_{11}\text{Na}$

### **Exercice IV.6**

Soient les atomes et les ions suivants:

${}_{11}\text{Na}$ ,  ${}_{17}\text{Cl}$ , ;  ${}_{18}\text{Ar}$   ${}_{37}\text{Rb}$ ,  ${}_{24}\text{Cr}$ ,  ${}_{29}\text{Cu}$ ,  ${}_{28}\text{Ni}$ ,  ${}_{42}\text{Mo}$ ,  ${}_{47}\text{Ag}$ ,  ${}_{50}\text{Sn}$ ,  ${}_{29}\text{Cu}^+$ ,  ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ .

a- Remplissez le tableau suivant :

Elément	Configuration électronique	couche de valence	Période	Groupe	Sous-groupe

b-Parmi les éléments, citer ceux qui présentent un caractère de transition, un halogène, un alcalin, un gaz rare.

### **Exercice IV.7**

Soient les séries des éléments suivants:

**Série 1**  ${}_{18}\text{Ar}$ ,  ${}_{34}\text{Se}$ ,  ${}_{20}\text{Ca}$ ,  ${}_{10}\text{Ne}$ ,  ${}_{36}\text{Kr}$ ,  ${}_{31}\text{Ga}$

**Série 2** :  ${}_{12}\text{Mg}$ ,  ${}_{14}\text{Si}$ ,  ${}_{18}\text{Ar}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{38}\text{Sr}$ ,  ${}_{20}\text{Ca}$

**Série 3** :  ${}_{55}\text{Cs}$ ,  ${}_{11}\text{Na}$ ,  ${}_{19}\text{K}$ ,  ${}_{15}\text{P}$ ,  ${}_{18}\text{Ar}$

1-positionner les éléments dans le tableau périodique.

2- Dans la série 1, classez les éléments par ordre de rayon croissant

3- Dans la série 2, classez les éléments par ordre d'énergie d'ionisation croissante

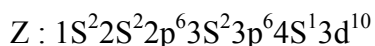
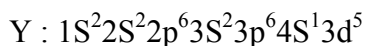
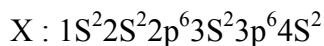
4-Dans la série 3 classez les éléments par ordre d'électronégativité croissante



- C- Peuvent gagner 2 électrons
- D- ne forment pas d'ions
- E- Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm IV.3**

Soient les éléments suivants



- A- Z a un rayon atomique inférieur à X
- B- Y a une énergie d'ionisation supérieure à X mais inférieure à Z
- C- Ces éléments appartiennent au même groupe
- D- Ces 3 éléments sont des éléments de transition
- E- Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm IV.4**

Les orbitales suivantes peuvent-elles exister?

- A-  $n=1$        $l=0$        $m=1$
- B-  $n=2$        $l=1$        $m=-1$
- C-  $n=3$        $l=-2$        $m=4$
- D-  $n=3$        $l=2$        $m=3$
- E- Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm IV.5**

A l'état fondamental le soufre  ${}_{16}S$

- A- A une énergie d'ionisation plus faible que le chlore  ${}_{17}Cl$
- B- Il est moins électronégatif que le silicium  ${}_{14}Si$
- C- Il est plus électronégatif que l'oxygène  ${}_{8}O$
- D- Il a un rayon atomique plus grand que l'argon  ${}_{18}Ar$
- E- Aucune réponse n'est correcte

## Corrigé des Exercices du Chapitre IV

### Exercice IV.1

A/

1. la signification des quatre nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ , et les relations entre eux ?

- $n$ =le nombre quantique principal  $n > 0$  ( $n=1,2,3,4,5,\dots,\infty$ )

-Définit une couche électronique ou un niveau d'énergie

-Chaque couche principale  $n$ , contient  $2n^2$  électrons au maximum

- $l$ =nombre quantique secondaire ou azimutal,  $0 \leq l \leq n-1$

-Définit la forme de l'orbitale atomique (OA) ou une sous couche électronique

$l$	0	1	2	3
Sous-Couche	s	p	d	f

- $m$  : nombre quantique magnétique  $-l \leq m \leq +l$

-Chaque Sous-couche contient  $(2l+1)$  valeurs de «  $m$  » et chaque valeur de  $m$  correspond une OA et chaque orbitale peut contenir au maximum 2 électrons.

Sous-Couche	$s(l=0)$	$p(l=1)$	$d(l=2)$	$f(l=3)$
$m$	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3
Nombre OA	1	3	5	7

- $s$  ou  $m_s$  est le nombre quantique spin, il ne peut prendre que deux valeurs  $+1/2$ ,  $-1/2$

2. le nombre de couches secondaires (Sous-Couche) que contient chacune des couches électroniques principales K, L, M et N

-Chaque correspond à un niveau d'énergie

**Couche K**  $\longrightarrow$  au niveau d'énergie  $n=1$

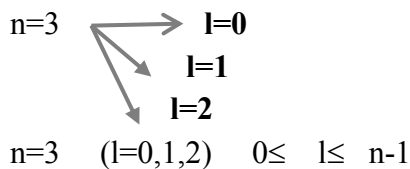
**Couche L**  $\longrightarrow$  au niveau d'énergie  $n=2$

**Couche M**  $\longrightarrow$  au niveau d'énergie  $n=3$

**Couche N**  $\longrightarrow$  au niveau d'énergie  $n=4$

	K	L	M	N
$n$	1	2	3	4
Types de Sous-Couche	s	s, p	s, p, d	s, p, d, f
Nombre de Sous-Couche	1	2	3	4

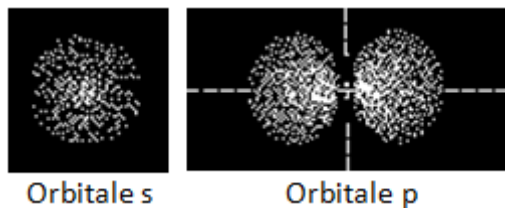
3- les orbitales où peut se trouver un électron de niveau énergétique  $n=3$



$l$	0	1	2
$m$	0	-1,0,1	-2,-1,0,1,2
Orbitales atomiques	1OA(S)	3OA(P)	5OA(d)

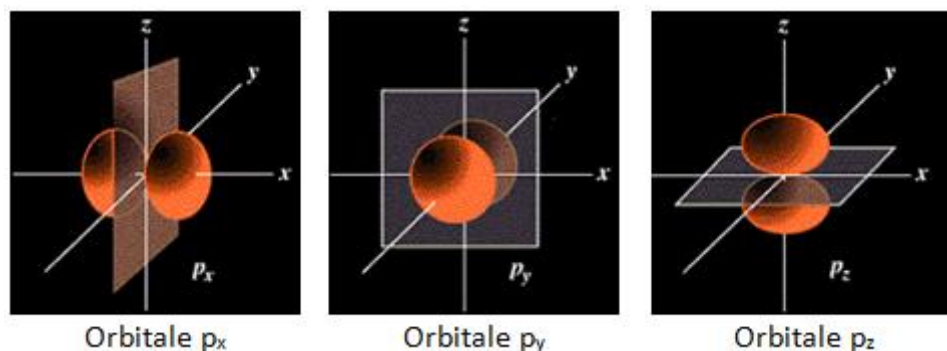
A  $n=3$ , il y a (**9 orbitales atomiques**) où peut se trouver un électron de niveau énergétique  $n=3$ .

4- Représentation des orbitales 1s, 2p



-L'orbitale s est sphérique ( $l = 0$ ),

-L'orbitale p ( $l = 1$ ) est formée de 2 lobes centrés sur un axe commun. Il y a 3 orbitales p, ( $m = -1, 0, +1$ ),  $p_x$  suivant l'axe des x,  $p_y$  suivant l'axe des y et  $p_z$  suivant l'axe des z,



**B/**

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

- Si  $l=1$ , l'électron est dans une orbitale d  $\longrightarrow$  fausse  $l=1$  l'électron est dans l'orbitale p

- Si  $n=2$ ,  $m_l$  peut être à -1  $\longrightarrow$  juste  $n=2 \quad (l=0, m=0), (l=1, m=-1, 0, 1)$

- Pour un électron d,  $m_l$  peut avoir la valeur 3  $\longrightarrow$  fausse pour un électron d ( $l=2$ )

Donc ( $m=-2,-1, 0,+1, +2$ )

- Si  $l=2$ , la sous couche correspondante peut recevoir au plus 10 électrons  $\longrightarrow$  fausse elle ne peut recevoir plus de 10 électrons

- Le nombre n d'un électron d'une sous couche f peut être égal à 3  $\longrightarrow$  fausse sous couche  $n=4$

## Exercice VI.2

**A/:**

1-Règles et principes qui permettent d'établir la structure électronique d'un atome.

**a-Règle de stabilité:** les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas.

**b-Règle de Pauli ou principe d'exclusion** deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

**c-Règle de Hund:** l'état électronique stable correspond à un maximum de spins parallèles

*Exemple :* Atome d'oxygène

**Règle de HUND**

Dans un niveau d'énergie dégénéré on occupe d'abord  
tous les sous-niveaux par des électrons  
de spin parallèle

**Exemple : O**  $Z = 8$   $1s^2 2s^2 2p^4$

**1 s**   **2 s**   **2 p**

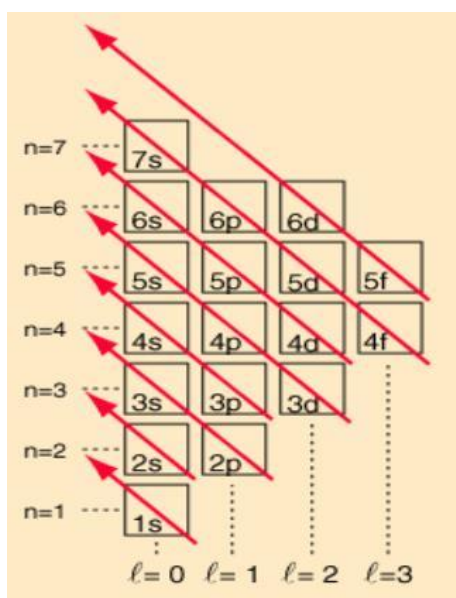
34

**d-Règle de Klechkowski :** le remplissage des sous couches se fait dans l'ordre de  $(n+l)$  croissant. Pour la même valeur de  $n+l$ , la sous couche avec la plus petite valeur de  $n$  a l'énergie la plus basse

*Exemple*

Orbitale atomique OA	3d	4s
N	3	4
L	2	0
$n+l$	5	4

$\Rightarrow$  l'OA4s a la plus petite valeur de  $n+l \Rightarrow$  elle se remplit la première



L'ordre est **1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s**.....

1. Parmi les configurations électroniques suivantes, lesquelles sont fausses ? Quelles règles ne respectent-elles pas ?

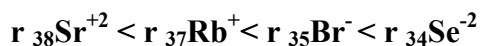
a) $1s^2 2s^2 2p^2 3p^1$	Fausse (Règle de stabilité et de Klechkowski non respectées)
b) $1s^2 2s^2 2p^7 3s^2$	Fausse 6 électrons maximum sur l'orbitale P
c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^4$	Fausse règle de Kchlekowski non respectée
d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	Juste
e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^9 4s^2$	Fausse règle de Kchlekowski non respectée

### Exercice IV.3

1-Chaque élément doit capter ou perdre des électrons afin d'acquérir une couche de valence semblable à celle d'un gaz rare et se transformer en ion plus stable.

Élément	Configuration électronique	L'ion le plus stable
${}_4\text{Be}$	$1s^2 2s^2$	${}_4\text{Be}^{2+}$
${}_9\text{F}$	$1s^2 2s^2 2p^5$	${}_9\text{F}^-$
${}_{52}\text{Te}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$	${}_{52}\text{Te}^{2-}$
${}_{55}\text{Cs}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$	${}_{55}\text{Cs}^+$

2- Les ions suivants  ${}_{34}\text{Se}^{2-}$  ;  ${}_{35}\text{Br}^-$  ;  ${}_{37}\text{Rb}^+$  et  ${}_{38}\text{Sr}^{+2}$  possédants tous 36 électrons donc ils sont iso-électronique. Leur classement croissant selon le rayon atomique se repose sur leurs nombres des protons (l'ion avec un nombre du proton plus grand possède un plus petit rayon):



3-  $r_{35}\text{Br} < r_{35}\text{Br}^-$

4-  $r_{11}\text{Na} > r_{11}\text{Na}^+$

Le rayon de l'ion  $\text{Br}^-$  est plus grand que celui de l'atome de Br parce que, lorsqu'un atome de brome gagne un électron pour devenir  $\text{Br}^-$ , il y a plus d'électrons qui se repoussent entre eux.

Cette répulsion entre les électrons fait que l'ensemble de l'ion s'étend un peu plus. En revanche, dans l'atome de Br, les électrons sont plus serrés autour du noyau.

$$r_{35}\text{Br} < r_{35}\text{Br}^-$$

Le rayon de l'ion  $\text{Na}^+$  est plus petit que celui de l'atome de Na, car lorsque l'atome de sodium (Na) perd un électron pour devenir  $\text{Na}^+$ , il y a moins d'électrons qui sont attirés par le noyau. Cela signifie que la force d'attraction du noyau sur les électrons restants devient plus forte, ce qui tire les électrons plus près du noyau et rétrécit l'ion.

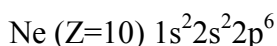
$$r_{11}\text{Na} > r_{11}\text{Na}^+$$

#### Exercice IV.4

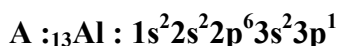
1-Configuration de A, B, C, D

##### **-Configuration de A**

$\text{A}^{3+}$  présente la même structure que le néon



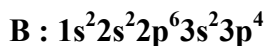
L'élément  $\text{A}^{3+}$  est l'élément A qui a perdu 3 électrons  $\Rightarrow$  A a 10+3 électrons  $\Rightarrow \text{A} \equiv {}_{13}\text{Al}$  Aluminium



##### **-Configuration de B**

B appartient à même période que A  $\Rightarrow n=3$  il lui manque 2 électrons pour qu'il ait la configuration d'un gaz rare  $3s^2 3p^6$  donc 18 électrons

B a donc  $18-2=16$  électrons  $\Rightarrow \text{B} \equiv {}_{16}\text{S}$  le soufre

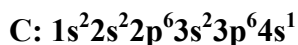


##### **-Configuration de C**

$\text{C}^+$  même période que B c'est à dire  $n=3$

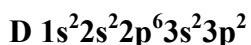
$\text{C}^+ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  donc, C possède  $18+1=19$  e<sup>-</sup> d'où sa configuration est:

$\text{C} \equiv {}_{19}\text{K}$  Potassium



##### **-Configuration D**

D appartient à la 3<sup>ème</sup> période et possède deux électrons célibataires, donc :  $\text{D} \equiv {}_{14}\text{Si}$



#### Exercice IV.5

Trouver la configuration électronique des éléments suivants et donner les ions possibles qu'ils peuvent former :

**1-D'un alcalin de numéro atomique Z supérieur à 12**

La structure de la couche externe d'un alcalin est  $nS^1$  numéro atomique supérieur à 12 le potassium  ${}_{19}K : [Ar]4s^1$  l'ion susceptible à former est  $K^+$  le potassium a tendance à perdre un électron pour se rapprocher de la structure du gaz rare le plus proche l'argon

### 2-D'un alcalino-terreux de numéro atomique égale à 12.

La structure de la couche externe  $ns^2$

${}_{12}Mg [Ne] 3s^2$  deux ions possibles  $Mg^{2+}$  et  $Mg^+$  l'ion le plus stable  $Mg^{2+}$  pour avoir la structure du gaz rare le plus proche  ${}_{10}Ne$

### 3-D'un halogène de numéro atomique inférieur à 10

La structure externe d'un halogène est  $ns^2np^5$  donc l'halogène de numéro atomique inférieur à 10 est le fluor l'ion susceptible est  $F^-$  le fluor qui a tendance à capter un électron pour avoir la structure du gaz rare le plus proche  ${}_{10}Ne$ .

### 4-D'un gaz rare de même période que le chlore (Z = 17).

Gaz rare qui appartient 3ème période est l'argon  ${}_{18}Ar$  (Z=18) il n'y a pas d'ionisation possible car son état est stable ; c'est un gaz inerte (il ne forme ni anion ni cation)

### 5-Du troisième halogène

Brome structure de la couche externe  $4s^24p^5$   ${}_{35}Br : [{}_{18}Ar]4s^23d^{10}4p^5$  l'ion est  $Br^-$  pour se rapprocher du krypton  ${}_{36}Kr$

### 6-Du deuxième métal de transition.

Le titane  $[Ar]4s^23d^2$  quatre ions possibles  $Ti^+$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  ( $Ti^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ) sont les ions les plus stables

Pour évaluer la stabilité de ces degrés d'oxydation, écrivons les structures électroniques associées à chaque degré d'oxydation :



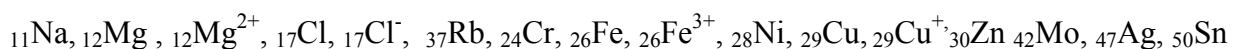
Une structure électronique est d'autant plus stable lorsqu'elle comporte des sous couches soit pleines, soit vides, soit à demi remplies. Les degrés d'oxydation les plus stables sont donc les degrés +2 et +4.

Puisque  $Ti^{4+}$  est isoélectronique du gaz rare argon : le degré +4 est le degré d'oxydation le plus stable du titane.

### 7-Du quatrième alcalin. ${}_{37}Rb Kr[5s^1]$

## Exercice IV.6

Soient les atomes et les ions suivants:



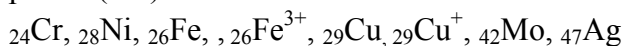
1-Remplissez le tableau suivant

**Remarques:** pour une question de stabilité la sous couche d doit être à moitié remplie ou totalement remplie



**On positionne** jamais les ions dans le tableau périodique on les assimile à un élément X que l'on positionne

Les éléments et ions qui ont un caractère de transition ont une structure électronique qui se termine par  $ns^2(n-1)d^x$   $X \leq 10$



**Les halogènes** ont une structure électronique qui se termine par  $ns^2np^5$  donc  ${}_{17}\text{Cl}$ .

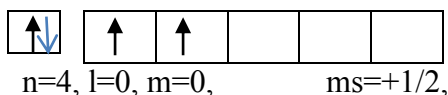
**Les alcalins** sont une structure qui se termine par  $ns^1$  donc  ${}_{37}\text{Rb}$

2-Ti appartient 4<sup>ème</sup> période et au groupe IV<sub>B</sub>



Elément	Configuration électronique	Couche de valence	période	Groupe	Sous groupe
${}_{11}\text{Na}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$3S^1$	3	I	IA
${}_{12}\text{Mg}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	$3S^2$	3	II	IIA
${}_{12}\text{Mg}^{2+}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$				
${}_{17}\text{Cl}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$				
${}_{17}\text{Cl}^-$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$3S^2 3P^5$	3	VII	VIIA
${}_{37}\text{Rb}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$	$5S^1$	5	I	IA
${}_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	$4S^1 3d^5$	4	VI	VI <sub>B</sub>
${}_{26}\text{Fe}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	$4S^2 3d^6$	4	VIII	VIII <sub>B</sub>
${}_{26}\text{Fe}^{3+}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$				
${}_{28}\text{Ni}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$		4	VIII	VIII <sub>B</sub>
${}_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	$4S^1 3d^{10}$	4	I	I <sub>B</sub>
${}_{29}\text{Cu}^+$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$				
${}_{30}\text{Zn}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	$4S^2 3d^{10}$	4	II	II <sub>B</sub>
${}_{42}\text{Mo}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$	$5S^1 4d^5$	5	VI	VI <sub>B</sub>
${}_{47}\text{Ag}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$	$5S^1 4d^{10}$	5	I	I <sub>B</sub>

3- Les nombres quantiques des électrons de la couche de valence



$n=4, l=0, m=0, \quad ms=-1/2,$   
 $n=4, l=2, m=-2, \quad ms=+1/2$   
 $n=4, l=2, m=-1, \quad ms=+1/2$

### Exercice IV.7

IA										IIIA	IVA	VA	VIA		
	IIA VIIA														
X'										<sub>5</sub> B	<sub>6</sub> C		<sub>8</sub> O		<sub>10</sub> Ne
<sub>11</sub> Na	<sub>12</sub> Mg									X	<sub>14</sub> Si		<sub>16</sub> S	<sub>17</sub> Cl	<sub>18</sub> Ar
<sub>19</sub> K	<sub>20</sub> Ca									<sub>31</sub> Ga			<sub>34</sub> Se		<sub>36</sub> Kr
	<sub>38</sub> Sr														
<sub>55</sub> Cs															

Série 1 <sub>18</sub>Ar, <sub>34</sub>Se, <sub>20</sub>Ca, <sub>10</sub>Ne, <sub>36</sub>Kr, <sub>31</sub>Ga

#### Rayon atomique :

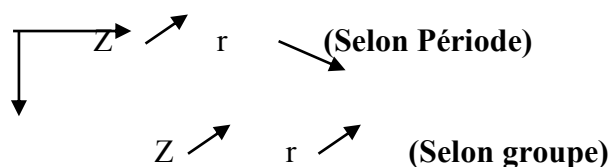
Dans une colonne du tableau périodique, quand le numéro de la période(n) augmente, le rayon atomique croit.

Dans une période, n est constant, Z augmente. L'effet d'écran variant peu, les électrons ont tendance à être plus attiré par le noyau et par conséquent le rayon diminue.

même période  $r_{Kr} < r_{Se} < r_{Ga} < r_{Ca}$

même colonne  $r_{Ne} < r_{Ar} < r_{Kr} \Rightarrow r_{Ne} < r_{Ar} < r_{Kr} < r_{Se} < r_{Ga} < r_{Ca}$

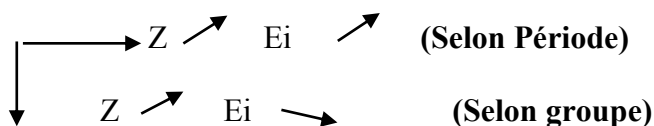
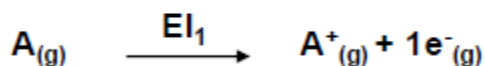
Classement final :  $r_{Ne} < r_{Ar} < r_{Kr} < r_{Se} < r_{Ga} < r_{Ca}$



Série 2 : <sub>12</sub>Mg, <sub>14</sub>Si, <sub>18</sub>Ar, <sub>16</sub>S, <sub>38</sub>Sr, <sub>20</sub>Ca

**Energie d'ionisation:** c'est l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un atome dans son état fondamental (première ionisation) ou à un ion (deuxième ou troisième ionisation) pour lui arracher un électron. Elle diminue quand le rayon atomique augmente et elle augmente quand le rayon diminue

## Énergie de première ionisation.



Dans la série 2 sur une même période  $Ei_{Mg} < Ei_{Si} < Ei_S < Ei_{Ar}$

Sur une même colonne  $Ei_{Sr} < Ei_{Ca} < Ei_{Mg}$

$\Rightarrow Ei_{Sr} < Ei_{Ca} < Ei_{Mg} < Ei_{Si} < Ei_S < Ei_{Ar}$

**Classement final:**  $Ei_{Sr} < Ei_{Ca} < Ei_{Mg} < Ei_{Si} < Ei_S < Ei_{Ar}$

**Électronégativité:** c'est la tendance d'un atome à attirer les électrons de la liaison. Elle varie dans le même sens que l'énergie d'ionisation

**Série 3:**  ${}_{55}Cs, {}_{11}Na, {}_{19}K, {}_{15}P, {}_{17}Cl$

$\chi_{Cs} < \chi_K < \chi_{Na} < \chi_B < \chi_P < \chi_{Cl}$

### Exercice IV.8

1- Soient les éléments suivants :  ${}_{16}S, {}_{17}Cl, {}_{19}K, {}_{24}Cr, {}_{34}Se$ .

•  ${}_{16}S$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^4$ ; ( $n = 3 \Rightarrow 3^{ème}$  ligne ; 6 électrons de valence sur la sous-couche "S et P"  $\Rightarrow$  le groupe VI<sub>A</sub>). La famille chimique est chalcogène et le bloc est "P". 2 électrons célibataires sur la s-couche "P"

La couche de valence :  $3s^2 3p^4$



•  ${}_{17}Cl$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^5$ ; ( $n = 3 \Rightarrow 3^{ème}$  ligne ; 7 électrons de valence sur la sous-couche "S et P"  $\Rightarrow$  le groupe VII<sub>A</sub>). La famille chimique est halogène et le bloc est "p". 1 électron célibataire sur la s-couche "p"

La couche de valence :  $3s^2 3p^5$



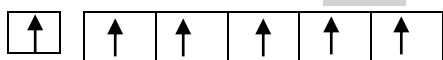
•  ${}_{19}K$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^1$ ; ( $n = 4 \Rightarrow 4^{ème}$  ligne ; 1 électron de valence sur la sous-couche "s"  $\Rightarrow$  le groupe I<sub>A</sub>). La famille chimique est métaux alcalins et le bloc est "s". 1 électron célibataire sur la s-couche "s"

La couche de valence :  $4s^1$



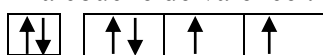
- ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^1 3d^5$ ; ( $n = 4 \Rightarrow 4^{\text{eme}}$  ligne ; 6 électrons de valence sur la sous-couche "S et d"  $\Rightarrow$  le groupe VI<sub>B</sub>). La famille chimique est métaux de transition et le bloc est "d". 6 électrons célibataires sur la s-couche "s et d"

La couche de valence :  $4s^1 3d^5$



- ${}_{34}\text{Se} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^4$ ; ( $n = 4 \Rightarrow 4^{\text{eme}}$  ligne ; 6 électrons de valence sur la sous-couche "S et P"  $\Rightarrow$  le groupe VI<sub>A</sub>). La famille chimique est chalcogène et le bloc est "P". 2 électrons célibataires sur la s-couche "P"

La couche de valence :  $4s^2 3d^{10} 4p^4$



- Les 4 nombres quantiques caractérisant l'électron célibataire dans l'élément K :

$4s^1$  :  $n = 4, l = 0, m_l = 0, m_s = \frac{1}{2}$

D'où la disposition suivante dans le tableau périodique :

<b>19K</b>					<b>24Cr</b>												<b>16S</b>	<b>17Cl</b>		

2-Les atomes S et Cl appartiennent à la période 3 alors que les atomes K , Cr et Se appartiennent à la période 4. Le rayon atomique croit en passant d'une période n à une période n+1 donc  $r(\text{K}, \text{Cr}, \text{Se}) > r(\text{S}, \text{Cl})$ , d'un autre côté le rayon atomique décroît de gauche à droite d'une période d'où le classement suivant :

$$r_{\text{K}} = 2,20^{\circ}\text{A} > r_{\text{Cr}} = 1,40^{\circ}\text{A} > r_{\text{Se}} = 1,15^{\circ}\text{A} > r_{\text{S}} = 1,00^{\circ}\text{A} > r_{\text{Cl}} = 0,79^{\circ}\text{A}.$$

3-Et pour l'électronégativité selon Pauling ( $\chi$ ) : C'est l'inverse qui se produit.

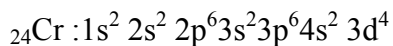
$$\chi_{\text{Cl}} = 3,16 > \chi_{\text{S}} = 2,58 > \chi_{\text{Se}} = 2,48 > \chi_{\text{Cr}} = 1,16 > r_{\text{K}} = 0,82$$

Cl est le plus électronégatif, par contre K est le plus électropositif.

## Corrigé des Qcm du Chapitre IV

### Qcm IV.1

(Réponse A)



Le 20<sup>ème</sup> électron est un électron de l'orbitale 4s il a les quatre nombres quantiques suivants

$$n=4, \quad l=0, \quad m=0, \quad s=-1/2$$

### Qcm IV.2

(Réponse B)

Les alcalins ont une structure externe  $ns^1$ , ils ont tendance à perdre 1 électron pour acquérir la structure du gaz rare le plus proche.

### Qcm IV.3

(Réponse A)

X appartient 4<sup>ème</sup> période groupe II<sub>A</sub>, Z appartient 4<sup>ème</sup> période groupe I<sub>B</sub> plus Z augmente plus le rayon diminue donc rayon de Z inférieur au rayon de X.

### Qcm IV.4

(Réponse B)

$$n \geq 1, \quad 0 \leq l \leq n-1 \quad -l \leq m \leq +l$$

La combinaison B vérifie les conditions citées ci-dessus

### Qcm IV.5

(Réponses A, D)

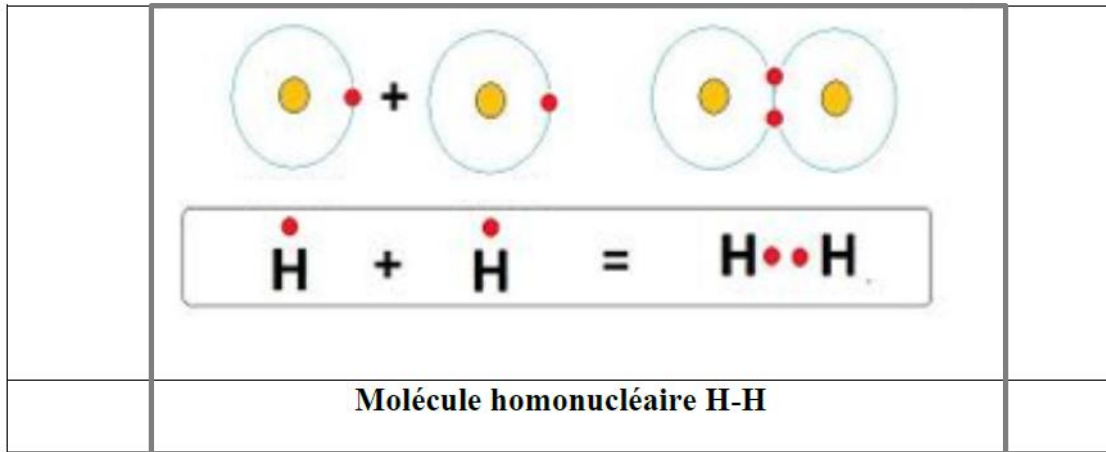
Le soufre et le chlore appartiennent à la même période plus Z augmente plus la force d'attraction croît plus l'énergie d'ionisation augmente, contrairement au rayon donc le rayon du soufre plus grand que le rayon de l'argon.

# Chapitre V : Les liaisons chimiques

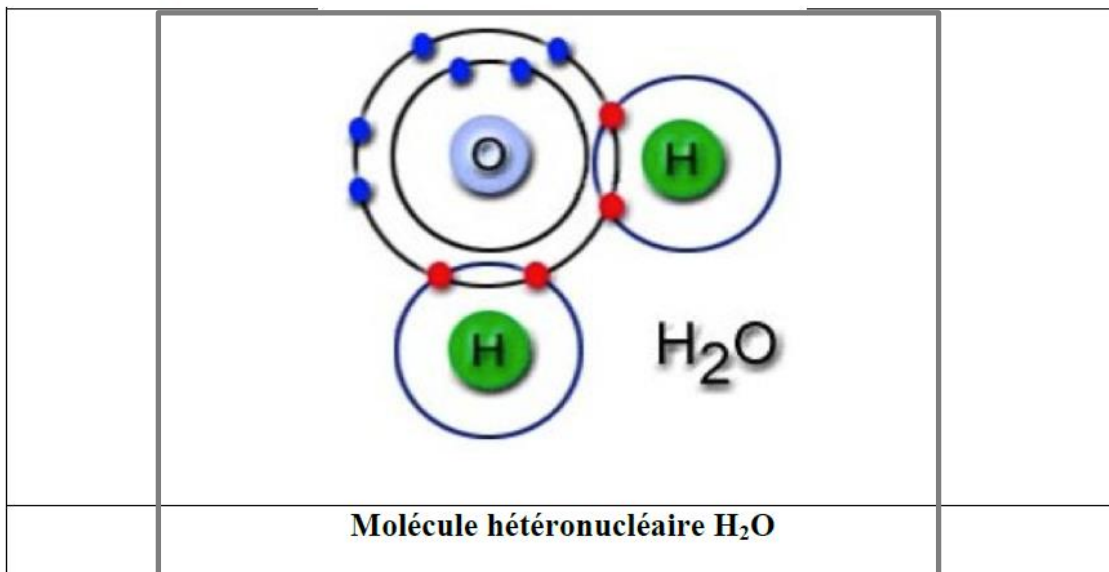
## Rappel de cours

### 1 Définitions

Une molécule est l'assemblage de deux ou plusieurs atomes. Une molécule homonucléaire est formée de noyaux identiques,  $H_2$ ;  $O_3$ ;  $S_6$



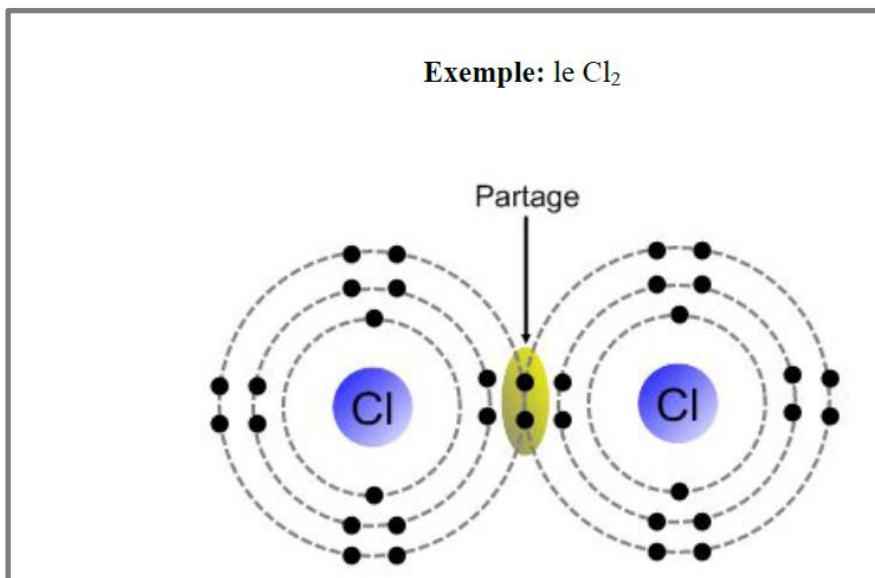
Une molécule hétéronucléaire est formée de noyaux différents,  $H_2O$ ,  $H_3PO_4$ . Il existe une quantité innombrable de molécules



### 1.1 Différents types de liaisons

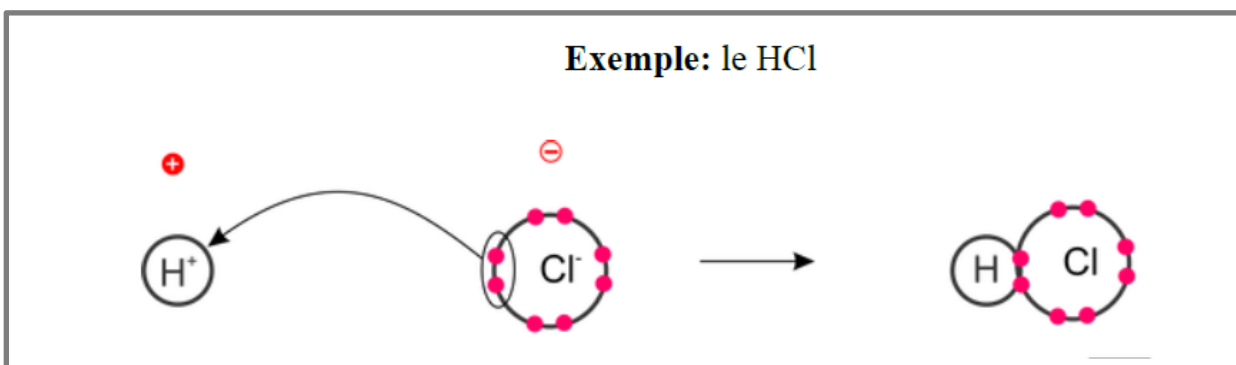
#### 1.1.1 La liaison covalente

La liaison covalente entre 2 atomes A et B non métalliques est la mise en commun de deux électrons. Chaque atome fournit un électron de valence.



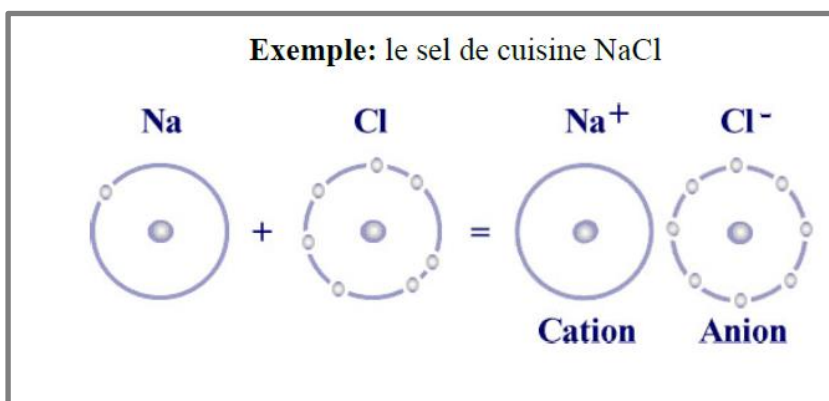
### 1.1.2 La liaison de coordination ou liaison dative ou donneur-accepteur

C'est la mise en commun de deux électrons entre deux atomes A et B. un des atomes fournit les deux électrons



### 1.1.3 La liaison ionique

Il n'y a pas de mise en commun d'électrons. Un atome (généralement un alcalin) cède son électron s<sup>1</sup> à l'autre atome



Le sodium a cédé son électron  $3s^1$  au chlore. Il devient  $Na^+$  et possède la configuration  $2s^2 2p^6$  (octet). Quant au chlore, sa configuration électronique était  $3s^2 3p^5$ , en acceptant l'électron de Na, il devient  $Cl^-$  et acquiert la configuration  $3s^2 3p^6$  (octet). « Octet ». (L'atome s'entoure de huit électrons de valence). Ce sont les forces coulombiennes qui assurent la cohésion du cristal.

## 1.2 Détermination du type de liaison par différence d'électronégativité

On peut avoir 3 types de liaisons chimiques identifiables selon la valeur de  $\Delta\lambda$  entre les atomes

Valeur de $\Delta\lambda$	Type de liaison chimique	Description de la liaison
$\Delta\lambda < 0.5$	Liaison covalente normale parfaite	Mise en commun des électrons
$0.5 < \Delta\lambda < 1.9$	Liaison covalente normale polarisée	Mise en commun non équilibrée d'électrons (charges partielles)
$\Delta\lambda > 1.9$	Liaison ionique	Formation d'ions et liens électrostatique

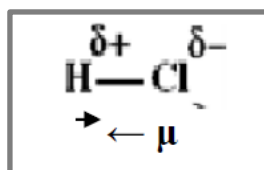
## 1.3 Polarité de la liaison et moment dipolaire

- Molécule diatomique homonucléaire  $A_2$  : les électrons mis en commun sont symétriquement répartis dans la liaison : la molécule est dite apolaire ou n'admet pas de moment dipolaire.

- Molécule diatomique hétéronucléaire  $AB$  ( $B$  plus électronégatif que  $A$ ) : les électrons mis en commun sont plus proches de  $B$  que de  $A$  : on dit que la molécule est polaire ou qu'elle possède un moment dipolaire (noté  $\mu_{AB}$ ).

Il est habituellement représenté par une flèche orientée conventionnellement du centre des charges négatives vers le centre des charges positives.

*Exemple : HCl*



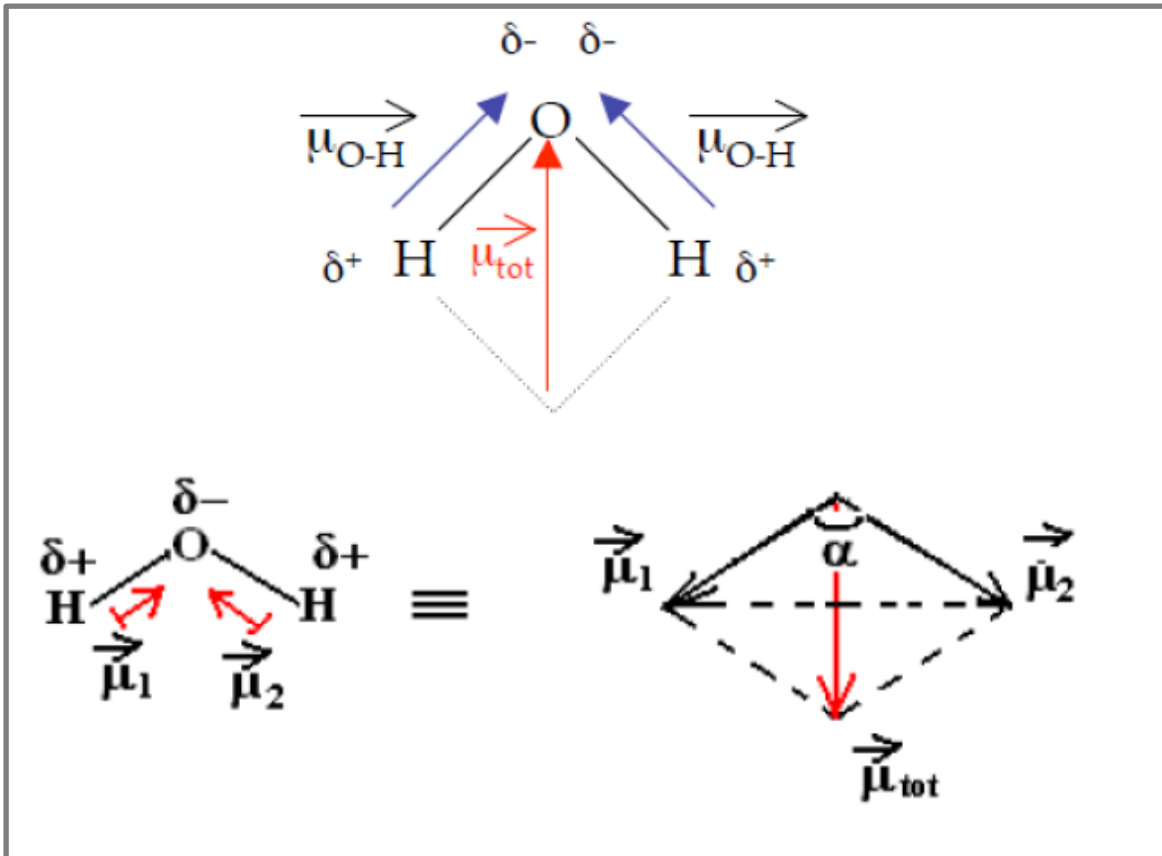
$$\mu = q \times d$$

$d$  distance séparant les noyaux (internucléaire) = la longueur de la liaison. L'unité du moment dipolaire dans le système international (SI) est le Coulomb. Mètre (en abrégé **C.m**), est mal adapté, pour cela on utilise plus le Debye (en abrégé **D**), définit par  $1D = 3,34.10^{-30} \text{ C.m}$

Molécules polyatomiques : Le moment dipolaire permanent d'une molécule polyatomique est la somme vectorielle des différents moments dipolaires de toutes les liaisons.

$$\mu = \Sigma \mu_i$$

Exemple : H<sub>2</sub>O



$$\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 = \vec{\mu}_{\text{O-H}}$$

En cas de centre de symétrie :  $\Sigma \vec{\mu} = 0$

Exemple: CO<sub>2</sub>     O=C=O ;  $\mu = 0$ .

#### 1.4 Caractère ionique partiel (C<sub>I</sub>)

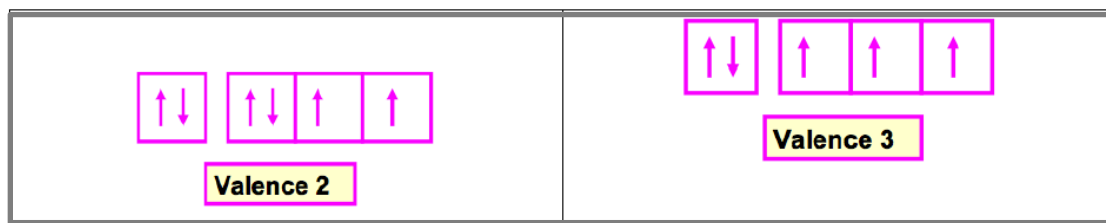
Le pourcentage de caractère ionique partiel (% C<sub>I</sub>) mesure le taux d'ionicité dans une liaison d'une liaison chimique, il est calculé selon la relation suivante :

$$\% \text{CI}_{\text{ionique}} = (\mu_{\text{réel}} / \mu_{\text{théorique}}) \times 100$$

Où  $\mu$  réelle est celui mesuré et  $\mu$  théorique celui calculé théoriquement ( $\mu_{\text{théorique}} = q \times d$ )

#### 2 Notion de valence

C'est le nombre de liaisons que fait un atome dans une molécule. Elle comprend en général au nombre d'électrons célibataires de l'atome considéré. La valence normale d'un élément se déduit du schéma de Lewis atomique et donc de sa configuration électronique.



## 2.1 Excitation d'un atome

La valence d'un atome peut être augmentée ou diminuée par excitation de l'atome :

- si le nombre d'électrons célibataires augmente la valence augmente
- si le nombre d'électrons célibataires diminue la valence diminue

L'excitation d'un atome pour augmenter sa valence n'est possible que si celui-ci possède simultanément des doublets électroniques et des cases quantiques vides accessibles sur sa couche de valence. Cela n'est pas toujours le cas, et il ne sera donc pas toujours possible d'augmenter la valence d'un atome.

Les éléments de la deuxième période ne possédant pas de sous niveaux d. pas d'excitation possible, pas de sous niveaux d.

## 2.2 Le schéma de Lewis Moléculaire

Ce schéma constitue une description symbolique de la molécule faisant apparaître la manière dont les atomes s'unissent entre eux. Certaines molécules peuvent être décrites par plusieurs schémas différents on parle alors de formes mésomères.

### 2.2.1 Construction du schéma de Lewis moléculaire: Règle de l'octet

Les atomes d'une molécule échangent autant de doublets d'électrons que nécessaire pour réaliser leur octet (une configuration électronique en  $ns^2 np^2$ ).

Le nombre maximal de liaisons que peut former un atome est  $x = 8 - N_v$

$N_v$  : nombre d'électrons de valence

Ceci est valable pour la deuxième et la troisième période du tableau.

- Exception pour l'hydrogène : ( $x = 2 - 1 = 1$  liaison maximum)
- Exceptions pour  $n \geq 4$ .

#### - Méthode générale d'écriture d'une formule de Lewis

On considère une molécule à atome central (relié à tous les autres)

**Exemple :  $COCl_2$**

#### • Première étape

On comptabilise tous les électrons disponibles  $N_e$ , et le nombre de doublets possibles :

$N_d = N_e / 2$ .

$$N_e = \sum_{\text{atomes}} N_v - z$$

$z$  : le nombre de charges élémentaires portées par l'atome

$$N_d = N_e / 2$$

**Exemple :**

$A^z$ , avec  $z > 0$  pour un cation

$z < 0$  pour un anion

Pour  $\text{COCl}_2$  :  $N_e = 4 + 6 + 2 \times 7 - 0 = 24$

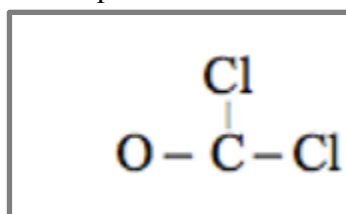
Nombre de doublets possibles :  $N_d = N_e / 2$

Si  $N_e$  est pair,  $(N_e - 1) / 2$  (présence d'un électron célibataire).

Ici :  $N_d = 12$  doublets.

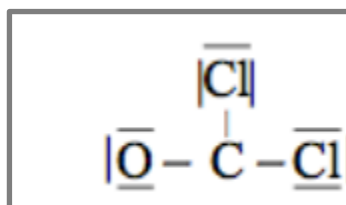
#### • Deuxième étape

On réalise des liaisons de covalence simples entre l'atome central et les atomes périphériques



#### Troisième étape

On réalise l'octet des atomes périphériques (en leur attribuant des doublets non liants)



#### Quatrième étape

On attribue tous les doublets et électrons restants sur l'atome central et on regarde s'il vérifie l'octet. (Sinon on passe à 5)

Ici, aucun changement ; C ne vérifie pas l'octet.

#### Cinquième étape

On recommence en envisageant des liaisons multiples entre l'atome central et les atomes périphériques

**Sixième étape** On attribue à chaque atome sa charge formelle

#### 2.2.2 Notion de charges formelles

Pour compléter un diagramme de Lewis, on calcule les charges formelles ( $C_f$ ) de chaque atome. La somme des charges formelles est toujours égale à la charge globale ( $q$ ) de l'édifice.

Une règle simple permet leur calcul à priori:

$$Cf = N_v - N_l - 2 \times D_l$$

$N_v$  = nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome considéré dans son état fondamental isolé.

$N_l$  = nombre de liaisons formées par l'atome considéré dans la molécule étudiée.

$D_l$  = nombre de doublets libres pour l'atome considéré dans la molécule étudiée.

### 3 Théorie de Gillespie

#### 3.1 Théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence

##### 3.1.1 Méthode V.S.E.P.R :Valence Shell Electron Pair Repulsion)

###### **Principe:**

Les paires ou doublets électroniques de la couche externe de valence d'un atome central **A** se repoussent.




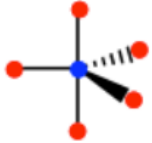
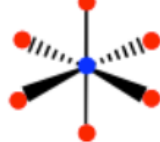
###### **Méthode**

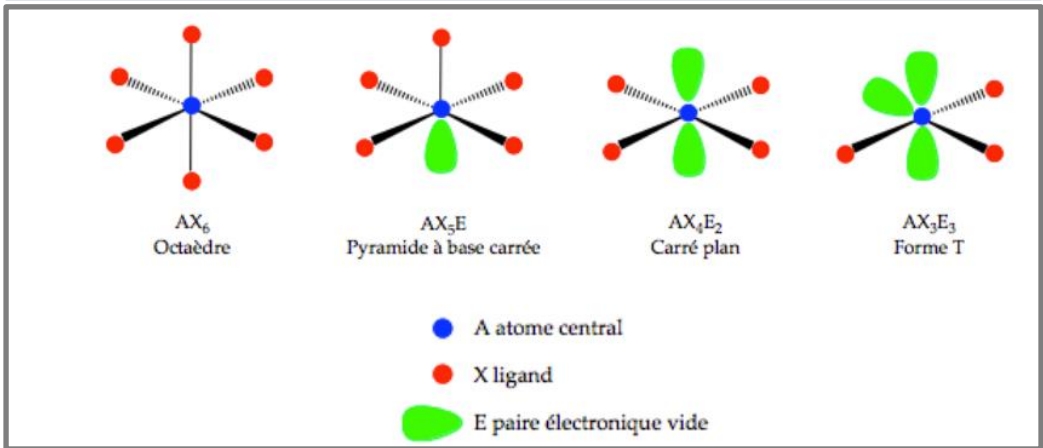
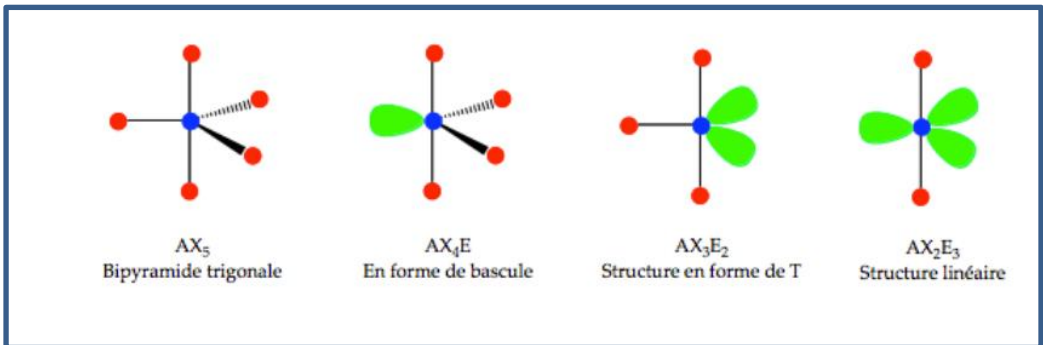
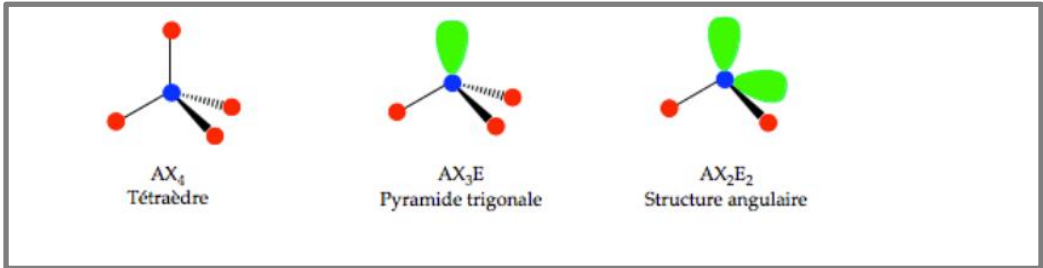
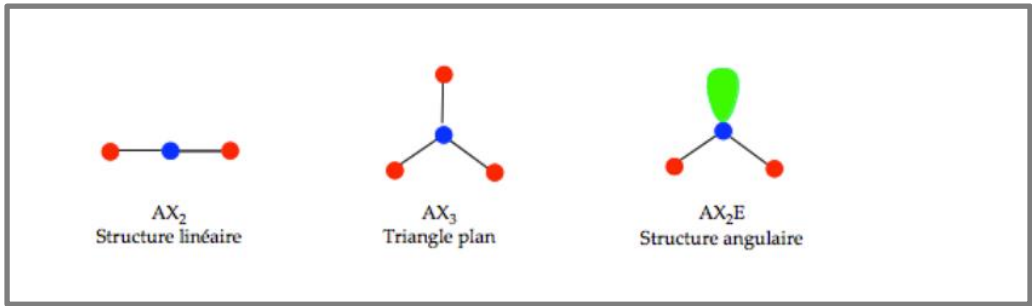
À partir de la structure de Lewis d'une molécule, on détermine: Le nombre **m** de paires liantes entre l'atome central (**A**) et les atomes liés (**X**). • Le nombre **n** de paires non liantes (**E**) de l'atome central. La formule du composé est donc **AX<sub>m</sub>E<sub>n</sub>** et sa géométrie va dépendre des (**m+n**) paires électroniques

#### 3.2 Règles de Gillespie

1- Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central **A** sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau.

2- Les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont situés aussi loin que possible les uns des autres).

$m + n$	Géométries de base	
2	Linéaire	
3	Triangulaire plane	
4	Tétraédrique	
5	Bipyramide trigonale	
6	Octaédrique	



## Exercices du chapitre V

### Exercice V.1

Décrire le diagramme de Lewis des molécules et ions suivants. Préciser dans chaque cas le type de liaison

SOCl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, HClO<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ICl<sub>4</sub><sup>-</sup>, I<sup>3-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

1-Vérifier l'exactitude des formules suivantes: LiO; NaH<sub>2</sub>; Ga<sub>3</sub>F; KH.

### Exercice V.2

1-Ecrire les structures électroniques de Lewis de l'hydrure de silicium SiH<sub>4</sub> et la phosphine PH<sub>3</sub>

2-Pourquoi n'existe-il pas de l'hydrure de l'aluminium de formule AlH<sub>5</sub>?

3-Proposer une structure électronique pour le borohydrure de sodium NaBH<sub>4</sub> et l'aluminohydrure de sodium NaAlH<sub>4</sub>

### Exercice V.3

1-Le moment dipolaire de la liaison NO vaut 0,153 D et la distance interatomique dans NO est 1,150 Å.

2-Calculer le caractère ionique partiel de NO. II. Le moment dipolaire de la liaison Li—H est  $\mu = 5,88$  Debyes. Son caractère ionique partiel est de 77%. Calculer la longueur de la liaison.

3 a-Expliquer la variation du moment dipolaire dans les molécules suivantes

Molécule	Moment dipolaire (D)	Longueur de liaison (Å)
CO	0.12	1.13
HF	1.82	0.92
LiF	6.33	1.56
KF	12.77	2.66

b-Donner le pourcentage ionique des liaisons dans ces molécules

c-Quel type de liaison peut-on envisager pour CO, Li, KF.

On donne:  $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$  C.m,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C.

### Exercice V.4

Par application de la Méthode V.S.E.P.R déterminer le type, la forme géométrique des molécules suivantes et les représenter :

COS      NOCl,      F<sub>3</sub>SN      ClF<sub>3</sub>      SO<sub>2</sub>      PF<sub>5</sub>      XeF<sub>2</sub>      SF<sub>5</sub><sup>-</sup>

Représentation de Lewis	Formule VSEPR	Géométrie Electronique	Géométrie Moléculaire	Représentation

## Qcm du Chapitre V

### Qcm V.1

- A. L'hybridation  $sp^3d$  correspond à une bipyramide trigonale avec 3 angles de  $120^\circ$  et 6 angles de  $180^\circ$ .
- B. Le phosphore tout comme l'azote peut grâce à l'hybridation  $sp^3d$  donner 5 liaisons par exemple  $PCl_5$  et  $NCl_5$
- C. Le sélénium  ${}_{34}Se$  lorsqu'il s'hybride peut passer d'une bivalence à une hexavalence.
- D. Dans la molécule de  $PCl_5$ , les cinq liaisons sont de même longueur.
- E. Aucune réponse n'est correcte

On donne :  ${}_{15}P$ ,  ${}_{7}N$ ,  ${}_{17}Cl$ ,  ${}_{34}Se$

### Qcm V.2

Parmi ces molécules et leur VSEPR, lesquelles existent et ont la bonne représentation

- A.  $CH_2$  :  $AX_2$
- B.  $H_2S$  :  $AX_2E$
- C.  $ClF_2$  :  $AX_2E_2$
- D.  $BF_3$  :  $AX_3$
- E. Aucune réponse n'est correcte

### Qcm V.3

- A. Dans la molécule  $IF_4$ , l'iode est hybridé  $sp^3d^2$ . Dans  $SeF_4$ , le sélénium est hybridé  $sp^3d^1$ .
- B.  $IF_4$  a une forme carrée.
- C. Ces deux molécules  $IF_4$  et  $SeF_4$  ont la même géométrie VSEPR.
- D. Le Fluor et l'Iode étant tous deux de la même famille, par symétrie, on pourra créer la molécule de  $FI_4$
- E. Aucune réponse n'est correcte

On donne :  ${}_{9}F$ ,  ${}_{34}Se$ ,  ${}_{53}I$

### Qcm V.4

Parmi ces types VSEPR dire lequel ou lesquels sont vrais

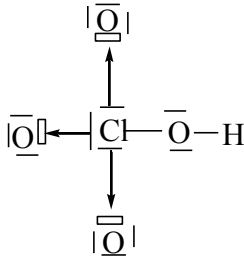
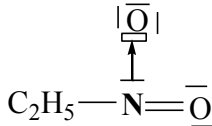
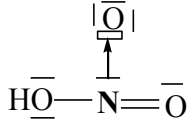
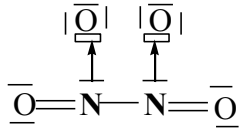
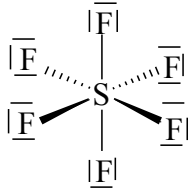
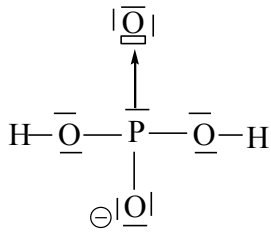
- A.  $PF_3$  :  $AX_3$
- B.  $BrF_5$  :  $AX_5E$
- C.  $SF_4$  :  $AX_4E$
- D.  $BrF_3$  :  $AX_3E_2$
- E. Aucune réponse n'est correcte

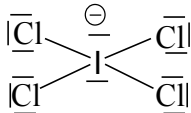
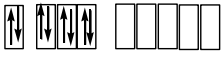
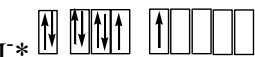
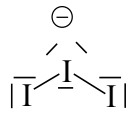
### **Qcm V.5**

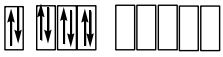

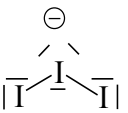
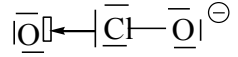
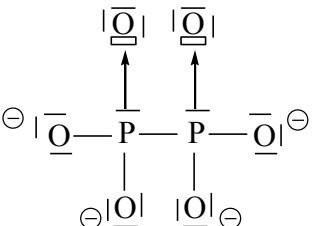
Soit les deux molécules l'ammoniac  $\text{NH}_3$  et l'alène  $\text{AlH}_3$

- A. ces deux molécules auront la même forme géométrique.
- B.  $\text{NH}_3$  à une géométrie pyramide trigonale et  $\text{AlH}_3$  à une géométrie angulaire.
- C.  $\text{NH}_3$  à une géométrie pyramide trigonale et  $\text{AlH}_3$  à une géométrie pyramidale.
- D. Dans  $\text{NH}_3$  l'atome d'azote est hybridé  $\text{sp}^2$ .
- E. Aucune réponse n'est correcte



<b>HClO<sub>4</sub></b>	$\cdot\bar{O}\cdot$ H $ \bar{Cl}\cdot$	O(6 e de Valence) Cl(7è de valence) H(1è de valence) Configuration électronique de Cl $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $3s^2 3p^5 3d^0$	 <p><b>3 liaisons datives et 1 liaison covalente</b></p>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub></b>	$\cdot\bar{C}\cdot$ H $\cdot\bar{N}\cdot$ $ \bar{O} $	O (6 e de Valence) N (5è de valence) C (4 e de valence) H (1è de valence)	 <p><b>1 liaison dative et 1 liaison covalente simple et une liaison double</b></p>
<b>HNO<sub>3</sub></b>	$H\cdot$ $\cdot\bar{N}\cdot$ $ \bar{O} $	O (6 e de Valence) N (5è de valence) H (1è de valence)	 <p><b>1 liaison dative et 1 liaison covalente simple et une liaison double</b></p>
<b>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	$\cdot\bar{O}\cdot$ $\cdot\bar{N}\cdot$ $ \bar{O} $	O (6 e de Valence) N (5è de valence)	 <p><b>2 liaisons datives et 1 liaison covalente simple et 2 liaisons doubles</b></p>
<b>SF<sub>6</sub></b>	$\cdot\bar{S}\cdot$ $ \bar{F}\cdot$	S (6 e de Valence) F (7è de valence) S : $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ Apres excitation et hybridation : $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	 <p><b>6 liaisons covalentes simples</b></p>
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	$\cdot\bar{O}\cdot$ $\cdot\bar{N}\cdot$	O (6 e de Valence) N (5è de valence)	$\ominus \bar{O} - \bar{N} = \bar{O} \longleftrightarrow \bar{O} = \bar{N} - \bar{O} \ominus$ <p><b>1 liaison covalente simple et une liaison double</b></p>
<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	$\cdot\bar{O}\cdot$ $\cdot\bar{P}\cdot$ $ \bar{O} $	O (6 e de Valence) P (5è de valence)	 <p><b>1 liaison dative et 3 liaisons covalentes simples</b></p>

$\text{ICl}_4^-$	$\overline{\text{Cl}}\cdot \quad \overline{\text{I}}\cdot$	I (7 e de Valence) Cl (7è de valence)	 <p><b>4 liaisons covalentes simples</b></p>
$\text{I}_3^-$	$\overline{\text{I}}\cdot^- \quad \overline{\text{I}}\cdot$	I(7 e de Valence) Configuration d'I :  I*  Suivie d'une hybridation	 <p><b>2 liaisons covalentes simples</b></p>

$\text{I}_3^-$	$\overline{\text{I}}\cdot^- \quad \overline{\text{I}}\cdot$	I(7 e de Valence) Configuration d'I :  I*  Suivie d'une hybridation	 <p><b>2 liaisons covalentes simples</b></p>
$\text{ClO}_2^-$	$\cdot\overline{\text{O}}\text{H} \quad \overline{\text{Cl}}\cdot \quad \overline{\text{O}}\cdot$	O (6 e de Valence) Cl (7è de valence)	 <p><b>1liaison dative et 1 liaison covalente simple.</b></p>
$\text{P}_2\text{O}_6^{-4}$	$\cdot\overline{\text{O}}\cdot \quad \cdot\overline{\text{P}}\cdot \quad \overline{\text{O}}\cdot$	O (6 e de Valence) P (5è de valence)	 <p><b>2 liaisons datives et 5 liaisons covalentes simples.</b></p>

### b-Calcul de la charge formelle

On peut calculer la charge formelle d'un atome à l'intérieur d'une molécule ou d'un ion en utilisant la formule suivante :

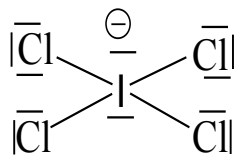
$$F_C = \text{Nb}(e_v) - \text{Nb}(e_N) - \text{Nb}(e_l) / 2.$$

$\text{Nb}(e_v)$  : nombre d'électrons de valence de l'atome a l'état fondamental.

$\text{Nb}(e_N)$  : nombre d'électrons qui proviennent des doublets libre sur l'atome dans la molécule (ou ion)

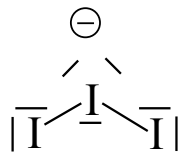
$\text{Nb}(e_l)$ : nombre d'électrons qui proviennent des liaisons covalente autour de l'atome

**Exemple 1** : charge formel de l'iode et du chlore dans l'ion :  $\text{ICl}_4^-$



$$\text{FC(I)} = 7 - 4 - (8 : 2) = -1 \quad \text{FC(Cl)} = 7 - 6 - (2 : 2) = 0$$

**Exemple 2** : charge formel de l'iode dans l'ion :  $\text{I}_3^-$



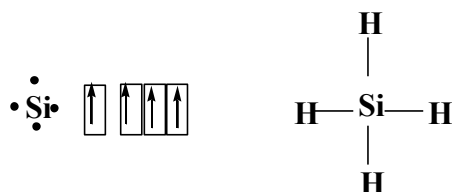
$$\text{FC(I)} = 7 - 6 - (4 : 2) = -1 \quad \text{et} \quad \text{FC(I)} = 7 - 6 - (2 : 2) = 0$$

**Vérifier l'exactitude des formules suivantes: LiO; NaH<sub>2</sub>; Ga<sub>3</sub>F; KH.**

Formule de lewis	composés	Composés corrigés
$\text{Li} \cdot \cdot \overline{\text{O}} \cdot \longrightarrow \text{Li} - \overline{\text{O}} \cdot$	LiO (formule incorrecte)	Li <sub>2</sub> O
$\text{Na} \cdot \text{H} \cdot$	NaH <sub>2</sub> ( formule incorrecte)	NaH
$ \overset{\cdot}{\text{Ga}} \quad  \overline{\text{F}} \cdot \quad \cdot \overset{\cdot}{\text{Ga}}$	Ga <sub>3</sub> F(formule incorrecte)	GaF <sub>3</sub>
$\text{K} \cdot \text{H} \cdot$	KH(formule correcte)	KH

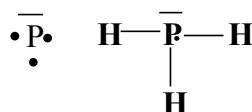
### Exercice V.2

1-Ecrire les structures électroniques de Lewis de l'hydrure de silicium SiH<sub>4</sub> et la phosphine PH<sub>3</sub>



Le silicium a l'état fondamentale contient un doublet libre et deux électrons célibataires. Après excitation, un électron de l'orbitale 3s migre et viens se mettre sur l'orbitale 3p<sub>z</sub>. Hybridation sp<sup>3</sup>. Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec 3 orbitales p d'un même atome ; on obtient 4 orbitales atomiques hybrides sp<sup>3</sup> de même énergies ce qui explique que les 4 liaisons Si-H sont identiques dans la molécule SiH<sub>4</sub>.

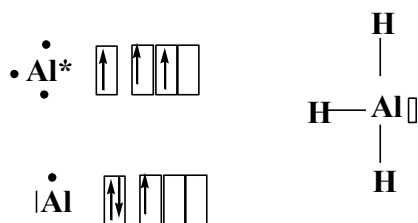
Molécule PH<sub>3</sub> :



-Pourquoi n'existe-il pas de l'hydrure de l'aluminium de formule AlH<sub>5</sub> ?

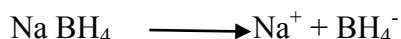
L'aluminium appartient à la 3<sup>ème</sup> période et a pour configuration électronique. 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>

Sa couche de valence ne contient que 3 électrons donc l'aluminium ne peut être que trivalent :  $\text{AlH}_3$

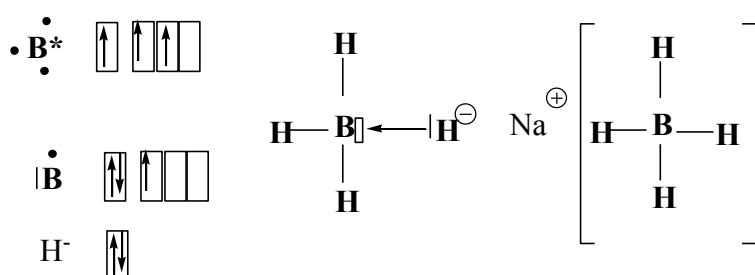
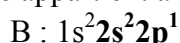


Proposer une structure électronique pour le borohydure de sodium  $\text{NaBH}_4$  et l'aluminohydure de sodium  $\text{NaAlH}_4$ .

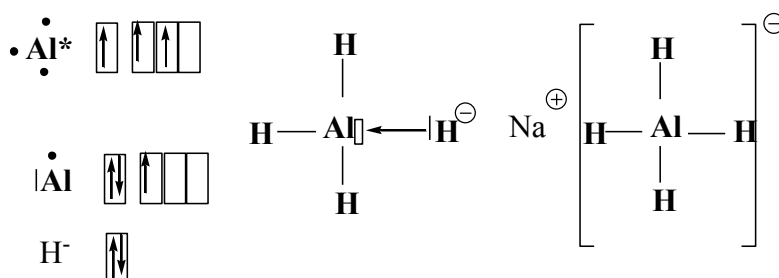
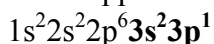
Le borohydure de sodium  $\text{NaBH}_4$  se dissocie selon la réaction :



Le bore appartient à la deuxième période sa configuration électronique est :



L'aluminium appartient à la 3<sup>ème</sup> période et a pour configuration électronique :



### Exercice V.3

1-Le caractère ionique partiel de NO :

$$C\% = (\mu_{exp} / \mu_{ion}) \cdot 100 = 0,153 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30} \cdot 100 / (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,15 \cdot 10^{-10}) = 2,77\%$$

2-. La longueur de la liaison Li-H :  $C\% = \mu_{exp} / \mu_{ion} \cdot 100 = \mu_{exp} \cdot 100 / (e \cdot d)$

$$d = \mu_{exp} \cdot 100 / (e \cdot C\%) = 5,88 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30} / (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,77) = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,58 \text{ \AA}$$

3-pourcentage ionique  $\mu_{ion} = e \cdot r$

$$1D = 3,33 \cdot 10^{-30} C \cdot m$$

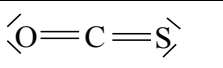
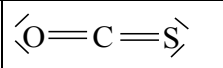
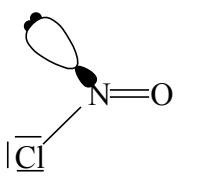
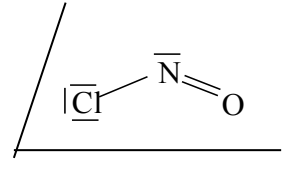
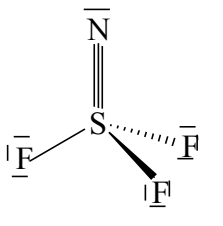
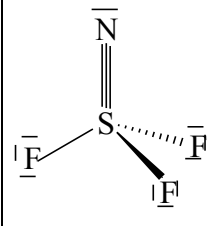
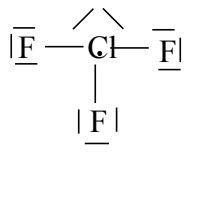
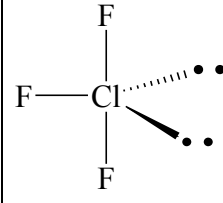
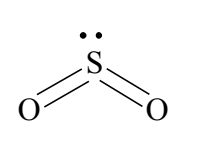
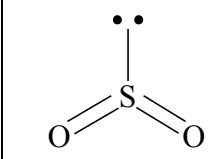
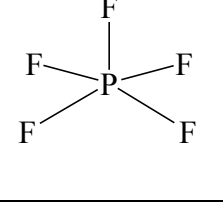
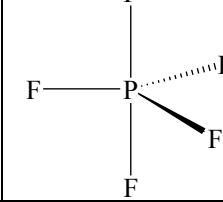
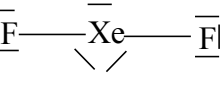
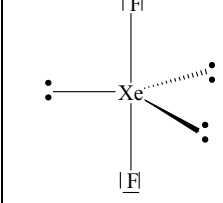
	$\mu_{ion} \text{ (C.m)}$	$\mu_{ion} \text{ (D)}$	$\mu_{exp} \text{ (D)}$	%
<b>H-F</b>	$1.472 \cdot 10^{-29}$	4.42	1.83	41.4
<b>H-Cl</b>	$2.032 \cdot 10^{-29}$	6.102	1.08	17.69
<b>H-Br</b>	$2.25 \cdot 10^{-29}$	6.774	0.82	21.1
<b>H-I</b>	$2.576 \cdot 10^{-29}$	7.735	0.42	5.42

$C\% = (\mu_{exp} / \mu_{ion}) \cdot 100$  (le pourcentage ionique diminue lorsque l'électronégativité diminue). H-X plus le caractère ionique est important plus la liaison est ionique ceci est prévisible car  $F > Cl > Br > I$

### Exercice V.4

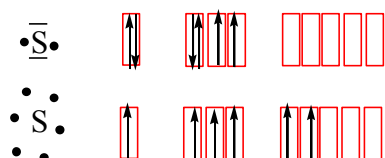
1-Par application de la Méthode V.S.E.P.R déterminer le type, la forme géométrique des molécules suivantes et les représenter :

COS      NOCl,      F<sub>3</sub>SN      ClF<sub>3</sub>      SO<sub>2</sub>      PF<sub>5</sub> XeF<sub>2</sub>      BrF<sub>5</sub>      SbCl<sub>5</sub>      SF<sub>5</sub><sup>-</sup>

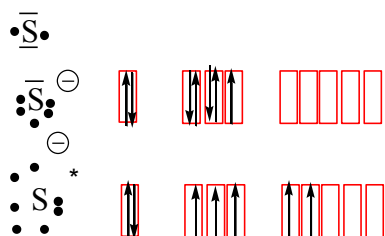
Représentation de Lewis	Formule VSEPR	Géométrie électronique	Géométrie moléculaire	Representation
	AX <sub>2</sub>	Lineaire	Lineaire	
	AX <sub>2</sub> E <sub>1</sub>	Triangulaire Plane	Coudee	
	AX <sub>4</sub>	Tetraedrique	Tetraedrique	
	AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	Bipyramide A Base Triangulaire	Molecule En Forme T	
	AX <sub>2</sub> E <sub>1</sub>	Triangulaire Plan	Coudee Ou Forme en V.	
	AX <sub>5</sub>	Bipyramide A Base Triangulaire	Bipyramide A Base Triangulaire	
	AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	Bipyramide A Base Triangulaire	Lineaire	

	$AX_5E_1$	Octaédrique	Pyramide à Base Carre	
--	-----------	-------------	--------------------------	--

Pour la molécule de  $F_3SN^-$  le soufre va utiliser ses orbitales d libres pour pouvoir libérer six électrons célibataires. et sera suivie d'une hybridation  $sp^3d^2$



De même pour la molécule de  $SF_5^-$  le soufre va utiliser ses orbitales d libres pour pouvoir libérer cinq électrons célibataires. hybridation  $sp^3d^2$



## Corrigé des Qcm du chapitre V

### Qcm V.1

(Réponse C)

### Qcm V.2

(Réponse D)

A- Faux : C : Z = 6  $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow$  1 doublet non liant et 2 électrons célibataires  $\rightarrow AX_2E$   
 molécule  $CH_2$  n'existe pas

B-Faux : S : Z = 16  $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \rightarrow$  2 doublets non liants et 2 électrons célibataires  $\rightarrow AX_2E_2$

C-Faux : Cl : Z = 17  $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \rightarrow$  3 doublets non liants et 1 électron célibataire  $\rightarrow ClF_2$   
 n'existe pas

### Qcm V.3

(Réponse B)

### Qcm V.4

(Réponses B, C, D)

A-Faux : P est  $3s^2 3p^3$  c'est un  $AX_3E$

B-Vrai : Br est  $4s^2 4p^5$  en valence primaire,  $4s^2 4p^3 4d^2$  en valence tertiaire il a donc 5 atomes autour de lui et 1 doublet non liant  $\rightarrow AX_5E$

C-Vrai : S est  $3s^23p^4$  en valence primaire,  $3s^23p^33d^1$  en valence secondaire, il a donc 4 atomes autour de lui et 1 doublet non liant  $\rightarrow AX_4E$

D-Vrai : Br est  $4s^24p^44d^1$  en valence secondaire, il a donc 3 atomes autour de lui et 2 doublets non liants  $\rightarrow AX_3E_2$ .

### **Qcm V.5**

**(Réponse B)**

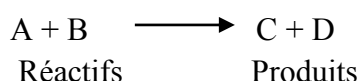
# Chapitre VI : Thermochimie

## Rappel de cours

La thermochimie traite essentiellement les chaleurs de réaction. Elle n'est qu'une partie de la thermodynamique chimique qui couvre tous les échanges d'énergie qui accompagnent les changements d'état et les réactions chimiques

### 1 Chaleur de réaction

C'est la chaleur nécessaire pour transformer A et B (réactifs) en C et D (produits).



$Q > 0 \Rightarrow$  absorption de chaleur: réaction endothermique

$Q < 0 \Rightarrow$  dégagement de chaleur: réaction exothermique

$Q = 0 \Rightarrow$  réaction athermique.

#### 1.1 La loi de Hess

la variation d'enthalpie d'une réaction ( $\Delta H^\circ_R$ ) est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins la somme des enthalpies de formation des réactifs.

$$\Delta H^\circ_R = \sum n' \Delta H^\circ_f (\text{produits}) - \sum n \Delta H^\circ_f (\text{réactifs}) \quad \text{(VI.1)}$$

#### Remarque:

- L'enthalpie de formation d'une espèce chimique est la variation d'enthalpie correspondant à la réaction de formation à pression constante de ce corps à partir des corps simples.
- Dans les tables de thermodynamique, on trouve l'enthalpie de formation standard  $\Delta H^\circ_f$  qui correspond à cette réaction de formation à 298° K sous une pression de 1 atm.
- L'enthalpie de formation standard d'un corps simple est égale à 0.

$$\text{Ex : } \Delta H^\circ_f (\text{N}_2) = 0 ; \Delta H^\circ_f (\text{graphite}) = 0$$

#### 1.2 Règles pratiques (corollaire de Hess)

**Règle1:** l'effet thermique de la réaction inverse d'une réaction donnée est égal en sens inverse à celui de la réaction directe.

**Règle2 :** lorsque on ne connaît pas les enthalpies standard de formation des corps participant à une réaction chimique; on peut faire intervenir une suite d'autres équations chimiques en les combinant de telle façon à réaliser la transformation envisagée.

## 2 Deuxième principe de la thermodynamique :

(Principe de l'évolution naturelle)

Un système isolé qui a subi une évolution ne peut plus revenir à son état initial

### Exemple

1- Mélanger deux gaz différents dans un récipient. Il est impossible de les séparer spontanément dans deux récipients différents.

2- On peut les séparer en condensant l'un deux puis on le réinjecte dans son récipient. Donc il y'a eu intervention du milieu extérieur pour pouvoir revenir à l'état initial.

### 2.1 Notion d'entropie

L'idée-clé qui explique les transformations spontanées est que le désordre de l'énergie et de la matière a tendance à augmenter en thermodynamique, c'est l'entropie  $S$  qui mesure le désordre d'un système. Si l'énergie interne est une mesure de la quantité d'énergie, l'entropie est une mesure de la façon dont cette énergie est stockée. La variation d'entropie du système lors de l'échange de chaleur est :

$$\Delta S = \Delta Q / T = S_2 - S_1. \quad (\text{VI.2})$$

Si  $\Delta S > 0$  : la transformation est irréversible  $\Rightarrow$  c'est le désordre.

Si  $\Delta S = 0$  : la transformation est réversible.

Si  $\Delta S < 0$  : la transformation est impossible  $\Rightarrow$  c'est l'ordre.

### Remarque

- L'unité de l'entropie est le Cal /K ou J /K.
- $\Delta S$  de l'univers est toujours positif.

#### 2.1.1 Calcul de $\Delta S$ lors des transformations des gaz parfaits

##### a- $\Delta S$ en fonction de la température et du volume

$$U = W + Q \Rightarrow dU = dW + dQ = - PdV + TdS (*)$$

$$(dS = dQ/T \Rightarrow dQ = TdS)$$

$$(*) \Rightarrow dS = dU/T + PdV/T (**)$$

$$\text{On a: } PV = nRT \Rightarrow P = nRT / V$$

$$(**) \Rightarrow dS = dU/T + nR dV/V$$

$$\Rightarrow \int_1^2 dS = \int_{T_i}^{T_f} nC_v \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (\text{VI.3})$$

### Remarque

$$\text{Pour une isotherme : } \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\text{Pour une isochore : } \Delta S = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\text{Pour une isobare : } \Delta S = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

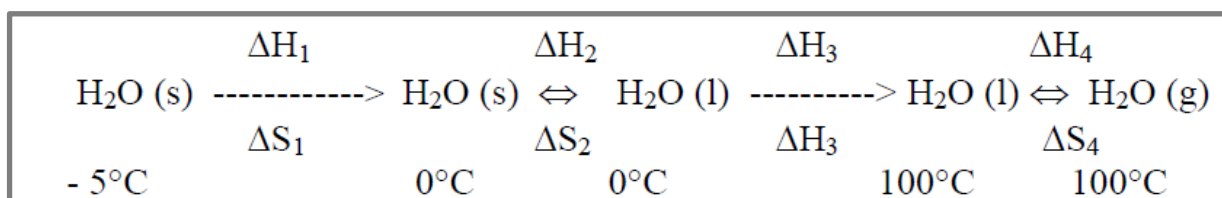
### b- $\Delta S$ en fonction de la température et de la pression

$$\begin{aligned} H = U + PV &\Rightarrow dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP \\ &= dW + dQ + PdV + VdP \\ &= -PdV + TdS + PdV + VdP \\ \Rightarrow dH &= TdS + VdP \Rightarrow dS = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T} \\ &\text{comme } PV = nRT \\ dS &= nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \end{aligned}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} \quad \text{(VI.4)}$$

### c-Variation d'entropie de changement de phase

**Exemple :** Calculer la variation d'entropie de  $H_2O$  lorsqu'on passe de la température  $-5^\circ\text{C}$  à  $T$  égal à  $100^\circ\text{C}$ . sachant que  $T_{\text{fusion}}=0^\circ\text{C}$  ;  $T_{\text{ébullition}}=100^\circ\text{C}$ . La réaction sera donc



$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int nC_p(l) \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}} \\ &\quad + \int nC_p(l) \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{ebu}}} \end{aligned} \quad \text{(VI.5)}$$

### 2.1.2 Calcul de $\Delta S$ lors d'une réaction chimique

Comme  $S$  est une fonction d'état, la variation d'entropie accompagnant une réaction chimique est donnée par la relation

$$\Delta S^0 = \sum S^0_{(\text{produits})} - \sum S^0_{(\text{réactifs})} \quad \text{(VI.6)}$$

### 3 Enthalpie libre (fonction de Gibbs)

Une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie libre (représentée par G) permet d'appliquer le deuxième principe aux réactions chimiques à T et pression constantes, par définition

$$G = H - TS \quad (\Delta G = \Delta H - T\Delta S) \quad \text{(VI.7)}$$

Si  $\Delta G < 0$  : réaction spontanée ('possible)

Si  $\Delta G = 0$  : réaction équilibrée

Si  $\Delta G > 0$  : réaction impossible

L'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  d'une réaction dans les conditions standard est donnée comme pour toutes les fonctions d'état par la relation

$$\Delta G^\circ = \sum G_{(produits)}^\circ - \sum G_{(réactifs)}^\circ \quad \text{(VI.8)}$$

#### 3.1 Calcul de $\Delta G$ pour un gaz parfait

$$G = H - T\Delta S$$

$$dG = dH - T(dS) \Rightarrow dG = (dU + pdV) - d(TS) \Rightarrow dG = dU + d(PV) - d'TS)$$

$$\Rightarrow dG = dU + PdV + VdP - SdT - Tds$$

$$\Rightarrow dG = dW + dQ + PdV + Vdp - SdT - Tds$$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT \quad (\text{pour un gaz parfait } V=nRT/P)$$

$$\text{On aura } dG = nRT \frac{dP}{P} - SdT$$

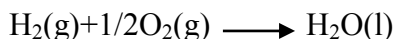
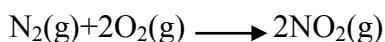
**A T constante**

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{(VI.9)}$$

## Exercices Chapitre VI

### Exercice VI.1

1-Prévoir le signe de la variation d'entropie dans les réactions suivantes:



### Exercice VI.2

1-Calculer la variation d'entropie quand une mole d'iode solide à 25°C se vaporise à 184°C à une pression de 1atm

**Données:**

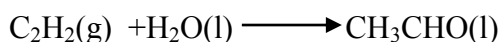
$$C_{p(\text{I}_2, \text{s})} = 54.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad C_{p(\text{I}_2, \text{l})} = 81.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{fus}} = 15633 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{température de fusion } 113.6 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 25498 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{température de vaporisation } 184^\circ\text{C}$$

### Exercice VI.3

1-Calculer à 20°C, l'enthalpie de la réaction suivante :



Cette réaction est-elle endothermique ?

2-Quelle est l'énergie interne de formation de CH<sub>3</sub>CHO (l) à 20°C ?

**Données à 20°C**

$$\Delta H_{\text{f H}_2\text{O}(\text{l})} = -68 \text{ Kcal/mol} \quad \Delta H_{\text{f C}_2\text{H}_2(\text{g})} = +55 \text{ Kcal/mol} \quad \Delta H_{\text{f CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = -116 \text{ kcal/mol}$$



### Exercice VI.4

1-Calculer la variation d'enthalpie associée à la réaction de déshydrogénation intramoléculaire de l'acide succinique dans les conditions standard



On donne les enthalpies standards de combustion totale de l'acide succinique  $\Delta H^\circ_1$  et de

l'anhydride succinique  $\Delta H^\circ_2$

$$\Delta H^\circ_1 = -1488 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H^\circ_2 = -1542.4 \text{ kJ/mol}$$

2-Connaissant l'enthalpie standard de formation de CO<sub>2</sub>(g)  $\Delta H^\circ_{\text{f}} = -393 \text{ kJ/mol}$  et l'enthalpie standard de formation de H<sub>2</sub>O(l)  $\Delta H^\circ_{\text{f}} = -284.25 \text{ kJ/mol}$ . Calculer les enthalpies standards de formation de l'acide succinique solide et l'anhydride succinique solide.

### Exercice VI.5

a-Ecrire la réaction de formation de l'éthanol liquide à partir des corps simples.

b-Calculer l'enthalpie de formation standard de l'éthanol liquide à T=298K, sachant que

$$\Delta H^\circ_{f(C_2H_5OH)g} = -239 \text{ kJ/mol} \quad \text{et} \quad \Delta H^\circ_{\text{vap}(C_2H_5OH)} = 38.5 \text{ kJ/mol}$$

c-Déterminer la chaleur de formation de l'éthanol liquide à volume constant à 398K

$$\text{On donne : } C_{p(C_2H_5OH)liq} = 54.56 \text{ J/mol}, \quad C_{p(C)solide} = 8.8 \text{ J/mol} \quad C_{p(H_2)gaz} = 20.59 \text{ J/mol}$$

$$C_{p(O_2)gaz} = 20.03 \text{ J/mol}$$

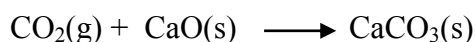
d-Donner le cycle de Hess (réaction) et calculer l'énergie de formation de la liaison O-H dans la molécule de l'éthanol

On donne

$\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C})$	$\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{H}_2)$	$\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{O}_2)$	$\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{C-H})$	$\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{C-C})$	$\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{C-O})$
714	436	498	414	347	351

### Exercice VI.6

A 500K, le dioxyde de carbone réagit avec l'oxyde de calcium pour former du carbonate de calcium selon la réaction suivante :



1/ A 500K la variation d'énergie interne standard de la réaction est égale à -163.86KJ/mol. Calculer la variation de l'enthalpie standard de la réaction à cette même température.

2/ Toujours à 500K, la variation d'enthalpie standard de la réaction est égale à -44.39 kJ/mol. Calculer la variation d'entropie standard de cette même réaction à 500K.

3/sachant qu'à 500°C, les entropies standard de l'oxyde de calcium et du carbonate de calcium sont respectivement égales à  $39.7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  CaO et  $92.9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  CaCO<sub>3</sub>. Calculer à cette température l'entropie standard du dioxyde de carbone.

### Exercice VI.7

L'acide aminoéthanique ou glycine NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH est un composé solide, à l'état standard.

1-Calculer l'énergie de la liaison carbonyle C=O.

Données: les variations d'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et des énergies de liaisons sont données à 27C° en kJ/mole

$\Delta H^\circ$	
Formation de la glycine	-536.7
Dissociation $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}$	+435.56
Dissociation $\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{O}$	+497.84
Dissociation $\text{N}_2 \longrightarrow 2\text{N}$	+943.84
Sublimation du C	+717.70
Sublimation de la glycine	+175.90

Energie de	C-C	C-H	C-O	O-H	C-N	N-H
Liaison kJ/mol	-345.27	-412.57	-357.39	-462.31	-304.30	-390.41

## Qcm du Chapitre VI

### Qcm VI.1

Soit la transformation chimique suivante :  $2\text{CH}_4(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  a) Calculer sa variation d'enthalpie standard de réaction. b) Dites si cette transformation est exothermique ou endothermique. On donne :  $\Delta H^\circ_f(\text{CH}_4(\text{g})) = -74,9 \text{ kJ/mol}$  ;  $\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) = -84,7 \text{ kJ/mol}$

A- $\Delta H^\circ_r = -65,1 \text{ kJ/mol}$ , endothermique.

B- $\Delta H^\circ_r = 65,1 \text{ kJ/mol}$ , exothermique.

C- $\Delta H^\circ_r = -65,1 \text{ kJ/mol}$ , exothermique.

D- $\Delta H^\circ_r = 65,1 \text{ kJ/mol}$ , endothermique.

E-Aucune réponse n'est correcte

### Qcm VI.2

A-L'entropie est une fonction d'état intensive

B-L'entropie d'une mole d'un composé dans sa forme solide est inférieure à l'entropie d'une mole de ce composé sous forme gazeuse

C-Dans le cas de systèmes isolés, si  $\Delta S > 0$ , la transformation est dite impossible

D-L'entropie des corps purs parfaitement cristallisés est nulle à  $0^\circ\text{C}$  cela implique un désordre parfait

E-Aucune réponse n'est correcte

### Qcm VI.3

La combustion d'une mole de glucose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  dégage  $2800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $110^\circ\text{C}$ . La variation d'énergie interne de la réaction à cette température en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  est :

On donne :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

A-2780.9

B-2805.5

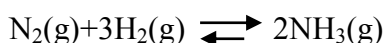
C-2803.18

D-2794.5

E-Aucune réponse n'est correcte

### Qcm VI.4

On considère la réaction de formation de l'ammoniac gazeux à  $298 \text{ K}$  :



Données à 298K	NH <sub>3</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)
S°J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	192,5	191,6	130,7
Δ <sub>f</sub> H° kJ/mol	-46,1	-----	-----

On considère ces gaz comme étant des gaz parfaits. La variation d'enthalpie libre standard en kJ à 298K est :

A-22            -33            44            -55            66

B-Cette réaction est spontanée dans le sens direct

C-Cette réaction est accompagnée d'une augmentation de désordre dans le sens direct

D-Cette réaction est accompagnée d'une diminution d'entropie dans le sens direct

E-Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm VI.5**

La quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de 300K à 400K de 3.2 g de dioxygène gazeux à pression constante

Données: M(O)=16 g/mol      C<sub>p</sub>(O<sub>2</sub>)=29.26 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

A. 93.63 J

B. 2.92 J

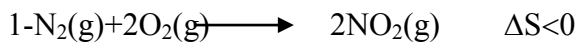
C. 936.3 J

D. 292.6 J

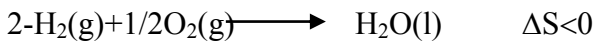
E. Aucune réponse n'est correcte.

## Corrigé des exercices du chapitre VI

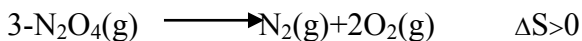
### Exercice VI.1



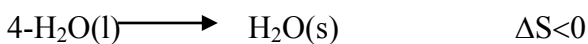
La réduction dans le désordre moléculaire est reliée à la réduction du nombre de moles de gaz on part de 3 moles de gaz à 2 moles de gaz.



Il ya une diminution du désordre on part d'une phase gazeuse vers une phase liquide

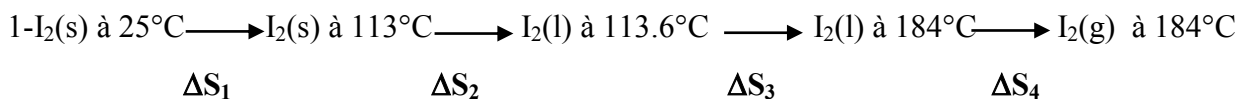


Il ya une augmentation de désordre dans cette réaction on part d'une mole de gaz à 3 moles de gaz



Il ya une diminution du désordre on part d'une phase liquide vers une phase solide

### Exercice VI.2



$$\Delta S_{\text{transf}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

En absence de changement d'état le processus peut être considéré comme réversible. On a donc, puisque la pression P est constante

$$dS = \frac{dQ_p}{T} = c_p \frac{dT}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Dans le cas d'un changement d'état (fusion, vaporisation, sublimation), on peut considérer un processus réversible qui permet d'écrire  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$   $\Delta H$  est la chaleur de changement d'état

$\Delta S_1$  correspond au passage d'une mole d'iode solide de 298K à 386.6K

$$\Delta S_1 = n C_{p,s} \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} \frac{dT}{T} = n C_{p,s} \ln \frac{T_{\text{fus}}}{T_1} = 1.54.6. \ln \frac{386.6}{298} = 14.21$$

$$\Delta S_1 = 14.21 \text{ J/K}$$

$\Delta S_2$  correspond à la fusion de l'iode solide

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} = \frac{15633}{386.6} = 40.41 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_2 = 40.41 \text{ J/K}$$

$\Delta S_3$  correspond au passage d'une mole liquide de 386.6 à 457K

$$\Delta S_3 = n C_{p,l} \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} \frac{dT}{T} = n C_{p,l} \ln \frac{T_{\text{vap}}}{T_{\text{fus}}} = 1.85 \cdot 1 \ln \frac{457}{386.6} = 13.63 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_3 = 13.63 \text{ J/K}$$

$\Delta S_4$  correspond à la vaporisation de l'iode liquide

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} = \frac{25498}{457} = 55.80 \text{ J/K}$$

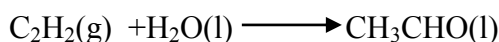
$$\Delta S_4 = 55.80 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{trans}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 14.21 + 40.43 + 13.63 + 55.8$$

$$\Delta S_{\text{trans}} = 120.07 \text{ J/K}$$

### Exercice VI.3

1-Calculer à 20°C, l'enthalpie de la réaction suivante:



$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{f}} \text{ produits} - \sum \Delta H^\circ_{\text{f}} \text{ réactifs}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{CH}_3\text{CHO})_1 - \Delta H^\circ_{\text{f}}\text{C}_2\text{H}_2 - \Delta H^\circ_{\text{f}}\text{H}_2\text{O}$$

Or



$$\Delta H_{\text{R}} = \Delta H^\circ_{\text{f}}\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} - \Delta H^\circ_{\text{f}}\text{CH}_3\text{CHO} - 1/2\Delta H^\circ_{\text{f}}\text{O}_2$$

↓  
0 corps simple

$$\Delta H_{\text{fCH}_3\text{CHO}(\text{l})} = \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) - \Delta H_{\text{R}}$$

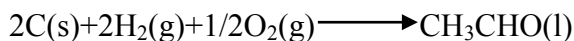
$$= -116 + 70 = -46 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = -46 - 68 - 55 \Rightarrow \Delta H^\circ_{\text{R}} = -33 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = -33 \text{ kcal/mol}$$

$\Delta H^\circ_{\text{R}} < 0 \Rightarrow$  réaction exothermique

2- $\Delta U_{\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})} = ?$



$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n \quad \Delta n: \text{variation de moles à l'état gazeux}$$

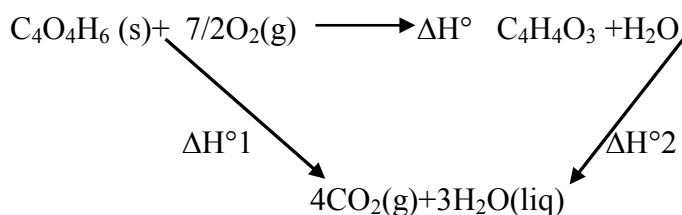
$$\Delta n = 0 - 2 - 0 - 0.5 = -2.5$$

$$\Delta U = \Delta H + 2.5RT \quad \Delta U = -46 + 293.2.5.2.10^{-3}$$

$$\Delta U = -44.51 \text{ kcal/mol}$$

## Exercice VI.4

A partir du cycle



Le premier principe s'écrit  $\Delta\text{H}^\circ = \Delta\text{H}^\circ_1 - \Delta\text{H}^\circ_2 = -1488 - (-1542.4)$

$$\Delta\text{H}^\circ = 54.4 \text{ kJ/mol}$$

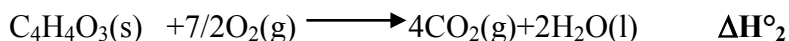
B--Acide succinique



$$\Delta\text{H}^\circ_1 = 4\Delta\text{H}^\circ_3 - 3\Delta\text{H}^\circ_4 - \Delta\text{H}^\circ_{\text{f acid}} \Rightarrow \Delta\text{H}^\circ_{\text{f acid}} = 4\Delta\text{H}^\circ_3 + 3\Delta\text{H}^\circ_4 - \Delta\text{H}^\circ_1$$

$$\Delta\text{H}^\circ_{\text{f acid}} = -936.75 \text{ kJ/mole}$$

Anhydride succinique

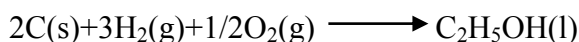


$$\Delta\text{H}^\circ_{\text{R}} = 4\Delta\text{H}^\circ_3 + 2\Delta\text{H}^\circ_4 - \Delta\text{H}^\circ_{\text{f anhydride}} \Rightarrow \Delta\text{H}^\circ_{\text{f anhydride}} = 4\Delta\text{H}^\circ_3 + 2\Delta\text{H}^\circ_4 - \Delta\text{H}^\circ_{\text{R}}$$

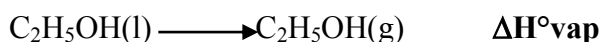
$$\Delta\text{H}^\circ_{\text{f anhydride}} = 595.10 \text{ kJ/mole}$$

## Exercice VI.5

a-La réaction de formation de l'éthanol à partir des corps simples



b-



$$\Delta\text{H}^\circ_{\text{vap}} = \Delta\text{H}^\circ_{\text{f C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})} - \Delta\text{H}^\circ_{\text{f C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})}$$

$$\Delta\text{H}^\circ_{\text{f C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})} = \Delta\text{H}^\circ_{\text{f C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})} - \Delta\text{H}^\circ_{\text{vap}}$$

$$\Delta\text{H}^\circ_{\text{f C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})} = -239.5 - 38.5$$

$$\Delta\text{H}^\circ_{\text{f C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})} = -278 \text{ kJ/mole}$$

c-la chaleur de formation liquide à volume constant à 398K

$$\Delta\text{H}_{398} = \Delta\text{H}^\circ_{298} + \int_{298}^{398} \Delta\text{C}_p \text{ dT}$$

$$\Delta\text{C}_p = \text{C}_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) - 2\text{C}_p(\text{c,s}) - 3\text{C}_p(\text{H}_2,\text{g}) - 1/2\text{C}_p(\text{O}_2,\text{g})$$

$$= 54.56 - 2(8.8) - 3(20.59) - 0.5(20.03) = -34.82 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta\text{H}_{398} = -278 + (-34.82 \cdot 10^{-3})(398 - 298)$$

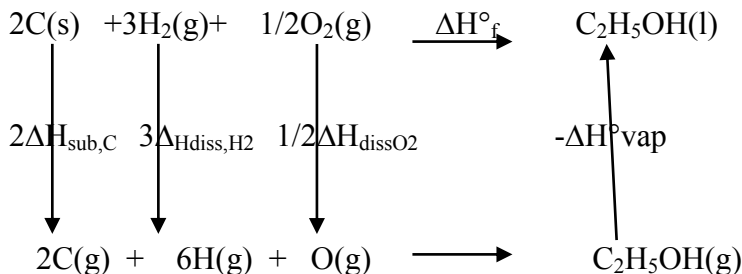
$$\Delta\text{H}^\circ_{398} = -281.48 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{398} = \Delta U_{398} + RT\Delta n \quad \Delta n = 0 - 0.5 - 3 = -3.5 \text{ mole}$$

$$\Delta U_{398} = -281.48 + 8.32 \cdot 10^{-3} \cdot 398 \cdot (-3.5)$$

$$\Delta U_{398} = -269.89 \text{ kJ/mole}$$

d-Energie de formation de la liaison O-H



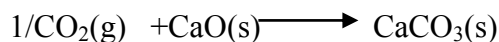
$$\Delta H^\circ_{f298K} = 2\Delta H_{(\text{sub,C})} + 3\Delta H_{(\text{diss,H}_2)} + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{diss,O}_2} + 5\Delta H^\circ_{f\text{C-H}} + \Delta H^\circ_{f\text{C-C}} + \Delta H^\circ_{f\text{C-O}} + \Delta H^\circ_{f\text{O-H}} + \Delta H^\circ_{\text{vap}}$$

$$\Delta H^\circ_{f\text{O-H}} = \Delta H^\circ_{f298} - 2\Delta H_{\text{sub,C}} - 3\Delta H_{(\text{diss,H}_2)} - 0.5\Delta H_{(\text{diss,O}_2)} - 5\Delta H^\circ_{f\text{C-H}} - \Delta H^\circ_{f\text{C-C}} - \Delta H^\circ_{f\text{C-O}} + \Delta H^\circ_{\text{vap}}$$

$$= -278 - 2(714) - 3(346) - 0.5(498) - 5(-414) - (-347) - (-351) + 38.5$$

$$\Delta H^\circ_{f\text{O-H}} = -456.5 \text{ kJ/mole}$$

### Exercice VI.6



$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + RT\Delta n \quad \Delta n = -1$$

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ - RT = -163.86 - 8.31 \cdot 10^{-3} \cdot 773$$

$$\Delta H^\circ = -170.29 \text{ kJ/mole}$$

2/ température constante

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{-170290 + 44390}{773}$$

$$\Delta S_{773} = -162.9 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$3 - \Delta S^\circ_T = \sum n_j S_j \text{ produits} - \sum n_i S_i \text{ réactifs}$$

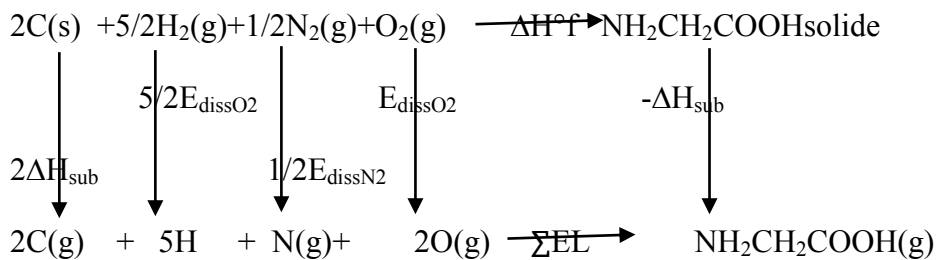
$$\Delta S^\circ = S^\circ \text{CaCO}_3\text{(s)} - S^\circ \text{CaO} - S^\circ \text{CO}_2\text{(g)}$$

$$S^\circ \text{CO}_2\text{(g)} = 92.9 - 39.7 + 162.5$$

$$S^\circ \text{CO}_2 = 216.1 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Exercice VI.7

1-On construit le cycle avec la formation de la glycine solide à partir des éléments avec leur état le plus stable et avec formation de la glycine à partir des atomes à l'état gazeux.



$$\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_{f \text{ glycine solide}}$$

$$\Delta H^\circ_{f \text{ glycine solide}} = 2\Delta H_{\text{sub}} + 5/2\Delta H_{\text{diss,H}_2} + 1/2\Delta H_{\text{dissN}_2} + \Delta H_{\text{dissO}_2} + E_{\text{C-C}} + E_{\text{C=O}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}} + 2E_{\text{C-H}} +$$

$$E_{\text{N-C}} + 2E_{\text{N-H}} + \Delta H_{\text{sub, glycine}}$$

Donc

$$E_{\text{C=O}} = \Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_{f \text{ glycine solide}} - 2\Delta H_{\text{sub,C}} - 5/2\Delta H_{\text{dissH}_2} - \Delta H_{\text{diss,O}_2} - 0.5\Delta H_{\text{dissN}_2} - E_{\text{C-C}} + E_{\text{C-O}} - E_{\text{O-H}} - 2E_{\text{C-H}} - E_{\text{N-C}} - 2E_{\text{N-H}} + \Delta H_{\text{sub,C}}$$

$$E_{\text{C=O}} = -779.63 \text{ kJ/mol}$$

## Corrigé des Qcm du chapitre VI

### Qcm VI.1

(Réponse D)

$$\Delta H_r = \Delta H^\circ_{f, \text{C}_2\text{H}_6} - 2\Delta H^\circ_{f, \text{CH}_4} = -84.7 - (-74.9 \cdot 2) = 65.1 \text{ kJ transformation endothermique}$$

### Qcm VI.2

(Réponse B)

### Qcm VI.3

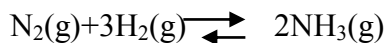
(Réponse C)

La combustion dégage  $\Rightarrow \Delta H < 0$

$$\Delta H = \Delta U + R \cdot T \cdot \Delta n \Rightarrow \Delta U = \Delta H - RT \Delta n = -2800 - (8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 383 \cdot 15.1) = -2803.18 \text{ kJ/mol}$$

### Qcm VI.4

(Réponse B, D)



$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta H = 2\Delta H_{(\text{NH}_3\text{g})} = 2 \cdot (-46.1) = -92.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = 2S_{(\text{NH}_3\text{g})} - S_{(\text{N}_2\text{g})} - 3 \cdot S_{(\text{H}_2\text{g})} = 2 \cdot 192.5 - 191.6 - 3 \cdot (130.7) = -198.7 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = -92.2 - 298 \cdot 10^{-3} \cdot (-198.7) = -33 \text{ kJ}$$

A-33KJ  $\Delta G < 0 \Rightarrow$  La réaction est spontanée dans le sens direct  $\Delta S < 0 \Rightarrow$  la réaction est accompagnée d'une diminution de désordre

**Qcm VI.5**

**(Réponse D)**

$$Q = n \cdot C_p \cdot \Delta T = 3.2 / 32.29.26 \cdot (400 - 300) = 292.6 \text{ J}$$

# Chapitre VII: Les Equilibres Chimiques

## Rappel de Cours

### 1 Etat d'équilibre d'un système

#### a-Transformation totale

Lorsqu'une transformation chimique est totale, il y a disparition d'au moins un réactif (appelé réactif limitant) ; à l'état final  $x=x_{\max}$  Les réactifs et les produits sont séparés par le symbole :  $\longrightarrow$

**b. Transformation non totale** Lorsqu'une transformation chimique n'est pas totale (ou limitée), il y a coexistence des réactifs et des produits à l'état final ; à l'équilibre  $x=x_f$  Les réactifs et les produits sont séparés par le symbole :  $\rightleftharpoons$

**c. Equilibre dynamique d'une réaction** A l'état final d'une réaction limitée, les réactifs et les produits se retrouvent ensemble et la réaction s'effectue dans les 2 sens.

**sens direct** :  $aA+bB \longrightarrow cC+dD$

**sens indirect** :  $cC+dD \longleftarrow aA+bB$

**d. Taux d'avancement** On définit le taux d'avancement d'une réaction chimique par le rapport :

$$\tau = x_f / x_{\max} \quad x_f \text{ avancement final (mol)}$$

$$x_{\max} \text{ avancement maximal (mol)}$$

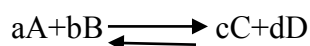
Lorsque  $\tau \approx 1$  la réaction est totale sinon elle est limitée

#### 1.1 Définition des constantes d'équilibre $K_c$ et $K_p$

Lorsqu'une réaction chimique atteint l'équilibre, les concentrations ou pressions des réactifs et produits restent constantes. On peut décrire cet équilibre par une constante d'équilibre.

##### 1.1.1 Constante d'équilibre en concentration $K_c$

Elle s'exprime en fonction des **concentrations molaires** (mol/L). Pour une réaction générale :



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{(VII.1)}$$

##### 1.1.2 $K_p$ constante d'équilibre en pression

Elle s'exprime en fonction **des** pressions partielles (généralement en atm ou bar) pour les réactions impliquant des gaz. Pour la même réaction (en phase gazeuse).

$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} \quad \text{(VII.2)}$$

La relation qui relie  $K_p$  à  $K_c$  dépend du changement de nombre de moles gazeuses au cours de la réaction

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad \text{(VII.3)}$$

Où :R constante des gaz parfaits = 0,082 L·atm·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> (ou 8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> selon les unités) T température en kelvins (K),  $\Delta n$ = nombre de moles de gaz produits -- nombre de moles de gaz réactifs.

### 1.1.3 Relation entre enthalpie libre $\Delta G^0$ et constante d'équilibre $K_p$

La thermodynamique relie l'énergie libre standard de Gibbs (ou enthalpie libre) d'une réaction chimique à sa constante d'équilibre par la formule suivante :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad \text{(VII.4)}$$

$\Delta G^0$  variation d'enthalpie libre standard (en J/mol), R= 8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> T température en kelvins (K), K constante d'équilibre (sans unité).

## 2 Sens d'évolution spontanée

a. **Quotient de réaction  $Q_r$**  Soit la réaction chimique :  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Le quotient de réaction est défini par :

$$Q_{re} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{(VII.5)}$$

La constante d'équilibre est définie comme le quotient de réaction à l'équilibre :  $K = Q_{re}$

Lorsque  $K > 10^4$  la réaction est considérée totale.

Lorsque  $K < 10^{-4}$  la réaction est considérée négligeable.

c. Sens d'évolution d'une réaction chimique

- $Q_r = K$  : la réaction est à l'équilibre, le système n'évolue pas
- $Q_r < K$  la réaction évolue spontanément dans le sens direct
- $Q_r > K$  la réaction évolue spontanément dans le sens indirect

## 3 Déplacement des équilibres

L'état d'équilibre d'un système est défini par deux facteurs température et pression. La modification de l'un de ces facteurs, l'autre est maintenu constant entraîne un jeu de réactions physiques et/ou chimiques amenant le système à un autre état d'équilibre. Expérimentalement il a été constaté que le sens de la transformation menant au second état d'équilibre est lié au signe de la variation du facteur sur lequel on a agi

### a. Loi de Le Chatelier

Si on tend à modifier les conditions d'un système en équilibre, il réagit de façon à s'opposer partiellement aux changements qu'on lui impose jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre.

**b. Variation de température (loi de Van't Hoff)** si on augmente, à pression constante, la température  $\Delta T > 0$ , il en résulte un effet thermique opposé:  $\Delta H < 0$ . Une élévation de température, à pression constante, favorise la réaction dans le sens endothermique et une diminution de température, à pression constante, développe la réaction exothermique. La **loi de Van't Hoff** décrit **l'influence de la température sur la constante d'équilibre K** d'une réaction chimique. Elle relie la **variation de la constante d'équilibre** à la **variation de température** via **l'enthalpie standard de réaction**

**Forme différentielle** 
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

K : constante d'équilibre (fonction de la température), T : température en kelvins (K), R : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $\Delta H$ : enthalpie de réaction (J/mol)

**Forme intégrée (pour comparer deux températures):**

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{(VII.6)}$$

$K_1, K_2$ : constantes d'équilibre à  $T_1$  et  $T_2$ . Cette forme est pratique pour calculer K à une nouvelle température si  $\Delta H$  est constant.

**c. Variation de la pression (loi de Le chatelier)** si on augmente, à température constante, la pression d'équilibre  $\Delta P > 0$ , il en résulte une contraction  $\Delta V < 0$ . Une augmentation de la pression d'équilibre à température constante déplace l'équilibre dans le sens qui se fait une diminution du nombre de moles gazeuses, tandis qu'une diminution de pression favorise la réaction qui augmente le nombre de moles gazeuses

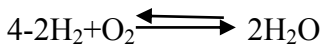
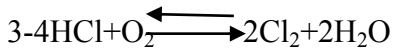
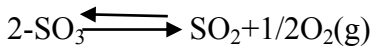
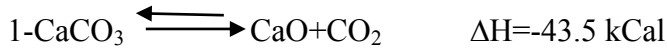
### d. Augmentation des concentrations

Déplacement de l'équilibre dans le sens qui favorise sa disparition

## Exercices du Chapitre VII

### Exercice VII.1

Soient les équilibres suivants :



1-Quel est l'effet d'une diminution de température sur (1)

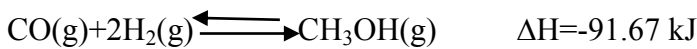
2-quel est l'effet d'une diminution de pression sur (2)

3-Dans quel sens se déplace l'équilibre (3) quand on augmente la concentration en chlore

4-Dans quel sens se déplace l'équilibre (4) quand la concentration en oxygène diminue ?

### Exercice VII.2

On considère en phase homogène



1-Comment peut-on agir sur la température et la pression pour que l'équilibre se déplace dans le sens de formation de méthanol

2-On fait agir a moles de H<sub>2</sub> sous une pression totale P et à une température T. A l'équilibre on obtient x moles de CH<sub>3</sub>OH

a-Quel est le nombre total à l'équilibre en fonction de a et x

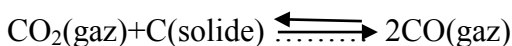
b-Déterminer les expressions des pressions partielles des gaz en fonction de a, x et P

c-Donner l'expression de K<sub>p</sub> en fonction des pressions partielles des trois gaz

d-Si n=1, x=0.45mole et P=3.3 bar calculez K<sub>p</sub>

### Exercice VII.3

Soit l'équilibre suivant



1-Donner la définition de la variance

2-Calculer la variance pour ce système

Etant réalisé à volume constant, l'équilibre se déplacera-t-il et dans quel sens ?

a-si on ajoute de l'oxyde de carbone CO

b-si on augmente la température sachant que la réaction dans le sens 1 est endothermique ?

### Exercice VII.4

On considère l'équilibre homogène gazeux



1- Quel est l'effet sur l'équilibre d'une augmentation de pression

2- Dans un récipient vide de volume constant  $v=1\text{L}$  on introduit 1 mole de  $\text{PCl}_5$  à la température de  $190^\circ\text{C}$ . À l'équilibre le coefficient de dissociation de  $\text{PCl}_5$ , vaut 0.41.

a- trouver les pressions partielles de chaque constituant à l'équilibre

b- calculer la constante d'équilibre  $K_p$  à  $190^\circ\text{C}$  ( $R=0.082 \text{ L.atm mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

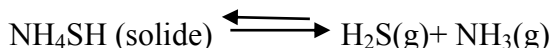
3- On refait l'expérience en introduisant des quantités égales de  $\text{PCl}_3$  et  $\text{PCl}_5$ . Prévoir le sens de variation du coefficient de dissociation par rapport à la valeur donnée. Justifier

4- Calculer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction à  $190^\circ\text{C}$

On donne :  $R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

### Exercice VII.5

On considère l'équilibre hétérogène



1- Quelle est la variance du système en équilibre

2- Dans un récipient de volume  $V=10\text{litres}$ , maintenu à la température  $T=310 \text{ K}$ , on introduit 2 moles de  $\text{H}_2\text{S}$  et 1 mole de  $\text{NH}_3$ . On désigne par  $x$  la quantité en mole de  $\text{NH}_4\text{SH}$  présente dans le système à l'équilibre. Sachant qu'à la température considérée la constante d'équilibre  $K_c$  est égale à  $4.83.10^{-3}$

a- Calculer  $x$

b- Calculer la pression  $P$  (en atm) à l'intérieur du récipient

c- Calculer la variation d'enthalpie libre à  $310\text{K}$ .

On donne  $R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$      $R=0.082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

### Exercice VII.6

Soit la réaction suivante à  $298\text{K}$  et sous une atmosphère



1- Calculez l'enthalpie de cette réaction à  $298\text{K}$ .

2- Calculer la quantité de chaleur de cette réaction à volume constant.

3- Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

4- Calculer l'enthalpie de cette réaction à  $400\text{K}$ . Cette réaction est-elle spontanée ?

Dans quel sens évolue cet d'équilibre (sans justificatif) si :

- On augmente la température

- On diminue la pression totale
- On ajoute un catalyseur
- -On ajoute un gaz inerte

### **Exercice VII.7**

Dans un récipient indéformable et à 300K on introduit 6moles de CH<sub>4</sub>, 5moles de NH<sub>3</sub> et une mole de H<sub>2</sub>, lorsque l'équilibre est atteint il ne reste que 2 moles de méthane. Si la pression totale au sein du récipient est de 1.5 atm

1-Donnez la composition du système à l'équilibre

2-Calculer la constante d'équilibre à 300 K

3-Déduire la valeur de l'enthalpie libre de cette réaction

4-Calculer la constante d'équilibre à 350K en admettant que la valeur de l'enthalpie reste constante dans l'intervalle [298 K-350 K]

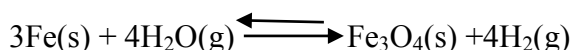
On donne :

Composés	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	HCN
$\Delta^\circ\text{Hf}(\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-74.90	-46.20	0	-130.00
$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	186.17	192.66	130.46	124.70
$C_p(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	35.57	34.30	28.80	77.84

## **Qcm du Chapitre VII**

### **Qcm VII.1**

Soit la réaction suivante, la constante d'équilibre (K) s'écrit



A-K= $[\text{Fe}_3\text{O}_4][\text{H}_2]^4/[\text{Fe}]^3[\text{H}_2\text{O}]^4$

B-K= $[\text{Fe}_3\text{O}_4][\text{H}_2]^4/[\text{Fe}]^3$

C-K= $[\text{H}_2]^4/[\text{H}_2\text{O}]^4$

D-K= $[\text{Fe}_3\text{O}_4][\text{H}_2]^4/[\text{Fe}]^3[\text{H}_2\text{O}]$

E-Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm VII.2**

On considère l'équilibre:  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g})$

$\Delta_r\text{H} = 674,48\text{KJ}$

A-une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens direct.

B-La réaction indirecte dégage de la chaleur.

C-L'ajout de CO(g) déplace l'équilibre dans le sens direct.

D-L'ajout de Fe(s) est sans effet sur l'équilibre.

E-Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm VII.3**

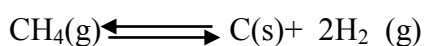
Soit l'équilibre suivant  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ .

On donne	$K_1=41.74$	$T_1=600^\circ\text{C}$
	$K_2=14.801 \cdot 10^3$	$T_2=445^\circ\text{C}$

- A. La valeur de  $\Delta H$  est négative
- B. La valeur de  $\Delta H$  est positive
- C. Si on augmente la pression du système, l'équilibre évolue dans le sens de dissociation de  $\text{SO}_3$
- D. Si on diminue la pression du système, l'équilibre n'évolue pas
- E. Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm VII.4**

A  $673^\circ\text{C}$ ,  $K_p=2.25$  pour la réaction suivante :



Dans un récipient de 1l, on introduit 0.8g de méthane  $\text{CH}_4$

- A.  $K_c=K_p \cdot (\text{RT})^{\Delta n}$
- B.  $K_c=0.03$
- C. En ajoutant du dihydrogène, l'équilibre se déplace dans le sens direct
- D. En ajoutant du méthane l'équilibre se déplace dans le sens indirect
- E. Aucune réponse n'est correcte.

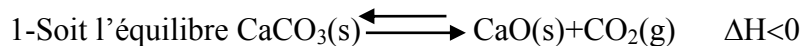
### **Qcm VII.5**

Un mélange contenant  $5 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{H}_2$  et  $1 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{I}_2$  est placé dans un récipient de 5L à  $448^\circ\text{C}$ . Quand l'équilibre de la réaction est atteint la mesure de la concentration de HI donne  $1.87 \cdot 10^{-3}\text{M}$  comme concentration

- A. A l'équilibre la concentration de  $\text{I}_2$  devient 0.065M
- B. La concentration de  $\text{I}_2$  à l'équilibre devient  $1.065 \cdot 10^{-3}\text{M}$
- C. Le  $K_c$  est égal à 0.45
- D. Le  $K_c$  est égal à 0.051
- E. Aucune réponse n'est correcte

## Corrigé des exercices du chapitre VII

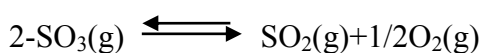
### Exercice VII.1



Une augmentation de température entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique  $\Delta H > 0$  c'est-à-dire dans le sens 2

Dans ce cas  $\Delta H < 0 \Rightarrow d \ln K / dT < 0 \Rightarrow$  la fonction  $\ln K$  est une fonction décroissante de T si T  $\nearrow$   
 $\Rightarrow \ln K \searrow$  la réaction 1 est favorisée par contre la diminution de température entraîne un accroissement de  $\ln K$

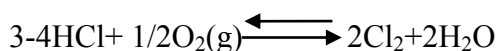
Donc quand T  $\searrow$  la réaction dans le sens exothermique ( $\Delta H < 0$ ) c'est-à-dire sens 1



Une augmentation de pression entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens de diminution du nombre de moles (le Chatelier)

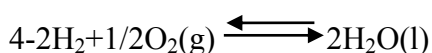
$$\Delta n = 1 + 1/2 - 1 = 1/2$$

**Donc P  $\nearrow$  l'équilibre se déplace dans le sens 2.**



D'après le Chatelier une augmentation de la concentration entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens qui favorise sa disparition

Si on augmente  $[\text{Cl}_2]$  l'équilibre se déplace dans le sens Produit  $\longrightarrow$  réactif c'est-à-dire dans le sens 2 c'est-à-dire dans le sens de diminution de  $\text{Cl}_2$



On augmente  $[\text{O}_2]$   $[\text{R}] \nearrow \Rightarrow [\text{P}] \searrow$  donc sens R  $\longrightarrow$  P

Donc l'équilibre se déplace dans le sens 1 (augmentation de  $\text{O}_2$ )

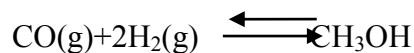
### Exercice VII.2



Une diminution de la T entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens exothermique sens 1.

-Une augmentation de la pression entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens 1

1- Pour avoir la formation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  T  $\searrow$  et P  $\nearrow$



t=0      a              a              0

teq      a-x            a-2x            x

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}$$

$$a - nt = a - x + a - 2x + x \Rightarrow nt = 2(a - x)$$

$$b - P_{\text{CH}_3\text{OH}} = (n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_t) / nt = (x \cdot P_t) / 2(a - x)$$

$$P_{\text{H}_2} = (n_{\text{H}_2} \cdot P_t) / nt = ((a - 2x) \cdot P_t) / 2(a - x)$$

$$P_{\text{CO}} = (n_{\text{CO}} \cdot P_t) / nt = ((a - x) \cdot P_t) / 2(a - x)$$

$$c - K_p = \frac{\frac{x}{2(a - 2x)} P_t}{\left(\frac{a - 2x}{2(a - x)} \cdot P_t\right)^2}$$

$$K_p = \frac{4(a - x) \cdot x}{(a - 2x)^2 P_t^2}$$

$$d - K_p = 9.09$$

### **Exercice VII.3**



1-La définition de la variance

La variance est la différence entre le nombre de facteurs d'un équilibre et le nombre d'équations reliant ces facteurs  $v = c + 2 - \phi$   $c$  : nombre minimal de constituant nécessaire pour réaliser le système

$\phi$  : nombre de phase

2-calculer la variance de ce système

Solide et gaz  $\Rightarrow \phi = 2$  et  $c = 2$

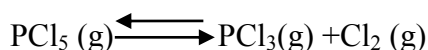
$$v = 2 + 2 - 2 \Rightarrow v = 2$$

3-étant réalisé à volume constant l'équilibre se déplacera-t-il et dans quel sens ?

a--Si on introduit de l'oxyde de carbone CO, l'équilibre se déplace dans le sens 2 qui consomme CO et favorise sa disparition d'après le principe de le Chatelier

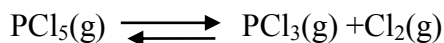
b- Si on augmente la température, la réaction se déplacera dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens 1.

### **Exercice VII.4**



1-l'effet d'une augmentation de pression si  $p$  augmente l'équilibre se déplace dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses

$\Delta n = 1 + 1 - 1 = 1$  donc l'équilibre se déplace dans le sens 2



$$t=0 \quad 1 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{teq} \quad 1-x \quad x \quad x$$

$$1-\alpha \quad \alpha \quad \alpha$$

$$\alpha = x/1 \quad n_t = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$$

a-les pressions partielles

$$P_i = x_i \cdot P_t \quad \text{donc} \quad P_{\text{PCl}_5} = (1 - \alpha / 1 + \alpha) \cdot P_t \quad P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = (\alpha / 1 + \alpha) \cdot P_t$$

b-L'expression et le calcul de  $K_p$

$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{PCl}_3}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right)^2 \cdot P_t^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P_t}$$

$$K_p = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)} \cdot P_t \quad \text{avec } P_t = n_t \cdot R \cdot T / V$$

$$c-P_t = (1.41 \cdot 0.082 \cdot 463) / 1 \Rightarrow P_t = 53.53 \text{ atm}$$

$$d-K_p = (0.41) \cdot 2.53 \cdot 63 / (1 - 0.41)(1 + 0.41) \quad K_p = 10.81$$

3-Tout revient par rapport à l'expérience précédente à ajouter du  $\text{PCl}_3$ . En appliquant le principe de Le Chatelier, l'équilibre se déplacera de façon à éliminer le constituant en excès dans le sens 2 et donc  $\alpha$  diminuera

$$4-\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow \Delta G^\circ = -8.314 \cdot 463 \cdot \ln 10.81$$

$$\Delta G^\circ = -9163.34 \text{ J/mol}$$

### Exercice VII.5



$$\text{Etat initial} \quad \text{---} \quad 1 \quad 2$$

$$\text{Equilibre} \quad x \quad 1-x \quad 2-x$$

a-Les concentrations à l'équilibre sont respectivement

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{2-x}{10} \quad [\text{NH}_3] = \frac{1-x}{10}$$

La constante d'équilibre  $K_{c310}$  s'écrit  $K_c = [\text{H}_2\text{S}][\text{NH}_3]$

$$K_{c310} = 4.83 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = (2-x)(1-x)$$

$$(2-x)(1-x) = 0.483$$

$$\text{La résolution de l'équation du second degré} \quad x^2 - 3x - 1.517 = 0 \text{ donne } x = 0.644 \quad 0 < x < 1$$

b-appliquons la loi des gaz parfaits  $PV_t = nRT$   
avec  $n_t = \sum n_i$ , moles gazeuses =  $3 - 2x = 1.712$  mole

$$P = \frac{1.712 \cdot 0.082 \cdot 310}{10} = 3.424$$

$$P = 3.424 \text{ atm}$$

c- $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$  or  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$  avec  $\Delta n = 2$

$$K_p = 4.83 \cdot 10^{-3} (0.082 \cdot 310)^2 \Rightarrow K_p = 3.12$$

$$\text{Donc } \Delta G^\circ = -8.32 \cdot 310 \cdot \ln 3.12 \Rightarrow \Delta G^\circ = -2.934 \text{ kJ/mol}$$

d-la variance  $v = c + 2 - \phi$

$c =$  nombre de constituants indépendants

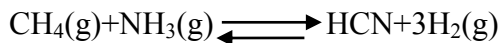
$\phi =$  nombre de phase du système à l'équilibre

nombre de variables  $P, T, P_{\text{NH}_3}, P_{\text{H}_2\text{S}}$

$c = 3 - 1 = 2$  (1 équilibre pas de relation particulière)  $\phi = 2$  (1 phase solide, 1 phase gazeuse)

$$v = 2 + 2 - 2 = 2 \Rightarrow \text{le système est bivariant}$$

### **Exercice VII.6**



$$1 - \Delta H^\circ_r = \sum \nu_i \Delta H_{f, \text{produits}} - \sum \nu_j \Delta H_{f, \text{réactifs}}$$

$$= \Delta H_{f, \text{HCN}} + 3\Delta H_{f, \text{H}_2} - \Delta H_{f, \text{CH}_4} - \Delta H_{f, \text{NH}_3}$$

$$-130 + 0 - (-74.9) - (-46.2)$$

$$\Delta H^\circ_r = -8.9 \text{ kJ}$$

2-quantité de chaleur à  $v = \text{constant} \Rightarrow \Delta U$

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

$$\Delta U = \Delta H - RT\Delta n$$

$$\Delta n = \sum n_{\text{prds gazeux}} - \sum n_{\text{réactifs gazeux}}$$

$$= (3 + 1) - (1 + 1) = 2$$

$$\Delta U = -8.9 - 8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 298$$

$$\Delta U = -13.85 \text{ kJ}$$

3- $\Delta H_r < 0 \Rightarrow$  la réaction est exothermique

4- $\Delta G \leq 0 \Rightarrow$  La réaction est spontanée

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T\Delta S^\circ_r$$

$$\Delta S^\circ_r = \sum \nu_i S^\circ_{\text{produits}} - \sum \nu_j S^\circ_{\text{réactifs}}$$

$$=S^{\circ}_{\text{HCN}}+3S^{\circ}_{\text{H}_2}-S^{\circ}_{\text{CH}_4}-S^{\circ}_{\text{NH}_3}$$

$$=124.7+3(130.46)-186.17-192.66$$

$$\Delta S_r=137.25 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}_r=-8.9 \cdot 10^3-298 \cdot 137.25$$

$$\Delta G^{\circ}_r=-49.8 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$\Delta G^{\circ}_r=-49.8 \text{ kJ} < 0 \Rightarrow$  **réaction spontanée**

$$\Delta G_{r,400\text{K}}=\Delta H_{r,400\text{K}}-T\Delta S_{r,400\text{K}}$$

$$\Delta H_{r,400\text{K}}=\Delta H_{r,298\text{K}}+\int_{298}^{400} \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p=\sum \nu_i C_{p,\text{produits}}-\sum \nu_j C_{p,\text{réactifs}}$$

$$C_{p,\text{HCN}}+3C_{p,\text{H}_2}-C_{p,\text{NH}_3}-C_{p,\text{CH}_4}$$

$$=77.84+3(28.8)-35.57-34.3$$

$$\Delta C_p=94.37 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H_{r,400\text{K}}=\Delta H_{r,298\text{K}}+\Delta C_p(400-298)$$

$$=-8.9 \cdot 10^3+94.37(400-298)$$

$$\Delta H_{r,400\text{K}}=-725.74 \text{ J}$$

$$\Delta S_{r,400\text{K}}=\Delta S_{r,298\text{K}}+\int_{298}^{400} \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

$$=137.25+94.37 \ln \frac{400}{298}=165.03 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G_{r,400\text{K}}=-725.74-400(165.03)$$

$$\Delta G_{r,400\text{K}}=-66737.74 \text{ J}=-66.73 \text{ kJ}$$

II.1 si la température augmente  $\longrightarrow$  **sens inverse**

II.2 si la pression totale diminue  $\longrightarrow$  **sens direct**

II.3 si on ajoute un catalyseur  $\longrightarrow$  **pas d'effet sur l'équilibre**

II.4 l'ajout d'un gaz inerte à volume constant  $\longrightarrow$  **pas d'effet sur l'équilibre**

l'ajout d'un gaz inerte à **pression constante**  $\longrightarrow$  **sens direct**

### **Exercice VII.7**



$$t=0 \quad 6 \quad 5 \quad 0 \quad 1$$

$$t_{\text{eq}} \quad 6-x \quad 5-x \quad x \quad 1+3x$$

A l'équilibre il ne reste que 2 moles de  $\text{CH}_4 \Rightarrow 6-x=2$

**1-L'équilibre on aura**

$$n_{\text{CH}_4}=6-4=2 \text{ mol}, n_{\text{NH}_3}=5-4=1 \text{ mol},$$

$$n_{\text{HCN}}=4 \text{ mol}, n_{\text{H}_2}=1+3 \cdot 4=13 \text{ mol}$$

$$2 - K_p = \frac{P_{\text{HCN}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3} P_{\text{CH}_4}}$$

$$P_i = x_i \cdot P_{\text{tot}} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \cdot P_{\text{tot}}$$

$$K_p = \frac{n_{\text{HCN}} n_{\text{H}_2}^3 P_{\text{tot}}^2}{n_{\text{tot}}^2 n_{\text{NH}_3} n_{\text{CH}_4}} = \frac{4 \cdot 13^3 \cdot 1.5^2}{20^2 \cdot 1.2}$$

$$K_p = 24.71$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{NH}_3} + n_{\text{HCN}} + n_{\text{H}_2} = 2 + 4 + 13 + 1 = 20$$

$$3 - \Delta G_r = -RT \ln K_p = -8.314 \cdot 300 \cdot \ln 24.71$$

$$\Delta G_{r,300\text{K}} = -7999.418 \text{ J} = -7.99 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta G_{r,300\text{K}} = -7.99 \text{ kJ}$$

$$4 - \ln \frac{K_{p,300\text{K}}}{K_{p,350\text{K}}} = \frac{\Delta H_r}{R} \left( \frac{1}{350} - \frac{1}{300} \right)$$

$$= n K_{p,300} - \ln K_{p,350\text{K}} = \frac{\Delta H_r}{R} \left( \frac{1}{350} - \frac{1}{300} \right)$$

$$= \ln 24.71 + \frac{8.9 \cdot 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{350} - \frac{1}{300} \right)$$

$$K_{p,350\text{K}} = e^{2.673} = 7.26$$

## Corrigé des Qcm du Chapitre VII

### Qcm VII.1

(Réponse C)

Une constante d'équilibre est le rapport des concentrations des constituants à l'état gazeux

### Qcm VII.2

(Réponses B, D)

Réponse B vraie : La réaction directe est endothermique  $\Delta H > 0$  donc forcément la réaction inverse exothermique par conséquent elle dégage de la chaleur

Réponse D vraie ; Un constituant solide n'a pas d'effet sur l'équilibre

### Qcm VII.3

(Réponse A)

Réponse A vraie : on remarque lorsque T augmente la constante d'équilibre diminue la fonction  $\ln K/dT$  est une fonction décroissante  $\Rightarrow \Delta H$  est négative

### Qcm VII.4

**(Réponse B)**

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = K_p / (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_c = 2.25 / (0.082 \cdot (637 + 273.15)) = 0.03$$

**QcmVII.5**

**(Réponse B)**

## Chapitre VIII: Cinétique Chimique

### Rappel de Cours

La cinétique chimique étudie les vitesses des réactions qui est une grandeur expérimentale. Elle correspond au nombre de moles qui réagissent dans l'unité de temps.

L'hypothèse de départ suppose que la vitesse de réaction est proportionnelle à la fréquence des collisions, au nombre de collisions entre particules réagissantes par unité de temps. Les équations qui expriment la vitesse de manière qualitative sont en général, vérifiées expérimentalement. S'il n'y a pas vérification, on peut affirmer que le déroulement réel de la réaction diffère de celui représenté par l'équation chimique, le système étant formé de réactions complexes

#### 1 La vitesse de la réaction

Dans un intervalle de temps donné, à une température déterminée, est égale à la variation de la concentration par rapport au temps. Elle peut être exprimée en fonction de la concentration des réactifs, ou de la concentration des produits. Soit la réaction :



La vitesse de la réaction, à tout instant est :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (\text{VIII.1})$$

La vitesse de disparition des réactifs est comptée négativement et celle d'apparition des produits est comptée positivement. Elles sont égales en valeur absolue au temps  $t$ . expérimentalement, on trace la courbe de variation de la concentration en fonction du temps, en mesurant la concentration d'un produit ou d'un réactif, à des temps déterminés, à température constante.

#### 2 Ordre de la réaction

Généralement cette vitesse est proportionnelle aux concentrations des espèces réagissantes.  $K$  est la constante cinétique qui est spécifique d'un système en évolution, à une certaine température

$\alpha$  est l'ordre partiel par rapport à l'espèce A

$\beta$  est l'ordre partiel par rapport à l'espèce B

$\alpha+\beta$  est l'ordre global de la réaction

L'ordre de la réaction est toujours déterminé expérimentalement

A partir des résultats expérimentaux, pour établir l'ordre de la réaction, on dispose de deux moyens

1-calcul de la constante de vitesse  $k$ , pour vérifier l'équation correspondante

2-représentation graphique

### Exemple:

Dans la réaction de substitution du chlorure de méthyle, en milieu basique

$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ , on a constaté, expérimentalement, que l'équation de vitesse est  $v = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$

Quel est l'ordre de la réaction ?

Il s'agit d'une réaction de substitution d'ordre global 2 une  $\text{SN}_2$  par rapport à chacun des réactifs, l'ordre partiel est 1.

## 3 Molécularité

Elle correspond au nombre de particules qui participent effectivement à la réaction chimique. Elle est indiquée par l'équation stœchiométrique. Il ne faut pas confondre la molécularité avec l'ordre de la réaction. Ces deux valeurs sont égales seulement pour les réactions élémentaires.

### 3.1 Réaction d'ordre 0

Dans une réaction du type  $\text{A} \longrightarrow \text{Produits}$ , la vitesse est exprimée par:

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^0 = k \quad \text{(VIII.2)}$$

Pour intégrer l'équation différentielle, on procède à la séparation des variables

Donc :  $\int d[\text{A}] = -k \int dt$  Il s'ensuit que  $[\text{A}] = -kt + \text{constante}$

pour  $t=0$   $[\text{A}] = [\text{A}_0] = \text{constante}$

La loi de variation de la concentration est donc en fonction du temps

$[\text{A}] - [\text{A}_0] = -kt$  ou  $[\text{A}_0] - [\text{A}] = kt$

La constante  $k = \frac{[\text{A}_0] - [\text{A}]}{t}$  s'exprime en  $\text{mol.l}^{-1}.\text{temps}^{-1}$

Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire à la transformation de la moitié du réactif en produit. La concentration est alors  $[\text{A}] = \frac{[\text{A}_0]}{2}$  il en résulte que:

$$t_{1/2} = \frac{[\text{A}_0]}{2k} \quad \text{(VIII.3)}$$

### 3.2 Réactions d'ordre 1

Dans une réaction du type :  $\text{A} \longrightarrow \text{Produits}$  : la vitesse est exprimée par

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$$

Où  $\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k dt$  ce qui produit par intégration à  $\ln[\text{A}] = -kt + \text{constante}$

Avec  $[\text{A}] = \text{concentration du réactif au temps } t$ ,  $k = \text{constante de vitesse}$

On note  $[\text{A}_0] = \text{concentration initiale du réactif, pour } t=0$

Il résulte de l'équation ci-dessus, pour  $t=0$ , que  $\ln[A_0]=\text{constante}$

$$\text{Donc } \ln[A] = -kt + \ln[A_0]$$

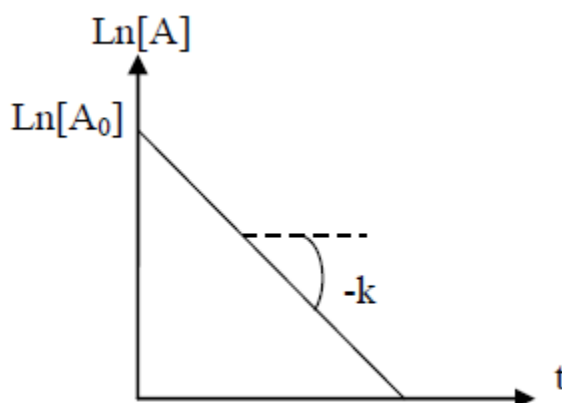
La loi de variation de la concentration est donc en fonction du temps

$$[A] = [A_0]e^{-kt} \quad \text{ou } \ln \frac{[A_0]}{[A]} = kt \quad \text{(VIII.4)}$$

La constante de vitesse  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A_0]}{[A]}$  s'exprime en temps<sup>-1</sup>)

Pour vérifier si l'ordre 1 correspond aux résultats expérimentaux obtenus, on applique les équations ci-dessus, pour calculer  $k$  ; une valeur constante pour  $k$ , signifie que la réaction est d'ordre 1. La représentation graphique du logarithme de la concentration en fonction du temps est une droite, pour que l'ordre 1 soit vérifié. On peut représenter  $\ln[A]$  ou  $\ln \frac{[A_0]}{[A]}$  en fonction du temps ou  $\ln k$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  (diagramme d'Arréhinus)

**Exemple:** représentation de  $\ln[A]$  en fonction du temps



**Pente négative =  $-k$ , ordonnée à l'origine =  $\ln[A_0]$**

**-Temps de demi-réaction**

Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire à la transformation de la moitié du réactif en produit. La concentration est alors  $[A] = \frac{[A_0]}{2}$ . En remplaçant cette valeur dans l'équation de la constante, on peut exprimer le temps de demi-réaction

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{ou } t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad \text{(VIII.5)}$$

La relation montre que pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale

### 3.3 Réactions d'ordre 2

Dans une réaction du type:  $A+A \longrightarrow \text{Produits}$  la vitesse est exprimée par

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \text{ ou } \frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$$

Après intégration, on obtient :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt \quad \text{(VIII.6)}$$

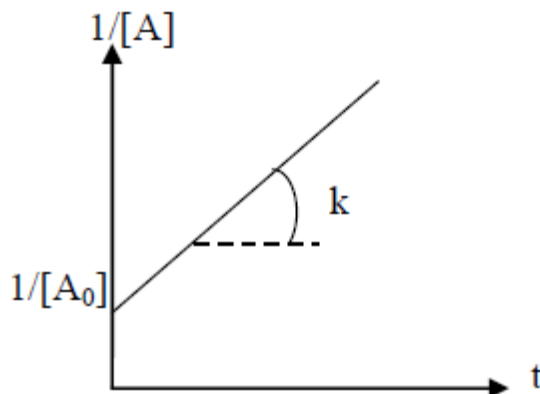
Avec  $[A_0]$  = concentration initiale pour  $t=0$

La constante de vitesse  $k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right)$  s'exprime en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{temps}^{-1}$

Pour vérifier si l'ordre attribué correspond aux résultats expérimentaux, on calcule les différents valeurs de  $\frac{1}{t} \left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right)$  qui doivent être égales à la constante  $k$ , ou on fait la représentation graphique de  $\frac{1}{[A]} = f(t)$  qui est une droite

### Exemple

La représentation de  $\frac{1}{[A]}$  en fonction du temps, doit donner une droite, dont l'ordonnée à l'origine est égale à  $\frac{1}{[A_0]}$  est la pente correspond à  $+k$



Ordonnée à l'origine =  $\frac{1}{[A_0]}$       pente de la droite =  $+k$

Réaction entre  $A+B$       produits      avec équation de vitesse

$$V = k[A][B] \quad \text{soit} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Pour des concentrations initiales identiques soit  $[A_0]=[B_0]$ , au fur et à mesure que la réaction avance, il ya tout autant de A que de B consommé. On retrouve la loi du deuxième ordre

Pour des concentrations initiales différentes

On peut exprimer les concentrations de A et de B en fonction de la quantité disparue, en fonction du temps

$[A_0]=a$       si  $x$  est la quantité disparue  $[A]_t=(a-x)$

$[B_0]=b$  si  $x$  est la quantité disparue  $[B]_t=(b-x)$

$$V = -\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = k[A][B] = k(a-x)(b-x)$$

En séparant les variables  $\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt = \frac{1}{a-b} \left[ \frac{d(a-x)}{a-x} - \frac{d(b-x)}{b-x} \right]$

$$\frac{1}{a-b} \left[ \int \frac{d(a-x)}{a-x} - \int \frac{d(b-x)}{b-x} \right] = kt + \text{constante}$$

$$\frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = kt + \text{constante}$$

A  $t=0$   $x=0$  ;  $\text{constante} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

$$\ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = (a-b)kt - \ln \frac{b}{a} \quad \text{(VIII.7)}$$

Pour des concentrations initiales différentes avec  $[B_0] \gg [A_0]$ . Dans ce cas, la quantité de  $[B]$  consommée est très faible et on a  $[B]=[B_0]$ . Il s'en suit que  $\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B_0]$  comme  $[B_0]$  varie très peu, cette valeur peut être considérée comme une constante. On peut écrire  $\frac{d[A]}{dt} = -k'[A]$  avec  $k[B_0]=k'$ . Il s'agit d'un pseudo premier ordre.

### -Temps de demi-réaction

En remplaçant la valeur de la concentration  $[A] = \frac{[A_0]}{2}$  dans l'équation de vitesse

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt, \text{ on obtient le temps de demi-réaction } t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{[A_0]}$$

## 4 Equation d'Arrhenius

La relation d'Arrhenius relie la constante de vitesse à l'énergie d'activation et à la température. La vitesse augmente de façon exponentielle avec la température

$$k = Ae^{-E_A/RT} \quad \text{(VIII.8)}$$

Où  $k$ =constante de vitesse

$E_A$  : énergie d'activation ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$R$  : constante des gaz  $= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T$  : température en degrés kelvin

$A$  : facteur préexponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence, une valeur qui dépend des collisions

#### 4.1 Détermination de l'énergie d'activation

On dispose de deux méthodes à cet effet :

##### 1-Détermination graphique

On représente  $\ln k$  en fonction de l'inverse de la température. On obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à  $\ln A$  et la pente correspond à  $-E_A/R$

##### 2-Mesure de la vitesse de réaction à 2 températures

On obtient deux valeurs de constante de vitesse

A la température  $T_1$  la constante de vitesse est :  $k_1 = Ae^{\frac{-E_A}{RT_1}}$

A la température  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ) la constante de vitesse est :  $k_2 = Ae^{\frac{-E_A}{RT_2}}$

Le rapport des constantes cinétiques s'écrit :  $\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$ . Il s'en suit que

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad \text{et} \quad E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad \text{(VIII.9)}$$

##### Exemple

La réaction  $\text{CCl}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CO}_2$  est du premier ordre et se produit dans l'eau. On donne la constante de vitesse à diverses températures :

Température °C	44.0	99.8
$k(\text{s}^{-1})$	$2.19 \cdot 10^{-7}$	$1.32 \cdot 10^{-2}$

Calculer l'énergie d'activation de cette réaction

On note  $T_1 = 317 \text{ K}$

$T_2 = 372.8 \text{ K}$

D'après ci-dessus  $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$  et  $E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$

$$E_A = 193.7 \text{ kJ/mol}$$

## Exercices du Chapitre VIII

### Exercice VIII.1

Soit la réaction d'oxydation de l'ammoniac :  $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Sachant qu'à l'instant  $t$ ,  $\text{NH}_3$  disparaît à la vitesse de  $0,2 \text{ mol/L.s}$ . Calculer: La vitesse de disparition d' $\text{O}_2$  et les vitesses d'apparition de  $\text{NO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  au même instant.

### Exercice VIII.2

Pour la réaction :  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ , on a les résultats expérimentaux suivants :

Expérience	$[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = C_0 \text{ mol/L}$	Vitesse initiale = $v_0 \text{ mol/L.min}$
1	0.01	0.018
2	0.02	0.036
3	0.04	0.072

- Déterminer l'ordre de la réaction (justifier).
- Calculer la constante cinétique à la température de l'expérience
- Calculer la demi-vie de cette réaction

### Exercice VIII.3

On étudie à  $T = 298 \text{ K}$ , à volume constant et dans un grand excès d'eau, la réaction d'hydrolyse d'un iodure, noté RI, selon la réaction:



On observe l'évolution de la concentration du composé RI en fonction du temps:

$t(\text{mn})$	0	45	103	185	243	325
$[\text{RI}(\text{aq})] \text{ mol/L}$	0.20	0.16	0.12	0.08	0.06	0.04

Sachant que la réaction est d'ordre 1.

- Etablir la loi de vitesse de la réaction qui permet de calculer la concentration en iodure [RI] en fonction du temps.
- Etablir l'expression qui permet de calculer le temps de demi-réaction.
- Déterminer le temps de demi-réaction. Préciser l'unité.
- Calculer  $k$ , la constante de vitesse de la réaction. Préciser l'unité.

### **Exercice VIII.4**

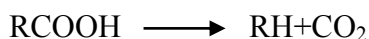
Lorsque le cyclopropane  $C_3H_6$  est chauffé à  $500^\circ C$ , il se transforme en propène. Au cours d'une expérience on a obtenu les résultats suivants:

t(mn)	0	5	10	15
[cyclo propane] mol/L	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$

- 1-Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à  $C_3H_6$
- 2-Calculer la constante de vitesse
- 3-Calculer le temps de demi-réaction
- 4-Quel serait le temps de demi-réaction si l'on triplait la concentration initiale ?

### **Exercice VIII.5**

En solution aqueuse à  $25^\circ C$ , un acide carboxylique subit la réaction de décarboxylation suivante :



On étudie la cinétique de la réaction en mesurant le volume de dioxyde de carbone dégagé.

a-on part de  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution d'acide  $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  et on constate qu'au bout de 58 mn on a recueilli  $50 \text{ cm}^3$  de  $CO_2$  mesurés sous 1 atmosphère

b-dans les mêmes conditions,  $100 \text{ cm}^3$  d'acide  $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  conduisent après le même temps à un dégagement de  $20 \text{ cm}^3$  de  $CO_2$ . Le volume molaire de  $CO_2$  à  $25^\circ C$  sous 1 atmosphère est  $V=25$  litres

- 1-montrer que la réaction est d'ordre 1
- 2-Calculer la constante de vitesse k

### **Exercice VIII.6**

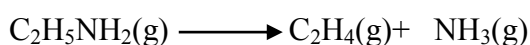
On étudie la saponification de formiate d'éthyle par la soude à  $25^\circ C$ . Les constantes initiales de soude et ester sont égales à  $0.01 \text{ M}$ . Les quantités d'éthanol formé en fonction du temps sont rapportées dans le tableau suivant

t(sec)	0	180	240	300	360
Concentration de l'alcool $\text{mol/l} \cdot 10^{+3}$	0	2.06	3.17	3.66	4.11

- 1-Montrer à partir des données numériques ci-dessus, que la réaction est d'ordre 2
- 2-Calculer la constante de vitesse

### **Exercice VIII.7**

On étudie dans un réacteur thermostaté de volume constant  $V=8.314 \text{ L}$  à la température  $460.12^\circ C$  la décomposition de l'éthylamine en fonction du temps



Au temps  $t=0$ , on introduit dans le réacteur  $4.5 \cdot 10^{-4}$  kg d'éthylamine. La pression s'établit immédiatement à  $P_0$ , puis évolue dans le temps.

On relève diverses valeurs de la pression enregistrées par la soude monométrique,  $P_t$  pression totale dans le réacteur à divers instants  $t$

t(mn)	0	4	8	20	60	240	infini
Pt(Pa)	$P_0$	9626	11212	13545	14656	14666	14666

On suppose que les gaz qui réagissent sont des gaz parfaits, la constante des gaz parfaits étant  $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

1-Calculer le nombre de l'éthylamine  $n_0$  présents dans le réacteur à  $t=0$ mn

2-Calculer la concentration molaire  $[E_0]$  en éthylamine au  $t=0$ mn

3-Calculer  $P_0$  la valeur de  $P_0$  peut elle-être déduite de l'examen du tableau ?

4-Exprimer  $P_e$ , la pression partielle en éthylamine à un instant  $t$  en fonction de  $P_t$  et de  $P_0$ . On raisonnera en appliquant la loi des gaz parfaits au système gazeux à divers instants.

### Exercice VIII.8

Soit la réaction de substitution nucléophile (SN) réalisée dans le solvant organique à la température  $T$



Les concentrations initiales des réactifs sont égales à  $a$ . dans le tableau de mesure suivant,  $x$  représente la quantité  $\text{X}^-$  formée au temps  $t$ .

A (mol/l)	0.75	0.9	1.5	2.25
X (mol/l)	0.375	0.45	0.75	1.125
t(mn)	32	27	1	10.6

1-Sachant qu'une réaction SN peut être d'ordre 1 ou 2, déduire l'ordre de la réaction à partir des données.

2-Calculer la constante de vitesse de cette réaction

3-Au bout de combien de temps 60% des réactifs auront-ils été transformé dans le cas de la solution initiale bimolaire ( $a=2\text{M}$ )

### Exercice VIII.9

On chauffe avec précaution, le fluorate de diazonium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BH}_4$  jusqu'à décomposition de ce sel en fluorure d'aryle, azote et trifluorure de bore suivant la réaction



L'étude cinétique de la décomposition de ce sel peut s'effectuer par mesure des volumes d'azote dégagés à pression constante en fonction du temps. Le tableau suivant rassemble les volumes d'azote mesurés au cours du temps

t(s)	0	50	100	140	250	300	infini
V(cm <sup>3</sup> )	0	23.62	40.27	49.97	66.09	70.2	80

1-Déterminer l'ordre de la réaction

2-Calculer le temps de demi-réaction

3-Déterminer le temps au cours duquel 90% du réactif ont été décomposés.

4-La vitesse de cette réaction est multipliée par deux quand la température à laquelle est effectuée passe de 350K à 360K. Calculer l'énergie d'activation  $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

## Qcm du Chapitre VIII

### Qcm VIII.1

- A. L'énergie d'activation est l'énergie maximale requise pour qu'une réaction ait lieu.
- B. Le catalyseur agit en abaissant l'énergie d'activation.
- C. La variation de température n'agit pas sur la constante de vitesse.
- D. pour une réaction d'ordre 1 la constante de vitesse dépend de la température
- E. Aucune réponse n'est correcte.

### Qcm VIII.2

La décomposition de l'iodure d'hydrogène  $2\text{HI}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})+\text{I}_2(\text{g})$ , a une constante de vitesse  $9.51\cdot 10^{-9} \text{ L}/\text{mol}\cdot\text{s}$  à  $500^\circ\text{C}$  et  $1.10\cdot 10^{-5} \text{ L}/\text{mol}\cdot\text{s}$  à  $600\text{K}$ . L'énergie d'activation de la réaction est donc de. On donne  $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

- A.  $1.96\cdot 10^5 \text{ J}/\text{mol}$
- B.  $1.96\cdot 10^2 \text{ kJ}/\text{mol}$
- C.  $1.96\cdot 10^2 \text{ kcal}/\text{mol}$
- D.  $1.76\cdot 10^2 \text{ kJ}/\text{mol}$
- E. Aucune réponse n'est correcte

### Qcm VIII.3

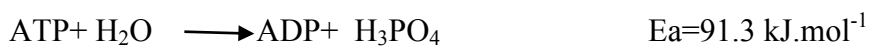
Soit une réaction de type  $\text{A}+\text{B} \longrightarrow \text{C}+\text{D}$  d'ordre 2. Pour une concentration initiale de  $25\text{mol}/\text{L}$ , on sait qu'au bout de 2 heures il ne reste plus que 20% des produits initiaux.

- A. Pour cette réaction, la représentation graphique est une droite d'ordonnée à l'origine  $[\text{A}_0]$
- B. la constante de vitesse est de  $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

- C. la vitesse initiale de cette réaction est de  $1.8.10^5 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- D. la vitesse initiale de cette réaction est de  $50 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$
- E. Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm VIII.4**

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse en solution aqueuse acide de adénosine triphosphate (ATP) à  $50.5^\circ\text{C}$



[ATP] mol/l	0.0198	0.0183	0.0159	0.0145	0.01
Temps (s)	0	5400	15000	21400	4800

- A. la réaction est d'ordre 1 et  $k_{50.5} = 1.46.10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- B. La réaction est d'ordre 2 est  $k_{50.5} = 8.79.10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- C. A  $60^\circ\text{C}$ ,  $k_{40} = 4.7.10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- D. A  $40^\circ\text{C}$ ,  $k_{40} = 2.81.10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- E. Aucune réponse n'est correcte

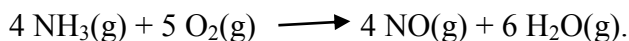
### **Qcm VIII.5**

Un médicament présent initialement dans le sang à la concentration  $0,620 \text{ M}$  voit sa concentration diminuer à  $0,520 \text{ M}$  après  $15 \text{ mn}$ . Sachant que la décomposition du médicament obéit à une cinétique d'ordre 1, son temps de demi-réaction est

- A.  $t_{1/2} = 0$
- B.  $t_{1/2} = \infty$
- C.  $t_{1/2} = 59.24 \text{ mn}$
- D.  $t_{1/2} = 10 \text{ s}$
- E. Aucune réponse n'est correcte

## Corrigé des exercices du Chapitre VIII

### Exercice VIII.1



$$-\frac{1}{4} \cdot d[\text{NH}_3] / dt = \frac{1}{4} V_{t,\text{NH}_3} = -\frac{1}{5} d[\text{O}_2] / dt = \frac{1}{5} V_{t,\text{O}_2} = \frac{1}{4} d[\text{NO}] / dt = \frac{1}{4} V_{t,\text{NO}} = \frac{1}{6} d[\text{H}_2\text{O}] / dt = \frac{1}{6} V_{t,\text{H}_2\text{O}}$$

$$V_{t,\text{H}_2\text{O}}$$

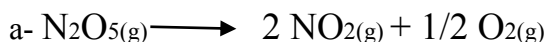
$$V_{t,\text{NH}_3} = 0.2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$V_{t,\text{O}_2} = -\frac{5}{4} (V_{t,\text{NH}_3}) = -\frac{5}{4} \cdot (0.2) = 0.25 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$V_{t,\text{NO}} = V_{t,\text{NH}_3} = 0.2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$V_{t,\text{H}_2\text{O}} = \frac{6}{4} V_{t,\text{NH}_3} = 0.3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

### Exercice VIII.2



$$V = k[\text{N}_2\text{O}_5]^\alpha \Rightarrow V_{\text{O}_1} / V_{\text{O}_2} = k[\text{N}_2\text{O}_5]_1^\alpha / k[\text{N}_2\text{O}_5]_2^\alpha = 0,018 / 0,036 = (0,01 / 0,02)^\alpha$$

$$\Rightarrow \alpha = 1$$

L'ordre de la réaction est égal à 1.

b-  $V = k[\text{N}_2\text{O}_5] \Rightarrow k = V / [\text{N}_2\text{O}_5] = 0,018 / 0,01$  ou  $0,036 / 0,02$  ou  $0,072 / 0,04$

$$k = 1,8 \text{ min}^{-1}$$

c-  $t_{1/2} = \text{Ln}2 / k = 0,693 / 1,8 = 0,38(5) \text{ min}$

$$t_{1/2} = 23 \text{ s}$$

### Exercice VIII.3



$$1- v = - d[\text{RI}] / dt = k [\text{RI}] \Rightarrow d[\text{RI}] / [\text{RI}] = - k dt$$

On obtient, par intégration entre 0 et t

$$\ln [\text{RI}] = \ln [\text{RI}]_0 - k t$$

$$\text{D'où : } [\text{RI}] = [\text{RI}]_0 \exp(-k t)$$

$$2- \text{A } t_{1/2} : [\text{RI}] = [\text{RI}]_0 / 2 \Rightarrow \ln [\text{RI}]_0 - \ln 2 = \ln [\text{RI}]_0 - k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \ln 2 / k$$

3- Pour le calcul de  $t_{1/2}$ , prenons

$$\ln [\text{RI}] / [\text{RI}]_0 = - k t$$

$$\text{A } t = 45 \text{ min, } [\text{RI}] = 0,16 \text{ mol/L} \Rightarrow \ln 0,16 / 0,20 = -k (45) \dots (1)$$

$$A \text{ t}_{1/2}, [RI] = [RI]_0/2 \Rightarrow \ln [RI]_0 / 2[RI]_0 = -k \text{ t}_{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

(1) / (2) donne  $t_{1/2} = 139,78 = 140 \text{ mn}$

4-  $t_{1/2} = \ln 2 / k \Rightarrow$   $k = \ln 2 / t_{1/2} = 4,95 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$ .

**Exercice VIII.4**

1-Réaction d'ordre 1  $v = -d \frac{[A]}{dt} = k[A]$

Après intégration  $\ln \frac{a}{a-x} = kt$

Si la réaction est d'ordre 1, l'expression  $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = k$  doit être constante

t(mn)	0	5	10	15
[A] mol/l	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$
$[A_0]/[A]$	1	1.219	1.5	1.875
$1/t \ln [A_0]/[A]$	/	0.0396	0.0405	0.0419

On constate que l'expression  $\frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \text{cste} \Rightarrow$  réaction d'ordre 1

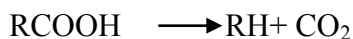
$k = 0.0406 \text{ mn}^{-1}$

on peut tracer  $\ln [A_0]/[A] = f(t) \longrightarrow$  droite de pente k

2-le temps de demi-réaction  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 17.07 \text{ mn}$

3-le temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 1 ne dépend pas de la concentration  $\Rightarrow t_{1/2}$  ne change pas

**Exercice VIII.5**



$n_0 \qquad \qquad 0 \qquad \qquad 0$

$n_0 - x \qquad \qquad x \qquad \qquad x$

V étant le volume de  $\text{CO}_2$  recueilli  $x = V \cdot 10^{-3} / 25$

Le nombre de mole initiale  $n_0 = c \cdot V / 1000$

**Expérience 1**

$x = \frac{50 \cdot 10^{-3}}{25} = 2 \cdot 10^{-3}$  et  $n_0 = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{1000} \cdot 100 = 4 \cdot 10^{-3}$  mole

Le rapport  $\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOOH}]_0} = \frac{n_0 - x}{n_0} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{2} \Rightarrow$

La moitié [RCOOH] est convertie  $\Rightarrow$  le temps correspond au temps de demi réaction

$$t_{1/2} = 58 \text{ mn}$$

### Expérience 2

$$1-x = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{25} = 0.8 \cdot 10^{-3} \quad \text{et } n_0 = \frac{1.6 \cdot 10^{-2}}{1000} \cdot 100 = 1.6 \cdot 10^{-3}$$

Le rapport  $\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOOH}]_0} = \frac{1}{2} \Rightarrow$  le temps correspond au temps de demi-réaction

$$t_{1/2} = 58 \text{ mn}$$

$2 \cdot t_{1/2}$  ne dépend pas de la concentration  $\Rightarrow$  réaction d'ordre 1

$$V = -\frac{d[\text{RCOOH}]}{dt} = k[\text{RCOOH}] \Rightarrow \ln \frac{[\text{RCOOH}]_0}{[\text{RCOOH}]} = kt$$

$$[\text{RCOOH}] = \frac{[\text{RCOOH}]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{0.69}{58} \Rightarrow$$

$$k = 1.2 \cdot 10^2 \text{ mn}^{-1}$$

### Exercice VIII.6

Ester + NaOH  $\longrightarrow$  Alcool + eau

a            a                    0

a-x        a-x                    x

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2 \quad \frac{dx}{(a-x)^2} = k dt$$

Après integration on a  $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$

t	0	180	240	300	360
x mol/l	0	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$3.17 \cdot 10^{-3}$	$3.66 \cdot 10^{-3}$	$4.11 \cdot 10^{-3}$
a-x	0	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$6.83 \cdot 10^{-3}$	$6.34 \cdot 10^{-3}$	$5.89 \cdot 10^{-3}$
$\frac{1}{a-x}$	0	135.13	146.41	157.72	169.77
$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$	/	0.195	0.193	0.1924	0.193

$k = \text{cste} \Rightarrow$  réaction d'ordre 2

$$k = 0.193 \text{ L/mol.s}$$

### Exercice VIII.7

$$1-n_0 \frac{m}{M} = \frac{4.5 \cdot 10^{-4}}{4.5 \cdot 10^{-2}} = 10^{-2} \text{ mole (masse } \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 = 45 \cdot 10^{-3} \text{ kg)}$$

$$2\text{-Concentration molaire } [E]_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{10^{-2}}{8.314} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

3-la pression initiale régnant dans le réacteur est donnée par

$$P_0 = \frac{n_0 \cdot R \cdot T}{V} = \frac{10^{-2} \cdot 8.314 \cdot (460.12 + 273.15)}{8.314 \cdot 10^{-3}}$$

$$P_0 = 7333 \text{ Pa}$$

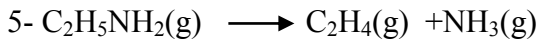
4-La valeur de  $P_0$  peut être déduite de l'examen du tableau  $p_t=f(t)$ . En effet la décomposition totale de  $n_0$  moles d'éthylamine fournit en fin de réaction  $2n_0$  moles gazeuses

$$P_0 \cdot V = nRT \quad (t=0)$$

$$P_\infty V = n_\infty RT \quad (t=\infty)$$

$$\text{d'où } \frac{P_\infty}{P_0} = 2 \Rightarrow P_0 = \frac{P_\infty}{2} = \frac{14666}{2}$$

$$P_0 = 7333 \text{ Pa}$$



$n_0$	$0$	$0$	
$n_0-x$	$x$	$x$	$n_t = n_0 + x$

A T et V constants, la pression P est proportionnelle au nombre de moles gazeuses

$$\text{Système initial} \quad P_0 V = n_0 RT$$

Système à l'instant t

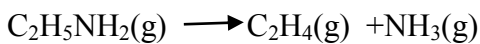
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \quad P_e \cdot V = (n_0 - x) \cdot RT$$

$$\text{système final (t)} \quad P_t \cdot V = (n_0 + x) \cdot RT$$

$$\text{Par suite } P_e \cdot V = n_0 RT - xRT = P_0 V - (P_t - P_0)V = [P_0 - (P_t - P_0)] \cdot V$$

$$P_e = 2P_0 - P_t$$

On peut également raisonner en pression



$P_0$	$0$	$0$
$P_0 - P$	$P$	$P$

$$P_e = P_0 - P$$

$$P_t = \sum P_i = P_0 + P \Rightarrow P = P_t - P_0 \text{ d'où } P_e = P_0 - (P_t - P_0) = 2P_0 - P_t$$

### Exercice VIII.8

1-La réaction de substitution nucléophile peut être d'ordre 1 ou d'ordre 2. On remarque que les mesures sont effectuées pour  $x=a/2$  correspondant au temps de demi réaction  $t^{1/2}$  dépend des concentrations initiales de réactifs. La réaction est d'ordre 2

2-Pour une réaction d'ordre 2, la constante de vitesse est en fonction de  $t^{1/2}$  est donnée par

$$k = \frac{1}{t_{1/2} \cdot a}$$

En calculant la constante de vitesse, on obtient

$t_{1/2}(\text{mn})$	32	27	16	10.6
$10^{+2} k (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1})$	4.17	4.12	4.17	4.19

$$k_{\text{moy}} = 4.16 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

3-Pour une réaction d'ordre 2 on a  $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$

Comme le pourcentage de réactif transformé est égal à  $\frac{100 \cdot x}{a}$ , on tire que la quantité transformée

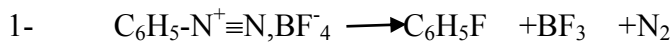
$$x = \frac{60 \cdot a}{100} = \frac{60.2}{100} = 1.2 \text{ M}$$

Le temps pour effectuer cette conversion

$$t = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = \frac{1}{4.16 \cdot 10^{-2}}$$

$$t = 18 \text{ mn}$$

### Exercice VIII.9



À  $t=0$        $a$                                $0$        $0$        $0$        $(V_{\text{N}_2})=0$




À  $t$              $a-x$                                $x$        $x$        $x$        $(V_{\text{N}_2})t=x \cdot V_T=Vt$

À  $t=\infty$        $0$                                $a$        $a$        $a$        $(V_{\text{N}_2})\infty=a \cdot V_T=V\infty$

$V_M$ : volume molaire dans les conditions expérimentales

$$\ln \frac{a(V_M)}{(a-x)(V_M)} = \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = kt \text{ d'où}$$

$$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} = kt$$

t(mn)	0	50	100	140	250	300	$\infty$
$V_t$	0	23.62	40.27	49.97	66.09	70.20	80
$V_\infty - V_t$	80	56.38	39.73	30.03	13.91	9.80	
$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	1	0.349	0.699	0.979	1.749	2.099	
$\frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$		$6.98 \cdot 10^{-3}$	$6.99 \cdot 10^{-3}$	$6.99 \cdot 10^{-3}$	$6.99 \cdot 10^{-3}$	$6.99 \cdot 10^{-3}$	

$k = \text{cste} \Rightarrow$  Réaction d'ordre 1

$$k = 6.99 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$$

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 0.69 / 6.99 \cdot 10^{-3}$

$$t^{1/2} = 99 \text{ mn}$$

$$3 - \ln \frac{a}{a-x} = kt \Rightarrow \ln \frac{a^0}{0.1a^0} = \ln \frac{1}{0.1} = kt \Rightarrow t = \frac{1}{k} \cdot \ln 10$$

$$t=329 \text{ mn}$$

4-soit l'expression de la constante de vitesse

$$A \quad T_1=350\text{K} \quad k_1=A \cdot e^{-E_A/RT_1}$$

$$A \quad T_2=360\text{K} \quad k_2=A \cdot e^{-E_A/RT_2}$$

$k_2=2k_1 \Rightarrow$  Le rapport  $k_2/k_1$  peut s'écrire

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad E_A = \frac{8.32 \cdot 10^{-3} \cdot 360 \cdot 350}{10} \cdot \ln 2$$

$$E_A=72.6 \text{ kJ/mol}$$

## Corrigé des Qcm du chapitre VIII

### Qcm VIII.1

(Réponse B)

Le catalyseur agit en abaissant l'énergie d'activation.

### Qcm VIII.2

(Réponse D)

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2-T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow E_A = 8.314 \cdot 500 \cdot 600 / (600-500) \cdot \ln(1.10 \cdot 10^{-5} / 9.51 \cdot 10^{-9}) = 1.75 \cdot 10^2 \text{ kJ/mol}$$

### Qcm VIII.3

(Réponses B, D)

Réaction d'ordre 2  $\Rightarrow 1/C - 1/C_0 = kt \Rightarrow k = 1/t \cdot (1/C - 1/C_0) = (1/5 - 1/25)/2 = 0.2 - 0.04/2 = 0.16/2$

$$k = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} = 0.08/3600 = 2.222 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$t^{1/2} = 1/(2.222 \cdot 10^{-5} \cdot 25) = 1800 \text{ s}$$

### Qcm VIII.4

(Réponse A)

Si la réaction est d'ordre 1  $k = 1/t \cdot (\ln C_0/C)$

$$k = 1/5400 \cdot (\ln(0.0198/0.0183)) = 1.458 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 1/15000 \cdot (\ln(0.0198/0.0159)) = 1.462 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 1/21400 \cdot (\ln(0.0198/0.0145)) = 1.455 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 1/46800 \cdot (\ln(0.0198/0.01)) = 1.459 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k \text{ cste} \Rightarrow \text{réaction d'ordre 1} \quad k = 1.46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

### **Qcm VIII.5**

**(Réponse C)**

$$\ln C_0/C = kt \Rightarrow k = 1/t(\ln(C_0/C)) \quad k = 1/(15.60) \ln(0.62/0.52)$$

$$k = 0.000195 \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0.69/0.000195 = 3538.46/60 = 59.24 \text{ mn}$$

## Chapitre IX: Les équilibres Acido-Basique

### Rappel de Cours

#### 1 Définition

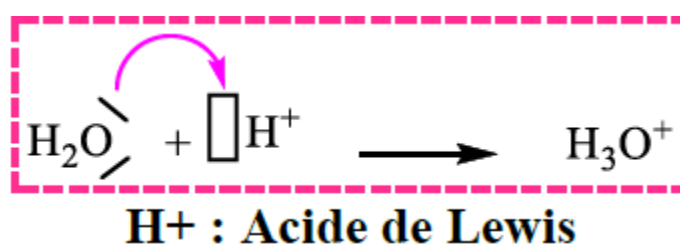
##### a-Acide et base selon Bronsted (Bronsted Lowry 1923)

Un acide est un donneur de protons :  $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

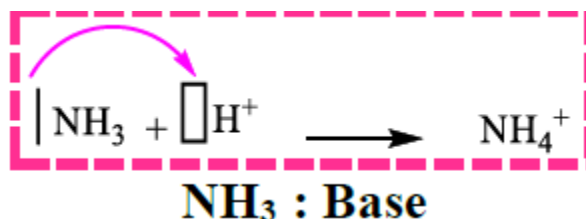
Une base est un accepteur de protons :  $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

##### b Acide et base selon Lewis (Arrhenius-Lewis)

Un acide est un corps capable d'accepter un doublet électronique :



Une base est un corps capable de donner un doublet électronique



##### Exemples de couple acido-basique



L'ion acétate  $CH_3COO^-$  est la base conjuguée de l'acide  $CH_3COOH$



Il s'agit d'une écriture symbolique. Un proton n'existe jamais à l'état libre. Pour qu'un acide libère un proton il faut la présence d'une base susceptible de capter le proton libéré et inversement.

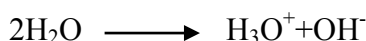
##### c Ampholyte

Un ampholyte est un composé qui peut se comporter soit comme un acide soit comme une base. Les solutions correspondantes sont dites amphotères.

##### Exemple



L'eau est un ampholyte ou une espèce amphotère, car il joue le rôle d'un acide dans le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  et se comporte comme une base dans le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ . Le caractère ampholyte se traduit par la réaction suivante

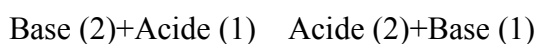
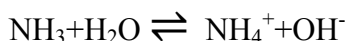
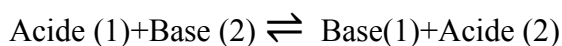


### 1.1 Réaction acido-basique

Une réaction acido-basique implique deux couple acide-base conjugués qui échange des protons



#### *Exemples*



**Remarque:** Une réaction acide-base implique toujours 2 couples acide/base différents.

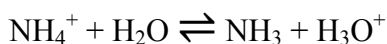
### 1.2 Réactions totale et limitée

**a. Réaction totale:** Se fait jusqu'à épuisement du réactif limitant. Indiqué par l'équation-bilan par une flèche.       $\longrightarrow$

**b. Réaction limitée:** En fin de réaction, aucun réactif n'a complètement réagi. Dans l'équation-bilan, on utilise les doubles flèches  $\rightleftharpoons$

**Remarque:** Lorsqu'on ne sait pas si la réaction totale ou limitée, on met toujours une double flèche  $\rightleftharpoons$

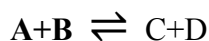
**Exemple:** Réaction de l'ion ammonium sur l'eau:



En fin de réaction, il y a toujours des ions  $\text{NH}_4^+$  qui n'ont pas réagi avec l'eau restante.

**c. État d'équilibre :** Lors d'une réaction limitée, l'état d'équilibre est atteint lorsque les concentrations des réactifs et des produits n'évoluent plus.

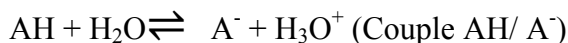
**d. Déplacement d'équilibre:** Si l'on modifie la concentration d'une ou plusieurs espèces d'un système en état d'équilibre chimique, l'équilibre est déplacé.



Lorsque l'on perturbe un équilibre chimique en modifiant la quantité de matière d'une espèce qui y participe, l'équilibre est déplacé dans le sens qui va tendre à compenser (partiellement) la modification apportée.

### 1.3 Force des acides et des bases

Lorsqu'un acide AH est mis dans l'eau, il se produit une dissociation:

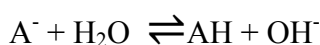


La constante d'équilibre de dissociation de l'acide HA, appelée "Constante d'acidité  $K_a$ " s'écrit:

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

$k_a$ : constante d'acidité

Lorsqu'une base  $\text{A}^-$  est mise dans l'eau, il se produit une dissociation:



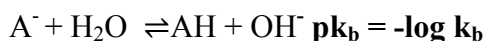
$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

$k_b$ : constante de basicité

Pour des raisons de simplicité dans les calculs on utilise:  $\text{p}k_a = -\log K_a$

Plus un acide est fort, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus  $k_a$  est grand, plus  $\text{p}k_a$  est petit: Acidité croissante  $k_a \nearrow \text{p}k_a \searrow$

Une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton  $\text{H}^+$ :

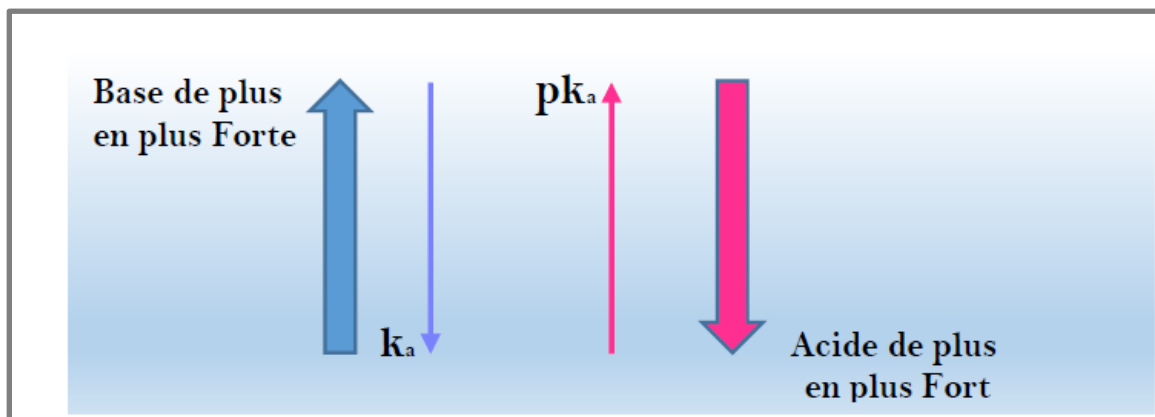


Plus une base est forte, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus  $k_b$  du couple acido-basique AH/A<sup>-</sup> est fort, plus le  $\text{p}k_b$  est faible:

Basicité croissante  $k_b \nearrow \text{p}k_b \searrow$

On a le produit ionique de l'eau:  $K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14}$  Alors:  $\text{p}k_a + \text{p}k_b = 14$

On utilise uniquement le  $\text{p}k_a$  pour comparer la force des acides et des bases. Pour un couple acide-base, plus l'acide est fort et plus la base conjuguée est faible et inversement. On peut résumer tout cela sur le schéma ci-dessous:



## 2 Auto-ionisation de l'eau et le pH

### 2.1 Le produit ionique de l'eau

L'équilibre d'auto-ionisation de l'eau est :  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  est caractérisé par une constante d'équilibre  $K_e$  appelée “ **produit ionique** ” de l'eau.

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Dans l'eau pure:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$  donc le milieu est neutre.

Si on ajoute des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  l'équilibre d'auto-ionisation de l'eau se déplace vers la gauche. Par conséquent  $\text{OH}^-$  diminue.

Soit  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ ; il en résulte que  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ . Alors le milieu est acide.

Si on ajoute des ions  $\text{OH}^-$  l'équilibre d'auto-ionisation de l'eau se déplace vers la gauche. Par conséquent  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminue.

Soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ ; il en résulte que  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ . Alors le milieu est basique.

### 2.2 Notion du pH

Le pH est une grandeur sans unité. Un indice qui permet de mesurer l'activité de l'ion hydrogène dans une solution.

Pour un milieu donné, le pH est en fonction de la concentration en ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Il est donné par la relation suivante: **pH = -log [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]**

Un milieu acide contient donc plus d'ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Un milieu basique en revanche compte plus d'ions hydroxydes  $\text{OH}^-$ .

De même on peut définir le pOH d'une solution basique: **pOH = -log [OH<sup>-</sup>]**

Puisque:  $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$

**Une solution acide si sa concentration en ions  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} < 7$**

**Une solution basique si sa concentration en ions  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} > 7$**

**Une solution est neutre si sa concentration en ions  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = 7$**

### 2.3 Mesure du pH

Pour mesurer le pH d'une solution on utilise des:

- pH-mètre
- ou des indicateurs colorés.

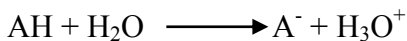
### 2.4 Loi de conservation de la masse

La masse totale des produits apparus au cours d'une réaction chimique est égale à la masse totale des produits qui ont disparu.

L'application de cette loi permet notamment de calculer les quantités de matière dans les dosages acides-bases.

### 3 Calcul du pH des acides et des bases

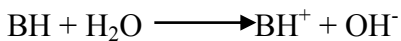
**-Acide fort :** Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau.



**Ca:** concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  alors

$$\text{pH} = -\log \text{Ca} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{IX.1})$$

**-Base forte :** Une base forte est une base qui se dissocie totalement.

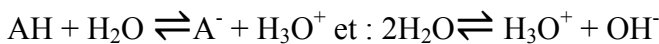


**C<sub>b</sub>:** concentration en  $\text{OH}^-$  alors:  $\text{pOH} = -\log \text{C}_b = -\log [\text{OH}^-]$

Or :  $\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow$

$$\text{pH} = 14 + \log \text{C}_b \quad (\text{IX.2})$$

**-Acide faible :** Un acide faible est un acide qui se dissocie faiblement.



Il s'agit d'une réaction équilibrée:

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

$[\text{AH}] \cong \text{Ca}$  (l'acide est faible, il est donc très peu présent).

Grâce à ces équivalences, on peut exprimer la constante d'acidité de la manière suivante:

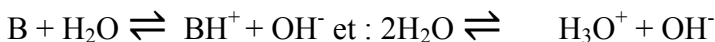
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{AH}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot \text{Ca}} \Rightarrow \text{pH} = -\log \sqrt{K_a \cdot \text{Ca}} \square$$

$$\text{pH} = -\log (k_a)^{1/2} \cdot (\text{Ca})^{1/2} \Rightarrow \text{pH} = -1/2 \log K_a - 1/2 \log \text{Ca}$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}k_a - \log \text{Ca}) \quad (\text{IX.3})$$

**-Base faible :** Une base faible est une base qui se dissocie faiblement.



Il s'agit d'une réaction équilibrée:

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$$

$\square \text{ [B]} \cong \text{C}_b$  (la base est faible, il est donc très peu présente).

Grâce à ces équivalences, on peut exprimer la constante de basicité de la manière suivante:

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

Alors:  $K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{C}_b} \Rightarrow K_b \cdot \text{C}_b = [\text{OH}^-]^2 = K_e^2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$  ( $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ , il faut faire apparaître  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ).

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = k_e^2 / (k_e/k_a) \cdot \text{C}_b \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = k_e \cdot k_a / \text{C}_b$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{(k_e \cdot k_a) / C_b} \Rightarrow \text{pH} = -\log [(k_e \cdot k_a) / C_b]^{1/2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -(\log k_e)^{1/2} + \log k_a^{1/2} - \log C_b^{1/2}$$

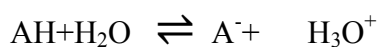
alors le pH d'une base faible est :

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_a + 1/2 \log C_b \quad \text{(IX.4)}$$

### 3.1 Coefficient de dissociation

La force d'un électrolyte peut être caractérisée par son coefficient de dissociation ionique ou **degré de dissociation** appelé  $\alpha$ .

$\alpha = \text{nbre de moles dissociés à l'équilibre} / \text{nbre de moles dissoute initialement}$   $0 < \alpha < 1$



$$\text{A } t=0 \quad C \quad 0 \quad 0$$

$$\text{A l'équilibre } t_{eq} \quad C(1-\alpha) \quad C\alpha \quad C\alpha$$

$$K_a = (C \cdot \alpha)^2 / C(1-\alpha) = C \cdot \alpha^2 / 1-\alpha \text{ on néglige } \alpha \text{ devant } 1 \quad \alpha = (k_a / C)^{1/2}$$

#### Remarque

**Savoir si un acide est fort ou faible :** À partir du pH, on calcule  $[H_3O^+]$ .

Si  $[H_3O^+] = \text{concentration } C \text{ de l'acide}$ , alors l'acide est fort. Si  $[H_3O^+] < C$ , alors l'acide est faible.

**Savoir si une base est forte ou faible :** À partir du pH et du  $k_e$ , on calcule  $[OH^-]$ . Si  $[OH^-] = \text{concentration } C \text{ de la base}$ , alors la base est forte. Si  $[OH^-] < C$ , alors la base est faible.

### 3.2 Les solutions Tampons

On appelle **solution tampon**, une solution dont le pH varie peu lorsque l'on ajoute de faibles quantités d'acides ou de bases. Elles peuvent être fabriquées en utilisant un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée et inversement.

Leur pH est calculé avec la relation:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log [Base] / [Acide] \quad \text{(IX.5)}$$

Les solutions **tampons** sont peu sensibles à la dilution, leur pH varie très peu quand on ajoute une quantité d'acide ou de base forts.

Le pouvoir **tampon** max est celui d'une solution contenant la même quantité d'acide et de base conjuguée et inversement  $[Acide] = [Base]$ , le pH est alors égale au pKa.

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

*Exemples de solutions tampons*

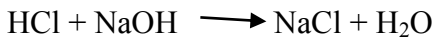
- mélange équimolaire de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COONa}$

- mélange équimolaire de  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$

De nombreux milieux naturels sont tamponnés: le sang, la salive, les sucs gastriques, le lait...

#### 4 pH des solutions salines:

##### 4.1 pH d'une solution d'acide fort et de base forte



Acide fort + Base forte  $\longrightarrow$  Sel + Eau

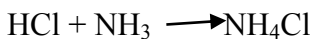
En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel:  $\text{NaCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$\text{Cl}^-$ : base conjuguée (très faible) de l'acide fort (HCl), il ne participe à aucun équilibre chimique.

$\text{Na}^+$ : l'acide conjuguée de la base NaOH, il est très faible (inerte), n'a pas de réactivité.

$\Rightarrow$  **pH (NaCl) = 7 le milieu est neutre à 25°C**

##### 4.2 pH d'une solution de base faible et d'acide fort



Acide fort + Base faible  $\longrightarrow$  Sel

En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel:  $\text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

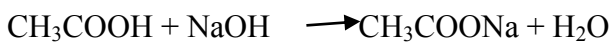
$\text{Cl}^-$ : base conjuguée (très faible) de l'acide fort (HCl), il ne participe à aucun équilibre chimique.

$\text{NH}_4^+$ : l'acide conjuguée de la base faible  $\text{NH}_3$ , il est très faible (inerte), n'a pas de réactivité.

$\text{pH}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \text{pH}(\text{NH}_4^+) = \text{pH}$  acide faible

$\Rightarrow$  **pH = 1/2(pKa - logCa)**

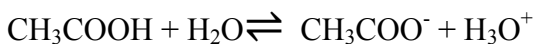
##### 4.3 pH d'une solution d'acide faible et de base forte



Acide faible + Base forte  $\longrightarrow$  Sel + Eau

En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel:  $\text{CH}_3\text{COONa} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq})$

$\text{Na}^+$ : l'acide conjuguée de la base faible  $\text{NH}_3$ , il est très faible (inerte), n'a pas de réactivité.



$\text{CH}_3\text{COO}^-$ : base conjuguée (faible) de l'acide faible  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , elle a une réactivité.

$\text{pH}(\text{CH}_3\text{COONa}) = \text{pH}(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \text{pH}$  base faible

$\Rightarrow$  **pH = 1/2(Pk<sub>a</sub> + 14 + log C<sub>b</sub>)**

#### 4.4 pH d'une solution d'acide faible et de base faible



Acide faible + Base faible  $\longrightarrow$  Sel

En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel:  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  base conjuguée (faible) de l'acide faible  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , elle a une réactivité.

$\text{NH}_4^+$  l'acide conjugué de la base faible  $\text{NH}_3$ , il est très faible, il a une réactivité.

$\Rightarrow$  Le mélange est une solution faiblement acide ou faiblement basique.

$\Rightarrow$  Le pH de la solution est voisin de 7.

$$\Rightarrow \text{pH} = 1/2(\text{P}k_{a1} + \text{P}k_{a2})$$

#### 4.5 Les indicateurs colorés

Les indicateurs colorés acido-basiques sont des substances dont la couleur dépend du pH du milieu dans lequel ils se trouvent. Ce sont des acides faibles ou des bases faibles. La zone de virage est l'intervalle du pH duquel l'indicateur change de couleur.

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Héliantine	Rouge	3.1-4.4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3.8-5.4	Bleu
Bleu de bromothymol	Jaune	6.0-7.6	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7.2-8.8	Rouge
Phénolphtaléine	Incolore	8.2-10.0	Rose
Rouge d'alizarine	Violet	10.0-12.0	Jaune
Carmin d'indigo	Bleu	11.6-14.0	Jaune

## Exercices du Chapitre IX

### Exercice IX.1

Un médicament liquide contient de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à une concentration de 5 % en masse. Le poids molaire de l'acide acétique est de 60 g/mol. La densité de la solution est de 1,05 g/mL.

1-Calculer la concentration molaire de l'acide acétique dans la solution.

2-Déterminer le pH de la solution en supposant que l'acide acétique se dissocie partiellement dans l'eau. ( $K_a$  de l'acide acétique =  $1,8 \times 10^{-5}$ )

### Exercice IX.2

Calculer le pH des solutions aqueuses suivantes:

1-Une solution de HCl 0.2N

2-Une solution de NaOH 0.1M

3-Le pH du mélange

-0.5L de HCl 0.1N+1.5L de HCl 0.2M

0.5L de HCl 0.1N+0.5L de NaOH 0.1M

4-100mL d'une solution aqueuse contenant 0.224g de lactate de sodium ( $pK_a$  de l'acide lactique 3.8).

-50ml de lactate de sodium et 200ml d'une solution  $5 \cdot 10^{-3}N$  en acide lactique

5-Le pH du mélange

-1L de  $\text{CH}_3\text{CHOHCOONa}$  0.1M+1L de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.1 M

-1L de  $\text{CH}_3\text{CHOHCOONa}$  0.1M +1L de HCl 0.1 M

-1L de  $\text{CH}_3\text{CHOHCOONa}$  0.1M +0.5L de HCl 0.1 M

### Exercice IX.3

Quels sont les pH des solutions obtenues par mélange de volumes égaux des solutions 0,2 M suivantes:

a  $\text{HClO}_4 + \text{HCl}$   $pK_a(\text{HClO}_4) = -9,9$  ;  $pK_a(\text{HCl}) = -3,7$ .

b  $\text{HCOOH} + \text{KCl}$   $pK_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$ .

c  $\text{KOH} + \text{NH}_3$   $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ .

d  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$   $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ .

### Exercice IX.4

L'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  est un acide faible. Sachant qu'une solution aqueuse 0,1M de cet acide a un pH égal à 2,15.

a-calculer sa constante de dissociation  $K_a$

b-En déduire son coefficient de dissociation  $\alpha$

c- Quel serait le volume de soude NaOH à 0,2M nécessaire pour neutraliser 50ml d'acide nitreux HNO<sub>2</sub> 0,1M.

d- A la solution initiale d'acide nitreux HNO<sub>2</sub>, on ajoute une solution de nitrite de sodium NaNO<sub>2</sub> 0,2 M.

1) Quel est la nature de la solution.

2) Quel est le pH de cette solution

### **Exercice IX.5**

On prépare une solution tampon de pH = 4,5 à partir d'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH de pKa = 4,8 et d'acétate de potassium CH<sub>3</sub>COOK.

1- Calculer les concentrations de CH<sub>3</sub>COOH et CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.

2. Comment préparer 1 litre de solution tampon NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl de pH = 9,22 et dont la concentration totale soit 0,15M ? On donne Kb(NH<sub>3</sub>) = 10<sup>-4,76</sup>

### **Exercice IX.6**

On dispose de 20ml d'une solution A contenant 2.10<sup>-3</sup> mole d'acide méthanoïque HCOOH. Son pH est égal à 2.35

1-Calculer les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution A

2-Calculer la valeur du pKa de l'acide méthanoïque

3-Pour obtenir une solution B de pH égal à 3.7, quel volume de soude NaOH de concentration 0.2mol/l faut-il ajouter à la solution A.

4-La solution B est étendue à 1litre. Quel est le pH de la nouvelle solution ?

5-Pour obtenir une solution C de pH égal à 5.5, quelle masse de soude solide faut-il ajouter à la solution B ?

6-Pour obtenir une solution D, dans laquelle l'acide méthanoïque a été totalement neutralisé, quel volume de soude de concentration 0.1mol/l faut-il ajouter à la solution B?

7-Quel est le pH de la solution D?

### **Exercice IX.7**

Lors d'un effet musculaire, l'organisme produit de l'acide lactique HA (le pKa du couple HA/A<sup>-</sup> est à 37°C, pKa<sub>1</sub>=3.9); cet acide est présent dans le sang ainsi que différents couples acido-basiques régulateurs tels que CO<sub>2</sub> (aq)/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dont le pKa à 37°C est pKa<sub>2</sub>=6.1

Un sang normal de pH=7.4 contient 27mmol.L<sup>-1</sup> d'hydrogénocarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Par suite d'un effort violent, ce sang reçoit une masse d'acide lactique évaluée à 360mg (MM acide lactique=90g/mol).

Le volume sanguin est d'environ 5 litres. On admet que cet acide réagit uniquement avec le couple régulateur  $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$

1-Calculer la concentration  $[\text{CO}_2(\text{aq})]_0$  du sang normal

2-Ecrire l'équation chimique de la réaction acido-basique correspondante, calculer sa constante d'équilibre

3-Calculer les concentrations en  $\text{CO}_2(\text{aq})$  et  $\text{HCO}_3^-$ . En déduire le pH du sang

4-On ajoute à la solution précédente 0.36g/L d'acide salicylique (aspirine, notée CH;  $\text{pK}_{\text{a}1}=3.5$ ,  $M_{\text{molaire}}=180\text{g/mol}$ ). En supposant que cet acide se dissocie complètement dans l'eau

a-Calculer la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  libérée

b-Quel sera le pH de la solution? Montrer qu'à ce pH il est légitime de supposer que CH est complètement dissocié.

c-Quel serait le pH si la même réaction aurait lieu dans l'eau pure

## Qcm du Chapitre IX

### Qcm IX.1

On met 0,2 mol d'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  dans 1 litre d'eau, sachant que le  $\text{pK}_{\text{a}}$  du couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  est de 10.33, le pH de la solution est:

- A. 12.8
- B. 11.8
- C. 10.33
- D. 9.33
- E. Aucune réponse n'est correcte

### Qcm IX.2

On ajoute la base conjuguée d'un acide fort à une solution tampon constituée d'un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée.

- A. La solution finale sera légèrement plus basique B- le pH final ne dépendant que du rapport des quantités molaires initiales de la base ajoutée par rapport aux constituants du tampon.
- B. La solution finale sera beaucoup plus basique D-Le pH final ne dépendant que la concentration résiduelle de la base ajoutée après réaction avec l'acide faible.
- C. Le pH ne variera pas.
- D. Le pH ne dépend que des  $\text{pK}_{\text{A}}$  du couple acide faible / base conjuguée et du  $\text{pK}_{\text{B}}$  de la base conjuguée d'acide fort ajoutée à la solution.
- E. Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm IX.3**

- A. Une solution tampon peut être composée d'une base forte et de son acide conjugué.
- B. Une solution tampon est considérée comme efficace si son pH se situe entre  $pK_a+2$  et  $pK_a-2$ .
- C. Les solutions tampons ont un rôle négligeable dans la plupart des systèmes biochimiques.
- D. Le pH du sang est maintenu constant grâce au couple  $H_2CO_3 / HCO_3^-$
- E. Aucune réponse n'est correcte.

### **Qcm IX.4**

On recherche la concentration d'une solution d'HCl. Pour cela on effectue un titrage acido-basique de 10mL de cette solution avec du NaOH de concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On trouve un volume à l'équivalence de 10 mL. Quelle est la concentration en HCl ?

- A.  $C=0.1 \text{ M}$
- B.  $C=0.2 \text{ M}$
- C.  $C=1 \text{ M}$
- D.  $C=0.5 \text{ M}$
- E. Aucune réponse n'est correcte

### **Qcm IX.5**

L'acidité d'un composé organique est

- A. Influencée par la nature d'un substituant
- B. Indépendante de l'emplacement d'un substituant
- C. Augmente avec l'augmentation du  $pK_a$
- D. Indépendante de la mobilité de H
- E. Aucune réponse n'est correcte

## Corrigé des exercices du Chapitre IX

### Exercice IX.1

1. Calcul de la concentration molaire de l'acide acétique dans la solution

Nous savons que la solution contient 5 % en masse d'acide acétique, ce qui signifie que pour chaque 100 g de solution, il y a 5 g d'acide acétique.

Masse d'acide acétique dans 100 g de solution = 5 g

Masse totale de la solution = 100 g

Calcul de la masse de la solution dans 1L (1000 mL) :

$$d = \rho_{\text{solution}} / \rho_{\text{eau}} \quad \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow \rho_{\text{solution}} = 1.05 \text{ g/cm}^3$$

$$m_{\text{solution}} = 1.05 \cdot 1000 = 1050 \text{ g}$$

**Calcul de la masse d'acide acétique dans 1 L de solution :**

Puisque la solution contient 5 % d'acide acétique, la masse d'acide acétique dans 1 L de solution est:

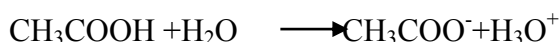
$$\text{Masse d'acide acétique} = 5\% \times 1050 \text{ g} = 0,05 \times 1050 \text{ g} = 52,5 \text{ g}$$

Calcul du nombre de moles d'acide acétique dans 1 L de solution :

$$N = 52,5 / 60 = 0,875 \text{ mol} \Rightarrow C = n/V \quad V = 1 \text{ L} \Rightarrow C = 0,875 \text{ mol/L}$$

2. Calcul du pH de la solution

L'acide acétique est un acide faible et se dissocie selon l'équation :



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

En supposant que la dissociation de l'acide est faible, nous faisons l'hypothèse que la concentration de  $\text{H}^+$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  à l'équilibre est  $x$ . à l'équilibre la concentration  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est  $0,875 - x$  et les concentrations de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont  $x$

$$k_a = \frac{x^2}{0,875 - x}$$

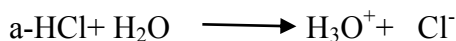
Puisque  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$  nous faisons l'approximation  $0,875 - x = 0,875$   $x$  étant très petit par rapport à  $0,875$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,875} \Rightarrow x = 3,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{pH} = -\log(3,97 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2,40$$

## Exercice IX.2



$$pH = -\log C \Rightarrow pH = -\log 0.2$$

$$pH = 0.69$$



$$pH = 14 + \log[OH^-] \Rightarrow pH = 14 + \log 0.1 \Rightarrow pH = 13$$

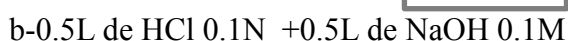
2-pH du mélange



$$n_{H_3O^+} = 0.5 \cdot 0.1 + 1.5 \cdot 0.2 \Rightarrow n_{H_3O^+} = 0.35 \text{ mole dans } 2L \text{ de solution} \Rightarrow [H_3O^+] = 0.175 \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log 0.175 \Rightarrow$$

$$pH = 0.757$$



$$n_a = C_a \cdot V_a = 0.1 \cdot 0.5 = 0.05 \text{ mole}$$

$$n_b = C_b \cdot V_b = 0.1 \cdot 0.5 = 0.05 \text{ mole}$$

$$n_a = n_b \text{ la neutralisation est totale} \Rightarrow pH = 7$$

c-100mL d'une solution contenant 0.224 g de lactate de sodium MM=112g/mole

Lactate de sodium  $CH_3-CHOH-COO^-$  base faible

$$pH = 7 + 1/2(pK_a + \log C)$$

$$n = m/M = 0.224/112 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \quad C = n/V = 2 \cdot 10^{-3}/0.1 \Rightarrow C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$pH = 7 + 1/2(pK_a + \log C) \Rightarrow pH = 7 + 1/2(3.8 + \log 2 \cdot 10^{-2}) \Rightarrow pH = 8.05$$

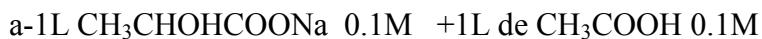
d-50ml de lactate de sodium + 200ml d'acide lactique  $5 \cdot 10^{-3}N$

$$n_{\text{Base}} = C_b \cdot V_b = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mole}$$

$n_{\text{Acide}} = C_a \cdot V_a = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mole} \Rightarrow$  **solution tampon, formé d'un acide faible et sa base conjuguée en concentration égales, ce qui correspond à la 1/2 neutralisation de l'acide par une base forte**

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]} \Rightarrow pH = pK_a = 3.8$$

3-le pH du mélange



Acide faible + sa base conjuguée  $\Rightarrow$  solution Tampon

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]} \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[CH_3CHOHCOONa]}{[CH_3CHOHCOOH]}$$

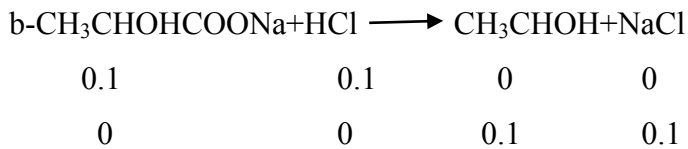
$$pH = pK_a + \log \frac{5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow$$

$$pH = pK_a = 3.86$$

$$n_a = C_a \cdot V_a = 0.1 \cdot 1 = 0.1 \text{ mole}$$

$$n_b = C_b \cdot V_b = 0.1 \cdot 1 = 0.1 \text{ mole}$$

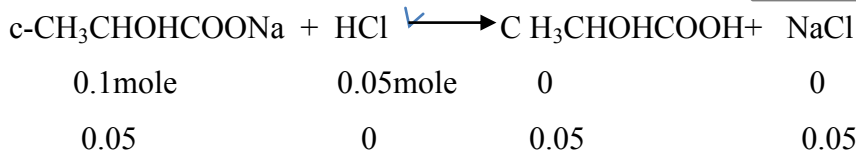
$$C = C_a \cdot V_a / V_t = 0.1/2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$



On ajoute autant de mole d'HCl  $\Rightarrow$  la totalité du sel a été transformé en acide  $\Rightarrow$  pH est celui d'un acide faible

$$\text{pH} = 1/2(\text{pK}_a - \log C) \quad C = C_a \cdot V_a / V_t = C_b \cdot V_b / V_t$$

$$C = 0.1/2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 1/2(3.86 - \log 5 \cdot 10^{-2}) \Rightarrow \text{pH} = 2.58$$



-On a ajouté 0.05 mole de HCl soit la moitié du nombre de moles de lactate on a donc transformé la moitié du sel de sodium en acide lactique, soit à nouveau  $[\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}] = [\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-] \Rightarrow$  solution tampon

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 3.86$$

### Exercice IX.3

a Après mélange, la concentration finale de chacun des composés est égale à 0,1M.

Ces deux acides forts ( $\text{HClO}_4$  et  $\text{HCl}$  avec  $\text{pK}_a < 0$ ) sont totalement ionisés dans l'eau.

Il s'agit d'un mélange de deux acides forts. Le pH de la solution est calculé à l'aide de la formule

$$\text{pH} = -\log(C_{\text{HClO}_4} + C_{\text{HCl}}) = -\log(0,1 + 0,1) = 0,7.$$

b- L'acide formique  $\text{HCOOH}$  se comporte comme acide faible ( $\text{pK}_a - \text{pC}_a = 2,8 > 2$ ) et  $\text{KCl}$  est un sel neutre. Par conséquent, seul  $\text{HCOOH}$  acide faiblement dissocié fixe le pH

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_a) = \frac{1}{2}(3.8 - \log 0.1) = 2.4$$

c-  $\text{KOH}$  étant une base forte et  $\text{NH}_3$  une base faible. L'ionisation de  $\text{NH}_3$  est négligée, le mélange se comporte comme une solution de base forte  $\text{KOH}$  de concentration

$$C_b = 0,1 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log C_b = 13$$

d La solution contient un mélange équimolaire d'acide faible ( $\text{NH}_4^+$ ) et de sa base conjuguée ( $\text{NH}_3$ ).

C'est un mélange tampon

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

### Exercice IX.4

HNO<sub>2</sub> est un acide faible :  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$

a Calcul de Ka : HNO<sub>2</sub> est un acide faible donc

$$\text{pH} = 1/2(\text{pKa} - \log C_A) = 2.15$$

d'où  $\text{pKa} = 2\text{pH} + \log C_A = 2.2,15 + \log 10^{-1} = 3,3$  or  $\text{pKa} = -\log K_a$

$$K_a = 10^{-\text{pKa}} = 5.10^{-4}$$

b Coefficient de dissociation :  $\alpha = \sqrt{K_a/C}$

$$\alpha = \sqrt{\frac{5.10^{-4}}{10^{-1}}} \Rightarrow \alpha = 0.089$$

c Le volume de NaOH à ajouter : A la neutralisation, on a toujours le nombre de mole de l'acide est égale au nombre de mole de la base donc  $n_a = n_b$  c'est-à-dire que

$$C_a.V_a = C_b.V_b \Rightarrow V_b = C_a.V_a / C_b = 0,1.50 / 0,2 = 25$$

$$V_b = 25\text{mL}$$

d 1- on ajoute une solution de nitrite de sodium à la solution initiale :



C'est-à-dire on ajoute des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> à la solution initiale c'est à dire on ajoute la base conjuguée de l'acide HNO<sub>2</sub>, on obtient par la suite **une solution tampon**.

2 le pH des solutions tampons est donné par :  $\text{pH} = \text{pKa} + \log[\text{base conjuguée}] / [\text{acide}]$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log[\text{NO}_2^-] / [\text{HNO}_2] = 3,3 + \log 0,2/0,1 = 3,6$$

$$\text{pH} = 3.6$$

### Exercice IX.5

a- Le pH des solutions tampons est donné par la relation suivante

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log[\text{base conjuguée}] / [\text{acide}]$$

pour le couple CH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> on a l'équilibre suivant :



Le rapport des concentrations est :  $\log[\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{pH} - \text{pKa} = -0,3$

$$\text{pH} = 3,6$$

$$\text{d'où } \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{-0,3} = 0,5$$

b- préparer 1 litre de solution tampon NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl



Donc on obtient une solution tampon  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ , le pH de cette solution s'écrira de la manière suivante:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] = 9,22$$

On calcul tout d'abord le rapport des concentrations comme précédemment, on trouve :

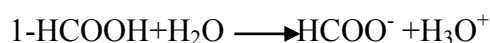
$$[\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] = 0 \text{ et } [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0,15$$

A partir de ces deux équations, on calcule les concentrations on trouve :

$$[\text{NH}_3] = 0,07327 \text{ et } [\text{NH}_4^+] = 0,07673$$

Il faut introduire dans une fiole jaugée de 1 litre 0,07327 mole de  $\text{NH}_3$  et 0,0767 mole de  $[\text{NH}_4^+]$  et ajuster avec de l'eau pour obtenir une solution tampon de 1 litre de  $\text{pH}=9,22$  et de concentration 0,15 M

### Exercice IX.6



Les espèces présentes sont donc  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$

Calcul des différentes concentrations

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 4.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.2 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

L'électroneutralité nous permet de calculer  $[\text{HCOO}^-]$

$$[\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = 4.47 \cdot 10^{-3} - 2.2 \cdot 10^{-12} \text{ (négligeable)} \Rightarrow [\text{HCOO}^-] = 4.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

La conservation de la matière nous donne

$$C_0 = [\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] \Rightarrow [\text{HCOOH}] = C_0 - [\text{HCOO}^-]$$

$$[\text{HCOOH}] = 2 \cdot 10^{-3} / (20 \cdot 10^{-3}) - 4.47 \cdot 10^{-3} \Rightarrow [\text{HCOOH}] = 9.55 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2-Pour calculer le pKa, on utilise le pH d'un acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \log C_0) \Rightarrow \text{pKa} = 2\text{pH} + \log C_0$$

$$\Rightarrow \text{pKa} = 3.7$$

3-Pour avoir  $\text{pH} = \text{pKa}$  nous devons nous placer à la 1/2 neutralisation

$2 \cdot 10^{-3}$  acide méthanoïque

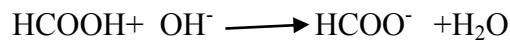
$$10^{-3} \text{ mole de NaOH} \Rightarrow n_b = C_b \cdot V_b$$

$$V_b = n_b / C_b = 10^{-3} / 0.2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ L} \Rightarrow V_b = 5 \text{ mL}$$

4-Nous sommes au point de demi-équivalence, donc en présence d'une solution tampon. Une des propriétés de telle solution est que **son pH ne varie pas par dilution**

$$5-\text{pH} = \text{pKa} + \log 5.5 \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 3.7 + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \Rightarrow \boxed{\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 63.096}$$

La réaction entre l'acide méthanoïque et la soude conduit au bilan



$$\begin{array}{l} t=0 \quad 10^{-3} \quad x \quad 10^{-3} \\ t \quad 10^{-3}-x \quad \varepsilon \quad 10^{-3}+x \end{array}$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{10^{-3}+x}{10^{-3}-x} = 63.096 \Rightarrow x = 9.69 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$$

Sachant que la masse molaire de NaOH=40g/mol  $\Rightarrow$  la masse de soude ajoutée est de

$$\boxed{m=38.8\text{mg}}$$

6-pour neutraliser complètement l'acide il faut ajouter  $10^{-3}$  mole de soude en plus par rapport à la question 3 soit  $2 \cdot 10^{-3}$  mole au total

$$V_b = nb/C_b = 10 \cdot 10^{-3} \quad V_b = 10\text{mL}$$

7-Nous avons une solution de base faible puisque l'acide a été complètement transformé en sa base conjuguée

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pKa} + \log C)$$

Il ya  $2 \cdot 10^{-3}$  mole de  $\text{HCOO}^-$  dans (20+10+5) mL de solution

$$C = 2 \cdot 10^{-3} / 35 \cdot 10^{-3} = 0.057 \text{ mol/l}$$

$$\boxed{\text{pH}=1.244}$$

### Exercice IX.7

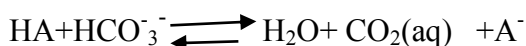
1-Pour obtenir la concentration en  $\text{CO}_2$  (aq) du sang normal, on applique la relation du couple  $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_0}{[\text{CO}_2(\text{aq})]_0} \Rightarrow \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_0}{[\text{CO}_2(\text{aq})]_0} = \text{pH} - \text{pKa}$$

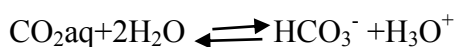
$$\Rightarrow 7.4 - 6.1 = \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_0}{[\text{CO}_2(\text{aq})]_0} \Rightarrow 10^{1.3} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_0}{[\text{CO}_2(\text{aq})]_0} \quad [\text{HCO}_3^-] = 27 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\boxed{[\text{CO}_2(\text{aq})]_0 = 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

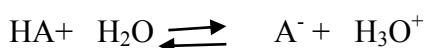
2-L'acide lactique est symbolisé par HA, on peut écrire la relation suivante:



$$K = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{HCO}_3^-]} \quad \text{or}$$



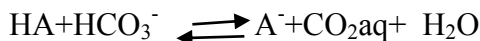
$$K_{a2} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$$



$$K_{a1} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$\Rightarrow \boxed{K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 1.58 \cdot 10^{+2}}$$

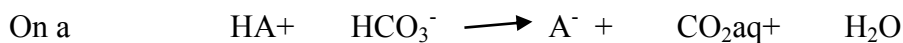
$$3 \cdot [\text{CO}_2\text{aq}] = ? \quad [\text{HCO}_3^-] = ?$$



L'effort physique produit 360mg d'acide lactique dans le sang, soit en nombre de mole.

$$n = \frac{\text{macide} \cdot 0.36}{\text{MM} \cdot 90} = 4.10^{-3} \text{ mol}$$

$$C_{\text{acide lactique}} = \frac{\text{nacide lactique} \cdot 4.10^{-3}}{V_{\text{sang}} \cdot 5} = 8.10^{-4} \text{ M}$$



$$\text{Initialement} \quad 8.10^{-4} \quad 2.7.10^{-2} \quad 0 \quad 1.35.10^{-3}$$

$$\text{Après réaction} \quad \varepsilon \quad 2.7.10^{-2} - 8.10^{-4} \quad 8.10^{-4} \quad 1.35.10^{-3} + 8.10^{-4}$$

$$\text{Donc } [\text{CO}_2] = 2.15.10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.62.10^{-2} \text{ M}$$

On a en solution un mélange d'acide faible ( $\text{CO}_2\text{aq}$ ) et sa base conjuguée  $[\text{HCO}_3^-]$  donc c'est une solution tampon

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2\text{aq}]} \Rightarrow \text{pH} = 6.1 + \log \frac{2.62.10^{-2}}{2.15.10^{-3}} \quad \boxed{\text{pH} = 7.18}$$

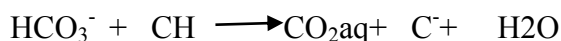
4 a- Calculons la concentration de l'acide salicylique CH ajouté

$$C_m = \frac{CP \cdot 0.36}{M \cdot 180} = 2.10^{-3} \text{ M}$$

En supposant que l'acide est complètement dissocié selon l'équation



b-pH de la solution



$$\text{En solution} \quad 2.62.10^{-2} \quad 2.10^{-3} \quad 2.15.10^{-3}$$

$$\text{Après addition} \quad 2.42.10^{-2} \quad 0 \quad 4.15.10^{-3}$$

$$\text{pH} = 6.1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2\text{aq}]} = 6.1 + \log \frac{2.42.10^{-2}}{4.15.10^{-3}} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 6.86}$$

pour calculer le rapport des espèces CH et  $\text{C}^-$  présentes à  $\text{pH} = 6.86$

$$\text{pH} = \text{pKa}(\text{CH}/\text{C}^-) + \log \frac{[\text{C}^-]}{[\text{CH}]} \Rightarrow 6.86 = 3.5 + \log \frac{[\text{C}^-]}{[\text{CH}]}$$

$$\Rightarrow [\text{C}^-]/[\text{CH}] = 2290$$

$$[\text{C}^-] + [\text{CH}] = 100$$

$$\boxed{[\text{C}^-] = 0.04\% \quad \text{et} \quad [\text{CH}] = 99.96\%}$$

On constate qu'il est légitime de supposer CH complètement dissocié en solution à ce pH

c-dans l'eau pur, puisqu'il ya dissociation totale, pH de la solution CH est définie par

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2.10^{-3} \quad \boxed{\text{pH} = 2.69}$$

## Corrigé des Qcm du Chapitre IX

### Qcm IX.1

(Réponse B)

$$\text{Base faible } \text{pH} = 7 + 1/2(\text{pK}_a + \log C) = 7 + 1/2(\log 0.2 + 10.33) = 11.8$$

### Qcm IX.2

(Réponse C)

Le pH final ne variera car la base ajoutée est une base faible la base conjuguée d'un acide fort, qui n'affecte pas le pH.

### Qcm IX.3

(Réponse D)

### Qcm IX.4

(Réponse A)

Au point équivalent on a  $N_a V_a = N_b V_b$  le nombre d'équivalent gramme égal à 1  $\Rightarrow C_a V_a = C_b V_b$   
 $C_b = 0.1 \text{ M}$

$$V_b = V_a = 10 \text{ mL} \Rightarrow C_a = 0.1 \text{ M}$$

### Qcm IX.5

(Réponse A)

## Références Bibliographiques

1. R. Ouahès et B. Dévallez; « Chimie générale » ; Edition OPU, 04, Alger (1993)
2. Yann Verchier, Anne-Laure Valette-Delahaye, Frédéric Le maître ; « Chimie générale » ; 2eme Edition, Maxi fiches, Dunod, Paris (2011)
3. Annatut Chimie Générale UE1-UE3 Qcm issue de Tutorat Faculté de Médecine 2012-2013
4. Exercices résolus de chimie générale Les cours de Paul Arnaud 4ème édition Dunod 2016
5. Cours de biophysique – Première année de médecine dentaire – Chapitre 2. Propriétés chimiques des solutions : pH et équilibres acido-basiques .Karim Mansour 2021-2022
6. Université Cadi Ayyad Faculté Polydisciplinaire Safi. Filière Sciences de la Matière Chimie Cours Chimie des Solutions. Moulay Rachid Laamari 2015.
7. Stéphane Bach, François Buet, Gisèle Volet ; « CAPES de Sciences physiques » ; Tome 2 – Chimie, Cours et exercices, 3eme Edition, Belin Sup (2004)
8. Évelyne Chelain, Nadège Lubin-Germain, Jacques Uziel ; « Chimie organique » ; 3eme Edition, Maxi fiches, Dunod (2009, 2012, 2015)
9. R. Sutton, B. Rockett, P. Swindells; « Chimie pour les étudiants en médecine...et pour tous ceux qui ne seront pas chimistes » ; Chemistry for the life sciences, 2ème Edition (2009) De Boeck
10. Richard Mauduit, Éric Wenner ; « Chimie générale en 30 fichiers » ; BTS, Dunod, Paris, (2008)
11. Ferhat M, les équilibres acido basiques 1ère année SNV
12. Chimie Générale ; MD 1105 ; D. Peeters, E. Son veaux, Faculté de médecine, Université catholique de Louvain