



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès
Faculté de Médecine
Département de Pharmacie

Cours de Chimie Générale Pharmaceutique

Réalisé par :
S. N. Derrar

Année universitaire : 2022-2023

Avant-propos

Ce recueil de cours en Chimie Générale pharmaceutique est essentiellement destiné aux étudiants de pharmacie mais peut également servir aux étudiants de Médecine et de Médecine Dentaire. D'autres spécialités peuvent y trouver un appui notamment les Sciences Techniques (ST), les Sciences de la Matière (SM)...etc.

Les étudiants, ainsi que les enseignants ayant comme tâche d'enseigner le même module, pourraient y trouver un intérêt pédagogique concret car il cherche à faire le tour des notions fondamentales de la chimie, allant de la structure de l'atome, aux liaisons intra- et intermoléculaires, sur lesquelles reposent l'essentiel des fondements modernes de la chimie générale.

Ce polycopié comprend neuf chapitres visant principalement la formation de l'étudiant sur le sujet des notions les plus importantes en chimie. Aussi, des applications biomédicales viennent agrémenter quelques parties du cours.

Ainsi, le premier chapitre traite de la structure de l'atome en relatant les expériences qui ont servi à mettre en évidence ses constituants.

Le second chapitre explore l'aspect ondulatoire de la lumière, premier pilier sur lequel a été fondée la mécanique quantique. Le modèle atomique de Bohr et le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène y sont également abordés.

Le chapitre trois étudie la mécanique ondulatoire dans laquelle le modèle probabiliste a pris place, afin de pouvoir mettre en œuvre une configuration électronique pour chaque atome.

Le chapitre suivant décortique le tableau périodique ainsi que la périodicité des propriétés des éléments qui le composent.

Le cinquième chapitre met en exergue les liaisons chimiques intramoléculaires, à savoir la liaison covalente et ionique. Les orbitales moléculaires ainsi que la géométrie des molécules y sont également développées.

Ensuite, le chapitre six, présente les liaisons chimiques intermoléculaires à travers l'exposé du premier et du second principe de la thermodynamique.

Le septième chapitre dissèque les équilibres chimiques homogène et hétérogène tout en arborant les facteurs impliqués dans le déplacement de l'équilibre.

Le pénultième chapitre analyse les équilibres en solution. Ainsi, trois majeures parties y sont abordées, à savoir les réactions acido-basique, d'oxydoréduction ainsi que les sels en solutions.

Le dernier chapitre met en lumière la cinétique chimique, ses éléments, son importance et son intérêt dans le domaine pharmaceutique.

Ce polycopié de cours aborde tous les chapitres du module de Chimie Générale Pharmaceutique qui sont inclus dans le programme établi par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

Cet ouvrage représente une synthèse d'expérience acquise à travers ma tâche pédagogique d'enseignante du module de Chimie Générale Pharmaceutique au sein du Département de Pharmacie, Faculté de Médecine à l'Université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès.

Sommaire

Chapitre I : Structure de l'atome

I-Histoire de l'atome.....	1
I-1-Le modèle de Démocrite.....	1
I-2-Le modèle d'Aristote.....	1
I-3-Le modèle de Dalton.....	1
II-Expériences préliminaires.....	3
II-1-Mise en évidence de l'électron.....	3
II-1-1-Expérience de Crookes.....	3
II-1-2-Expérience de J. -J. Thomson.....	3
II-1-2-1-Modèle atomique de J. -J. Thomson.....	4
II-1-3-Expérience de Milikan.....	5
II-2-Mise en évidence du noyau et du proton.....	6
II-2-1-Expérience de Rutherford et mise en évidence du noyau.....	6
II-2-2-Expérience de Goldstein.....	8
II-3-Mise en évidence du neutron.....	8
II-3-1-Expérience de Chadwick.....	8
III-L'atome selon Rutherford.....	9
IV-Constitution de l'atome.....	10
IV-1-Représentation symbolique du noyau.....	10
IV-2-Dimensions de l'atome.....	10
IV-3-Masse de l'atome.....	11
IV-4-Masse atomique.....	12
IV-5-Nombre d'Avogadro.....	12
IV-6-Mole.....	12
IV-7-Masse molaire.....	13
IV-7-1-Détermination de la masse molaire.....	13
IV-7-1-1-Cas des corps simples.....	13
IV-7-1-1-1-Isotopes.....	13
IV-7-1-2-Cas des corps composés.....	14
IV-8-Energie de cohésion.....	14

Chapitre II : L'atome en mécanique quantique

I-Aspect ondulatoire et corpusculaire de la matière.....	15
I-1-L'onde électromagnétique.....	15
I-2-Domaine des ondes électromagnétiques.....	16
I-3-Dualité onde-corpuscule.....	16
II-Théorie des photons (nature corpusculaire de la lumière).....	18
III-L'effet photo-électrique.....	18
IV-Interaction matière-lumière (spectre d'émission de l'atome d'hydrogène).....	21
V-Modèle atomique de Bohr.....	23
V-1-Rayon de Bohr.....	23
V-2-Energie de Bohr.....	25
V-3-Transition énergétique.....	26
V-4-Relation entre l'atome de Bohr et le spectre d'émission de l'hydrogène.....	27

V-5-Spectre des ions hydrogénoïdes.....	28
V-6-Limites du modèle de Bohr.....	28

Chapitre III : L'atome en mécanique ondulatoire

I-Onde associée de De Broglie	30
I-1-Application de l'hypothèse de De Broglie.....	30
II-Principe d'incertitude d'Heisenberg.....	31
III-Equation de Schrödinger.....	32
III-1-Orbitale atomique.....	32
III-1-1-Fonction d'onde.....	32
III-1-2-Probabilité de présence.....	33
III-1-3-Nombres quantiques.....	33
III-1-4-Formes des orbitales atomiques.....	36
IV-Configuration électronique d'un atome polyélectronique.....	37
IV-1-Principe d'exclusion de Pauli.....	37
IV-2-Niveaux d'énergie et règle de Klechkowsky.....	37
IV-3-Règle de Hund.....	38
IV-4-Notation et symbole.....	39
IV-5-Exceptions à la règle de Klechkowsky.....	39
IV-6-Electrons de valence et électrons de cœur.....	40
IV-7-Structure électronique d'un ion.....	40

Chapitre IV : classification périodique des éléments

I-Elément chimique.....	41
II-Tableau périodique.....	41
II-1Les familles.....	42
II-2-Les blocs.....	43
III-Position d'un élément dans le tableau périodique.....	45
IV-Périodicité des propriétés.....	45
IV-1-Rayon atomique (ra).....	45
IV-2-Energie d'ionisation (EI).....	46
IV-3-Affinité électronique (AE).....	46
IV-4-Electronégativité (χ).....	47
IV-4-1-Echelle de Mulliken.....	47
IV-4-2-Echelle de Pauling.....	47

Chapitre V : Les liaisons chimique intramoléculaires

I-Liaisons chimiques intramoléculaires.....	49
I-1-Règle de l'octet.....	49
I-1-1-Exceptions à la règle de l'octet.....	49
I-2-Liaison covalente.....	49
I-2-1-Liaison dative.....	49
II-Diagramme de Lewis.....	50
III-Orbitales moléculaire.....	51
III-1-Formation et nature des liaisons	51
III-1-1-Liaison σ	51
III-1-2-Liaison π	52

III-2-O.M. liante, anti-liante et non-liante.....	53
III-2-1-Ordre de liaison.....	53
III-2-2-Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires.....	54
III-2-3-Exemples de diagrammes énergétiques.....	55
III-2-3-1-Molécule diatomique homonucléaire.....	55
III-2-3-2-Molécule diatomique hétéronucléaire	57
IV-Types de l'hybridation des orbitales atomiques	57
IV-1-Définition de l'hybridation des orbitales.....	58
IV-1-1Hybridation sp ³	58
IV-1-2-Hybridation sp ²	59
IV-1-3-Hybridation sp	60
V-Géométrie des molécules	61
V-1-Modèle VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory).....	61
VI-Mésomérie et résonance.....	63
VII-Le moment dipolaire.....	64
VII-1-Pourcentage ionique.....	65
VIII-Liaison ionique.....	66
VIII-1-Réseau cristallin cubique.....	66
VIII-1-1-Edifice NaCl.....	67
VIII-1-2-Edifice CsCl.....	68
IX-Autre types de liaisons.....	69
IX-1-Liaisons métallique	69
IX-2-Liaisons faibles.....	69
IX-2-1-La liaison hydrogène.....	69
IX-2-2-Liaison de Van der Waals.....	70

Chapitre VI : Les liaisons chimiques intermoléculaires

I-Thermodynamique.....	71
I-1-Définition.....	71
I-2-Système.....	71
I-2-1-Etat d'un système.....	71
I-3-Grandeurs (variables) intensives et extensives.....	72
I-4-Equation des gaz parfaits.....	72
I-5-Fonction d'état.....	73
I-6-Transformation ou évolution d'un système	74
I-6-1-Représentation graphique des transformations	75
I-7-Travail (W)	76
I-8-Chaleur (Q).....	77
I-8-1-Chaleur sensible.....	77
I-8-2-Chaleur latente.....	78
I-9-Energie interne (U).....	79
II-Enoncé du premier principe.....	79
II-1-Variation de l'énergie interne en fonction du type de transformation.....	79
II-1-1Transformation isobare (P= cte)	79
II-1-2-Transformation isochore (V = 0).....	80
II-1-3-Transformation isotherme (T= cte).....	80
III-Thermochimie.....	86

III-1-Loi de Hess.....	86
III-2-Variation d'enthalpie d'une réaction chimique.....	86
III-3-Types d'enthalpies.....	87
III-3-1-Enthalpie standard de formation.....	87
III-3-2-Enthalpie standard de dissociation (Energie de liaison).....	87
III-3-3-Enthalpie standard de combustion.....	88
III-3-4-Enthalpie d'ionisation.....	88
III-3-5-Enthalpie d'affinité (attachement) électronique.....	88
III-3-6-Energie réticulaire.....	88
III-3-7-Enthalpie de sublimation.....	88
III-4-Loi de Kirchhoff	89
IV-Deuxième principe de la thermodynamique.....	91
IV-1-Enoncé du second principe.....	91
IV-2-Application aux réactions chimiques.....	93
IV-3-Loi de Kirchhoff.....	93
IV-4-Entropie absolue	93
V-Notion d'enthalpie libre.....	94

Chapitre VII : Les équilibres chimiques

I-Types de réactions chimiques.....	96
I-1-Réaction complète.....	96
I-2-Réaction limitée.....	96
II-Equilibre chimique.....	96
II-1-Loi d'action de masse (ou loi de Guldberg et Waage).....	97
III-Types d'équilibre.....	98
III-1-Equilibre homogène	98
III-2-Equilibre hétérogène	98
IV-Variation de K en fonction de la température (Loi de Vant'Hoff).....	100
V-Déplacement d'équilibre (Loi de le Chatelier).....	100
V-1-Principe de le Chatelier.....	101
V-2-Facteurs d'équilibre chimique	101
V-2-1-Influence de la concentration ou de la pression partielle	101
V-2-2-Influence de la pression totale.....	101
V-2-3-Influence de la température.....	102
VI-Application biomédicale	104

Chapitre VIII : Équilibre en solutions

I-Définition d'acide et de base.....	106
I-1-Définitions d'Arrhenius	106
I-2-Définitions de Bronsted-Lowry	107
I-3-Définition de Lewis	108
I-4-Calcul du pH	109
I-4-1-pH d'un acide fort	110
I-4-2-pH d'une base forte	110
I-4-3-pH d'un acide faible	110
I-4-4-pH d'une base faible	111
I-5-Solution Tampon	112
I-5-1-Méthodes de préparation de solution tampon	113

I-6-Diagramme de prédominance acide/base	114
I-7-Force des acides et des bases	114
I-8-Neutralisation	115
I-8-1-Acide fort – Base Forte.....	115
I-8-2-Acide faible- Base forte	116
I-8-3-Acide fort- Base faible	117
I-8-4-Acide faible- Base faible	118
I-9-Courbe de neutralisation	118
I-9-1-Dosage pH-métrique	118
I-9-1-1-Allure des courbes de dosage.....	120
I-9-1-2-Demi-équivalence.....	120
I-10-Dosage colorimétrique.....	121
I-10-1-Choix de l'indicateur coloré	121
II-Les sels en solution.....	123
II-1-Solubilité	123
II-2-Produit de solubilité	123
II-3-Déplacement de l'équilibre de solubilité	124
II-3-1-Influence de la température	124
II-3-2-Effet d'ion commun	124
II-3-3-Effet du pH	125
III-Les équilibre d'oxydo-réduction	126
III-1-Définition	126
III-2-Réaction d'oxydo-réduction	126
III-3-Nombre d'oxydation (n. o.).....	127
III-3-1-Application du nombre d'oxydation	128
III-4-Potentiel d'oxydoréduction	128
III-5-Pile électrochimique	130
III-6-Loi de Nernst.....	132

Chapitre IX : Éléments de cinétique chimique

I-Cinétique chimique.....	133
II-Loi de vitesse d'une réaction.....	133
III-Ordre d'une réaction.....	133
IV-Energie d'activation	133
IV-1-Détermination de k est de l'énergie d'activation.....	134
IV-2-Détermination de l'ordre de réaction et de k.....	135
V-Réaction d'ordre 1.....	135
VI-Réaction d'ordre 2	137
VII-Application biomédicale.....	137
VII-1-Pharmacocinétique.....	137
VII-2-Stabilité des médicaments.....	140

Références bibliographiques.....	141
---	------------

Chapitre I :

Structure de l'atome

Plusieurs hypothèses se sont succédées sur la constitution de la matière. Ainsi, bon nombre d'expériences ont pu mettre en lumière l'évolution des idées sur la structure de l'atome. Par la suite, ses particules élémentaires constitutives ont enfin pu être mise en évidence.

I-Histoire de l'atome

Démocrite est un philosophe de l'Antiquité ayant vécu environ 400 ans avant notre ère. Il est à l'origine du premier modèle atomique.

I-1-Le modèle de Démocrite

Démocrite affirme que la matière est constituée de particules très petites qu'il est impossible de briser ou de diviser. Il appelle ces particules **atomes** (*atomos* en grec, qui signifie *indivisible*). Il pense que ces particules sont séparées par du vide. C'est pourquoi sa représentation de la matière est appelée le **modèle de la discontinuité**.

I-2-Le modèle d'Aristote

Aristote affirme que la matière est divisible à l'infini, contrairement à ce que disait Démocrite, qui pense qu'il existe des particules indivisibles, les atomes.

Aristote pense aussi que la matière est constituée de quatre éléments : la terre, le feu, l'air et l'eau. Selon lui, ces éléments sont mélangés en proportions différentes pour former les diverses substances qui nous entourent.

À cette époque, les gens croient plus à la théorie d'Aristote qu'à celle de Démocrite, même si on sait aujourd'hui que le modèle de Démocrite est plus près de la réalité.

I-3-Le modèle de Dalton

Contrairement à ses deux prédécesseurs, Démocrite et Aristote, Dalton construit son modèle à partir d'expérimentations scientifiques. Il se base sur des observations faites par différents scientifiques et par lui-même pour construire son modèle (Figure I-1).

Dalton observe que certains gaz se dissolvent mieux dans l'eau que d'autres gaz. Après analyses, il suggère que les gaz (constitués d'atomes) ne sont pas tous identiques. Il pense que si certains gaz se dissolvent plus que d'autres, c'est parce que les atomes qui les constituent ont des masses différentes.

Dalton s'appuie également sur les travaux des chimistes Joseph Proust et Antoine Laurent de Lavoisier. Proust observe que chaque substance se divise toujours en mêmes produits et en mêmes proportions. Lavoisier démontre que lors d'une réaction chimique, la masse des réactifs avant l'expérience est toujours égale à la masse des produits après l'expérience, d'où sa célèbre phrase : « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme. »

La description de son modèle repose essentiellement sur quatre points :

1. La matière est composée de petites particules invisibles et indivisibles appelées *atomes*.
2. Les atomes d'un même élément sont identiques. Ils ont les mêmes propriétés et la même masse.

Chapitre I : Structure de l'atome

3. Les atomes d'éléments différents ont des propriétés et des masses différentes.
4. Les atomes peuvent se combiner pour former une nouvelle substance. La molécule produite possède des propriétés différentes des atomes qui la constituent.

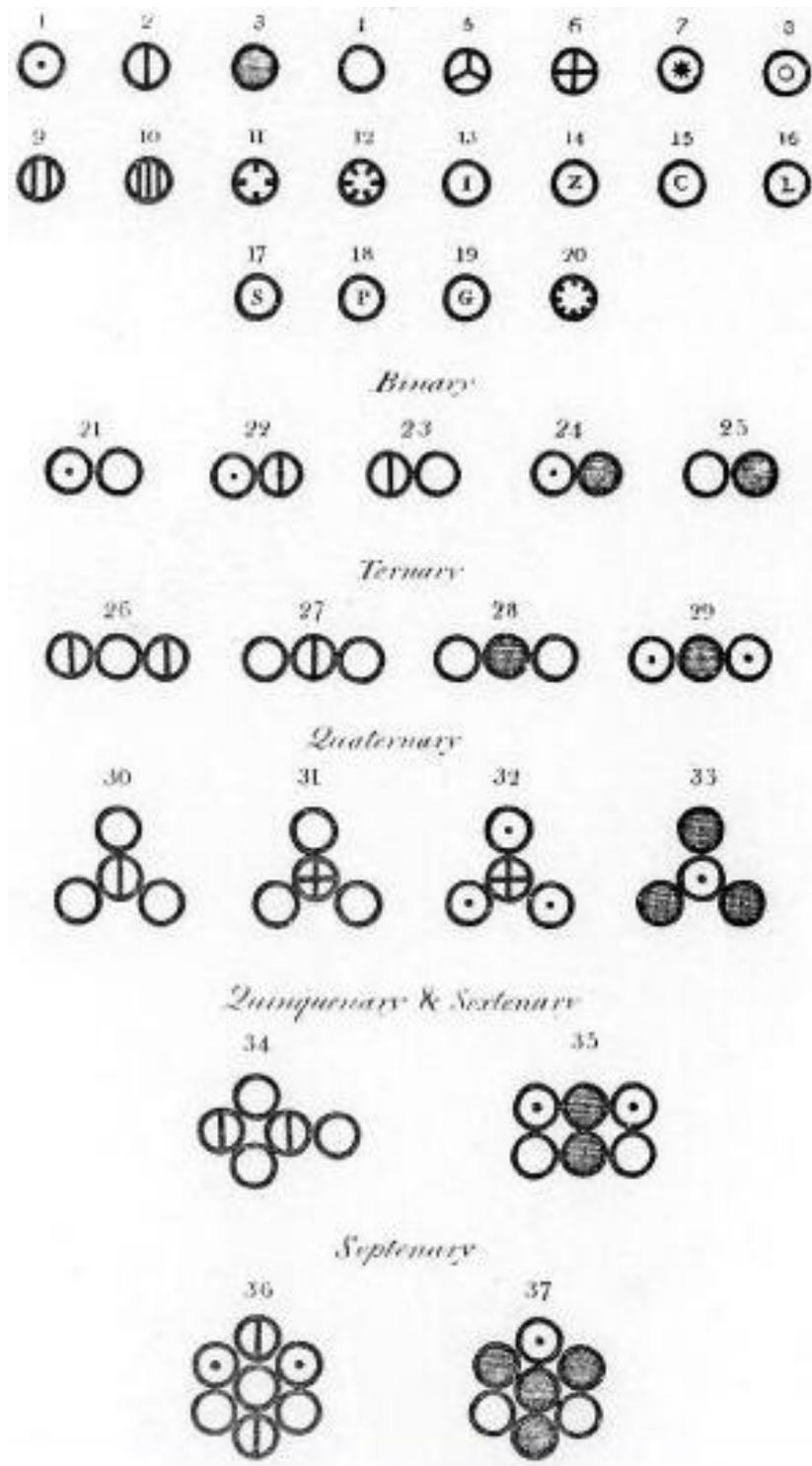


Figure I-1 : Atomes et molécules selon Dalton

II-Expériences préliminaires

II-1-Mise en évidence de l'électron

II-1-1-Expérience de Crookes

William Crookes (1832-1919) découvre que si on place deux électrodes sous tension dans un milieu à faible pression de gaz (hélium, air, néon...), la cathode (électrode chargée négativement) émet des radiations détectées sur le fond du tube par un matériau fluorescent. L'ombre portée de la croix métallique prouve que le rayonnement se propage en ligne droite et qu'il est issu de la cathode. Ces rayons ont été appelés « rayons cathodiques ». Crookes considère que ce rayonnement provoque la fluorescence du verre et qu'il est constitué de particules négatives. Ce sont des **électrons** qui ont été arrachés à la cathode.

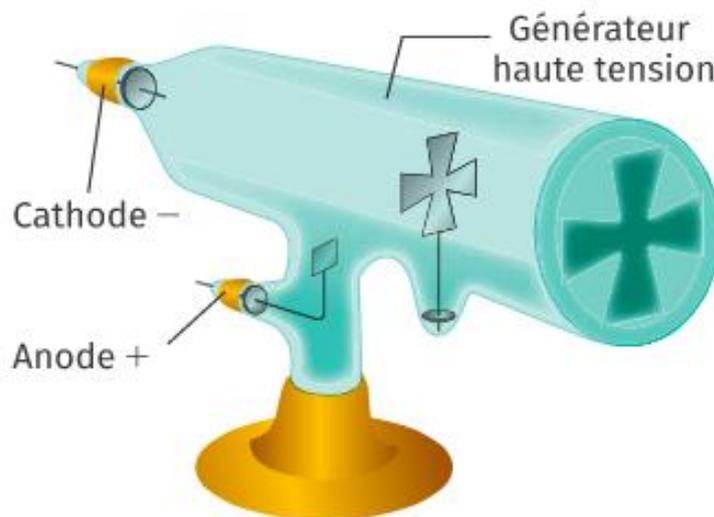


Figure I-2 : Tube à décharge de l'expérience de Crookes

II-1-2-Expérience de J. J. Thomson

J. J. Thomson entreprend, en 1895, une étude quantitative des rayons cathodiques. Il soumet un pinceau de rayons à l'action d'un champ électrique entre les plaques d'un condensateur. L'action du pinceau sur l'écran est définie sur un certain point. Si un champ magnétique bien orienté est appliqué orthogonalement au champ électrique, la variation est compensée par une valeur convenable de l'induction du champ magnétique, le point d'impact est alors différent du premier.

A partir de la mesure de la distance entre les deux points d'impact, il est possible de calculer le rapport e/m de la valeur absolue de la charge sur la masse des particules issues de la cathode.

La valeur de ce rapport ne dépend pas du matériau de la cathode ni du gaz résiduel dans le tube cathodique.

$$e/m = 1.759 \times 10^{11} \text{ coulomb/kg}$$

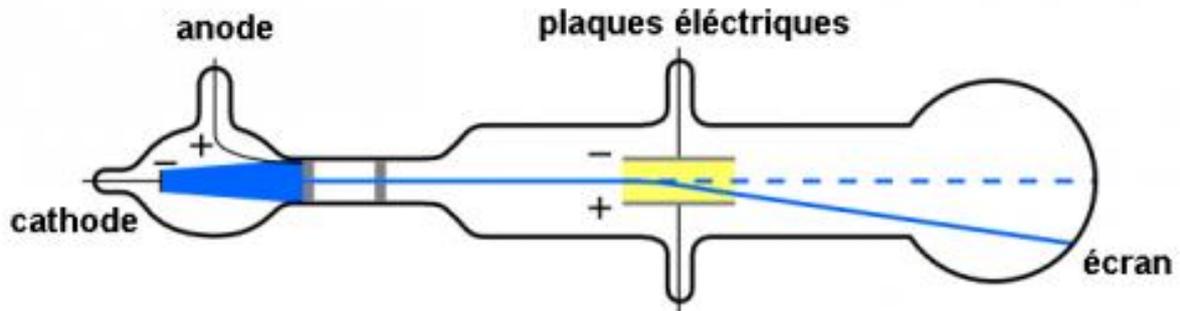


Figure I-3 : Appareil de J. –J. Thomson

II-1-2-1-Modèle atomique de J. J. Thomson

Le modèle Thomson est un modèle de l'atome proposé en 1904 par le physicien anglais Joseph John Thomson. Ce nouveau modèle atomique proposé était une évolution du modèle atomique de Dalton.

Les principales caractéristiques du modèle atomique de Thomson sont résumées dans ces 4 points :

- Thomson a découvert les électrons grâce à ses expériences avec des tubes à rayons cathodiques.
- Dans son modèle, l'atome est constitué d'électrons chargés négativement intégrés dans une sphère chargée positivement comme dans un « pudding aux raisins secs ».
- Les électrons sont répartis uniformément dans tout l'atome.
- L'atome est neutre, donc les charges négatives sur les électrons sont compensées par la charge positive.

Le modèle de l'atome de Thomson a été réfuté dans une expérience établie par Rutherford.

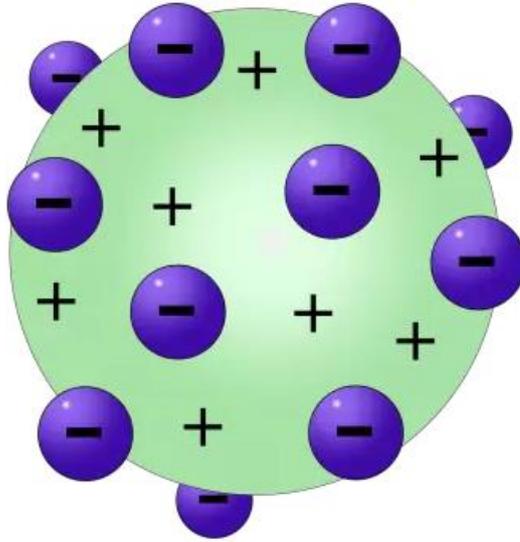


Figure I-4 : Modèle atomique de J. J. Thomson

II-1-3-Expérience de Millikan

En 1910, R.A. Millikan a réussi avec sa célèbre méthode de la gouttelette d'huile à imposer l'idée que tout corpuscule chargé porte un nombre entier de charges élémentaires. Il observa des gouttelettes d'huile chargées électriquement entre les deux armatures électrifiées, séparées d'une distance d d'un condensateur et détermina la charge q d'une gouttelette en suspension à partir de son rayon r et du champ électrique $E=U/d$. Ce faisant, il a constaté que q est toujours un multiple entier d'une charge élémentaire e et donc que $q = n \cdot e$.

Aucune charge plus petite n'a été trouvée jusqu'à présent. e est identifiée à la valeur absolue de la charge de l'électron qui est négative :

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Coulombs}$$

Connaissant e/m et e , il est aisé de calculer la masse m_e :

$$m_e = 9.108 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

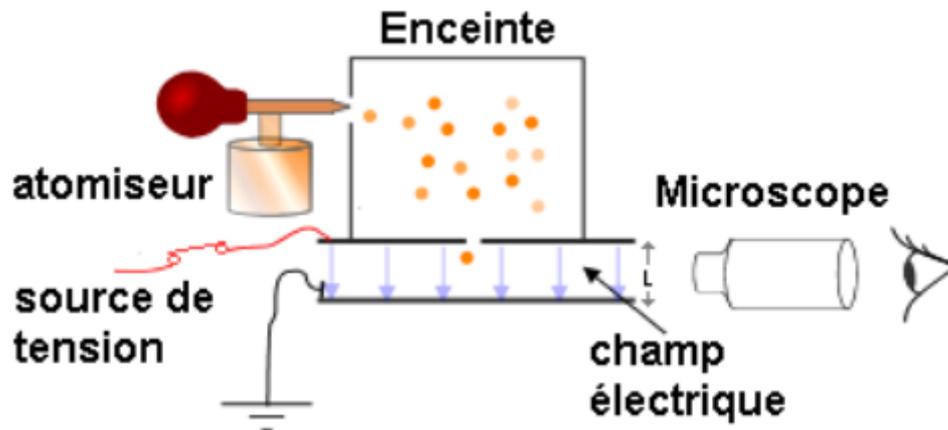


Figure I-5 : Expérience de Millikan

II-2-Mise en évidence du noyau et du proton

II-2-1-Expérience de Rutherford et mise en évidence du noyau

Pour vérifier le modèle de Thomson, Ernest Rutherford (1871-1937) réalisa une expérience qui allait lui permettre d'élaborer un nouveau modèle de l'atome.

Il bombarde une mince feuille d'or avec des particules α (atomes d'hélium qui ont perdu deux électrons). Il observa que la majorité des particules traversaient la feuille d'or sans être déviées et sans endommager la feuille d'or. Il observa également que certaines particules étaient légèrement déviées et que d'autres étaient rejetées en arrière. Le modèle de Thomson était incompatible avec les observations de l'expérience.

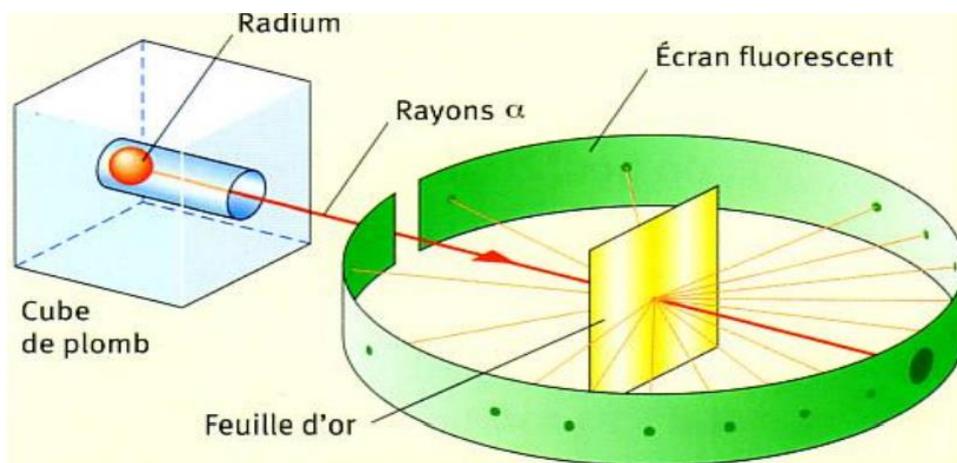
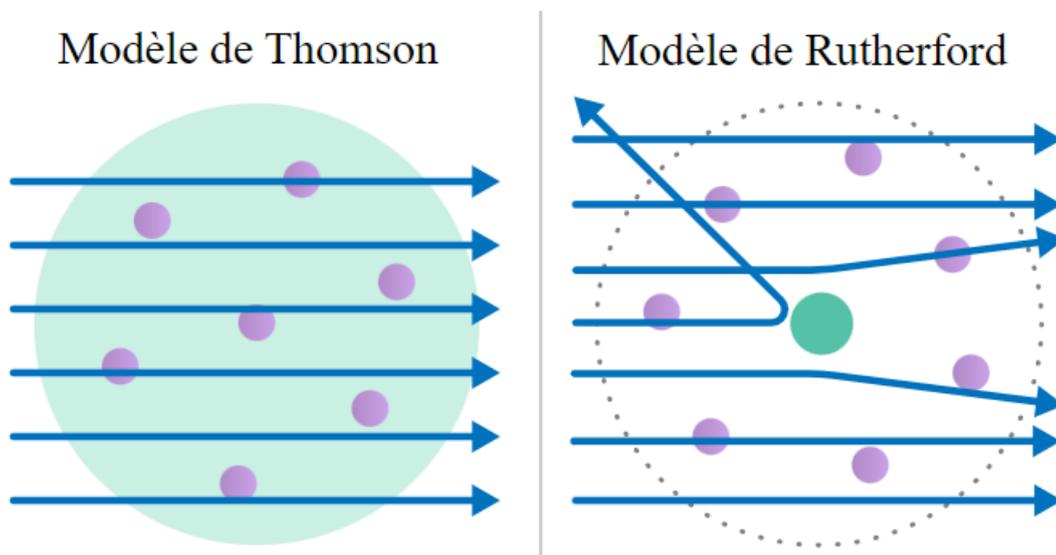


Figure I-6 : Schéma de l'expérience de Rutherford

Chapitre I : Structure de l'atome

Les particules ALPHA produites par le radium radioactif sont chargés d'électricité positive. Rutherford s'attendait à ce que les particules ALPHA rebondissent sur la feuille d'or (comme sur un mur) or il constate que beaucoup d'entre elles la traversent et parfois même sans être déviées. Il interprète cela par le fait que la feuille d'or contient de nombreux espaces vides entre lesquelles les particules ALPHA peuvent se faufiler. Les angles de déviation des particules ALPHA ne peuvent s'expliquer que par la présence dans la feuille d'or de particules elles aussi chargées positivement et qui les repoussent. Ces particules positives de la feuille d'or sont les noyaux positifs des atomes d'or.



En se basant sur le modèle atomique de 'pudding aux raisins' de Thomson, on supposait que rien à l'intérieur des atomes d'or n'était assez dense ou lourd pour dévier les massives particules alpha de leur trajectoire (image de gauche). Mais Rutherford n'observa pas du tout le même résultat lors de ses expériences (image de droite). Un nouveau modèle atomique était nécessaire.

Résultats :

- L'atome est composé en majeure partie de vide ;
- La masse de l'atome est concentrée dans le noyau ;
- Les particules de charge positive sont appelées protons et composent le noyau ;
- Les électrons sont de masse négligeable et orbitent autour du noyau un peu comme des planètes autour du soleil ;
- Leur charge électrique est égale à celle des protons, mais de signe contraire (négatif), ce qui fait que l'atome est globalement neutre.

II-2-2-Expérience de Goldstein

Si la cathode d'un tube à décharge est perforée, des particules positives la traversent. D'abord dénommées rayons canaux, ces particules sont, en fait, des ions dont la masse varie avec la nature du gaz contenu dans le tube.

On peut schématiser la formation des ions positifs comme suit :



Les chocs des électrons cathodiques avec les atomes gazeux produisent ces ions positifs. Les électrons qui se dirigent vers l'anode proviennent à la fois de la cathode et des atomes gazeux.

L'expérience de Goldstein démontre que l'atome est constitué d'électrons et d'une matière chargée positivement.

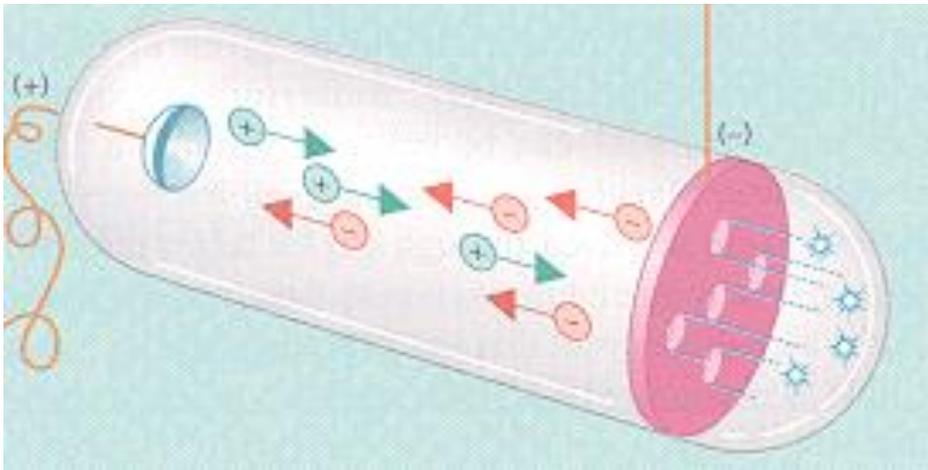


Figure I-7 : Expérience de Goldstein

II-3-Mise en évidence du neutron

II-3-1-Expérience de Chadwick

L'expérience de Chadwick a pu mettre en évidence le neutron en 1932. Le bombardement du béryllium par des particules α produit un rayonnement pénétrant constitué de particules électriquement neutres. Un rayonnement identique apparaît si l'on remplace le béryllium par d'autres éléments légers tels le bore, le lithium...

Les neutrons n'ont pas de charge électrique ; on ne peut pas les détecter de la même manière que les protons ou les électrons. Mais si les neutrons rencontrent, par exemple, une cible de paraffine, ils en expulsent des protons, faciles à détecter.

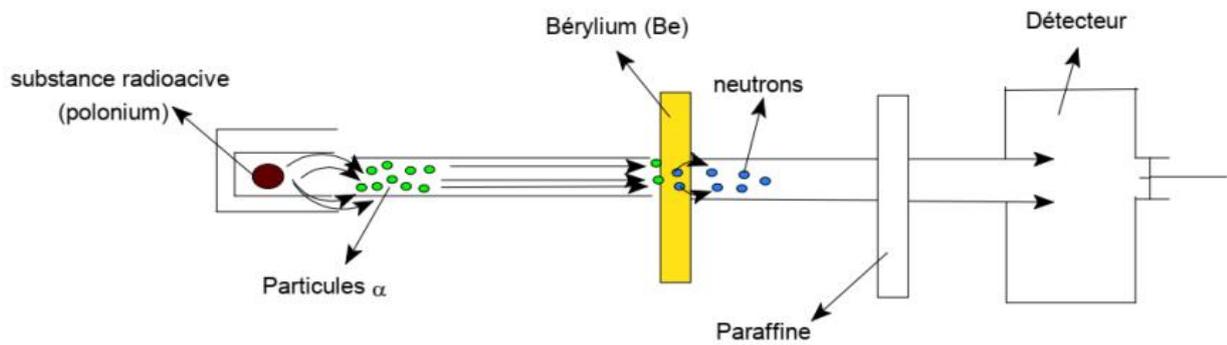


Figure I-8 : Expérience de Chadwick

III-L'atome selon Rutherford

Le modèle atomique de Rutherford ou « modèle planétaire » de l'atome est un modèle physique proposé, en 1911, par Rutherford pour décrire la structure d'un atome.

Ainsi, Rutherford imagina un atome constitué d'un noyau chargé positivement et contenant la majorité de la masse de l'atome, et séparé par du vide, des électrons tournant autour comme des planètes autour d'une étoile. La force électrique attractive (la charge négative de l'électron attirant la charge négative du noyau) joue le rôle de la force de gravitation pour ces planètes. C'est le modèle planétaire de l'atome.

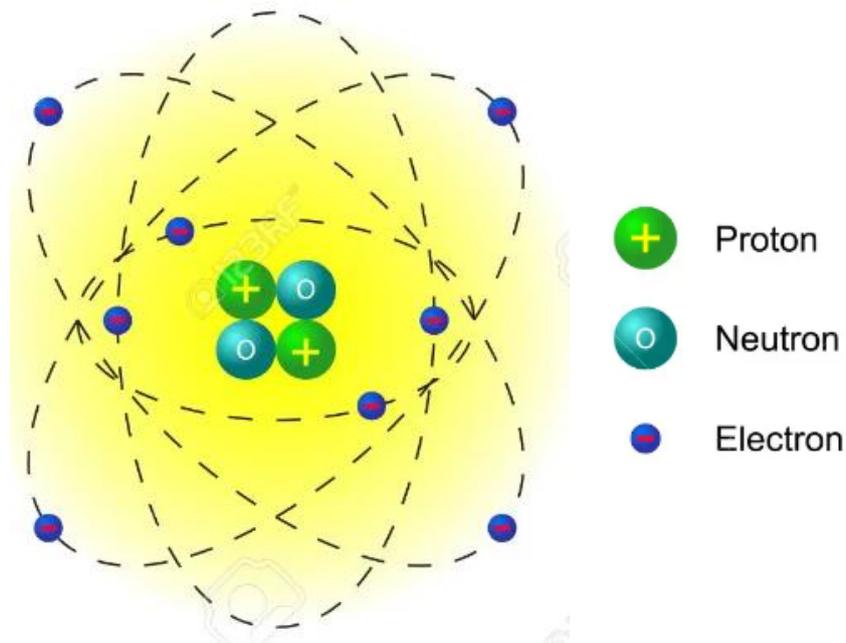


Figure I-9 : Modèle planétaire de Rutherford

IV-Constitution de l'atome

Un atome est constitué de particules chargées qui se répartissent dans 2 parties :

Un noyau :

Il est constitué de protons (de charge électrique positive), et de neutrons (de charge électrique nulle). Ces particules, qui constituent le noyau, sont également appelées **nucléons**.

Un cortège électronique :

Il est constitué d'électrons (de charge électrique négative) qui gravitent autour du noyau.

A retenir :

- La charge électrique d'un proton est appelée charge élémentaire, on la note e
- L'électron porte une charge électrique négative, opposée à celle du proton
- Un atome possède autant de protons que d'électrons : il est électriquement neutre
- Le nombre de protons fixe la charge du noyau
- Le nombre de nucléons fixe la masse du noyau. Celle-ci est pratiquement égale à la masse de l'atome car la masse des électrons est négligeable.

Particule	Symbole	Charge électrique (C)	Masse (kg)
Proton	p	$e = 1,602 \times 10^{-19}$	$m_p = 1,6726 \times 10^{-27}$
Neutron	n	0	$m_n = 1,6749 \times 10^{-27}$
Electron	e^-	$- 1,602 \times 10^{-19}$	$m_e = 9,1094 \times 10^{-31}$

IV-1-Représentation symbolique du noyau

Un noyau est constitué de Z protons et de N neutrons. On le symbolise par : A_ZX
A = Z + N = nombre de masse d'un noyau, c'est le nombre de nucléons (protons + neutrons) qu'il contient.

Z = numéro atomique d'un noyau, c'est le nombre de protons qu'il contient

- L'ensemble des atomes définis par la paire (Z ; A) forment un nucléide ;
- L'ensemble des nucléides ayant le même numéro atomique (Z) correspond à un élément.

IV-2-Dimensions de l'atome

- L'atome est essentiellement constitué de vide, on dit qu'il a une structure lacunaire ;
- Le noyau est de taille négligeable devant celle de l'atome.

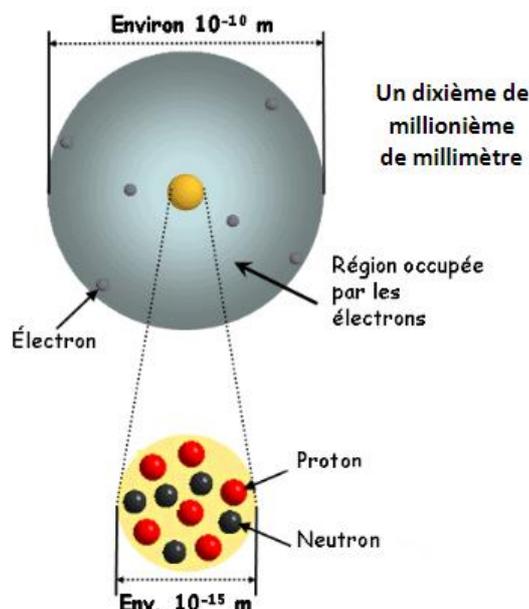


Figure I-10 : Dimensions de l'atome

Le diamètre de l'atome est 100 000 fois plus grand que celui du noyau.

$$\frac{r_{\text{atome}}}{r_{\text{noyau}}} = \frac{10^{-10}}{10^{-15}} = 10^5 = 100\,000$$

IV-3-Masse de l'atome

La masse d'un atome est égale à la somme des masses des particules qui le composent :

$$m_{\text{atome}} = \underbrace{Z \times m_p}_{\text{Masse des protons}} + \underbrace{(A - Z) \times m_n}_{\text{Masse des neutrons}} + \underbrace{Z \times m_e}_{\text{Masse des électrons}}$$

Exemple : l'atome de fluor ${}^{19}_9\text{F}$

Masse de l'atome	Masse du noyau	$\frac{\text{masse du noyau}}{\text{masse de l'atome}}$
$m_F = 9 \times m_p + (19 - 9) \times m_n + 9 \times m_e$	$m_{\text{noyau}} = Z \times m_p + (A - Z) \times m_n$	$\% = \frac{Z \times m_p + (A - Z) \times m_n}{Z \times m_p + (A - Z) \times m_n + Z \times m_e} \times 100$
$\Rightarrow m_F = 9 \times 1,67 \cdot 10^{-27} + 10 \times 1,67 \cdot 10^{-27} + 9 \times 9,11 \cdot 10^{-31}$	$\Rightarrow m_{\text{noyau}} = 9 \times 1,67 \cdot 10^{-27} + 10 \times 1,67 \cdot 10^{-27}$	$\frac{9 \times 1,67 \cdot 10^{-27} + 10 \times 1,67 \cdot 10^{-27}}{9 \times 1,67 \cdot 10^{-27} + 10 \times 1,67 \cdot 10^{-27} + 9 \times 9,11 \cdot 10^{-31}} \times 100$
$m_F = 3,18 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$	$m_{\text{noyau}} = 3,18 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$	99,95 %

Chapitre I : Structure de l'atome

On constate, par le calcul, que la masse d'un atome est concentrée dans son noyau. La masse du cortège électronique est négligeable :

$$m_{\text{atome}} \cong m_{\text{noyau}} = Z \times m_p + (A - Z) \times m_n$$

➡ Le noyau contient plus de 99,9% de la masse de l'atome.

➡ $m_n \approx m_p = 1836 m_e$

Les Z électrons qui composent le nuage électronique d'un atome de numéro atomique Z sont en mouvement incessant et rapide. Ils restent néanmoins au voisinage du noyau car ils sont soumis à son attraction: le noyau qui porte la charge électrique : $+Z \times e$ attire les électrons de charge : $-e$.

IV-4-Masse atomique

L'unité de mesure standard, utilisée pour mesurer la masse des atomes et des molécules s'appelle : l'unité de masse atomique (symbole u.m.a. ou u).

Sa valeur est obtenue expérimentalement. Elle est définie comme 1/12 de la masse d'un atome du nucléide ^{12}C (carbone), non lié, au repos, et dans son état fondamental.

L'unité de masse atomique est le 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12.

$$1\text{uma} = \frac{1}{12} m(^{12}_6\text{C}) = \frac{1}{12} \times \frac{M(^{12}_6\text{C})}{N_A} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} = \frac{1}{N_A} = \frac{1}{6,023 \times 10^{23}} = 1,6605 \times 10^{-24} \text{g} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{Kg}$$

Il est à noter que : $1 \text{ u} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

IV-5-Nombre d'Avogadro

Le **nombre d'Avogadro**, symbolisé N_A , correspond au nombre de particules qui se trouvent dans une mole, soit $6,022 \times 10^{23}$ particules.

IV-6-Mole

Des milliards de particules, ce n'est pas facile à compter. Une unité de mesure a été inventée pour faciliter les calculs : **la mole**.

La mole est une unité de mesure qui correspond à un groupe de $6,022 \times 10^{23}$ particules. Les particules en question peuvent être des atomes, des molécules, des ions, des électrons, ...etc.

Dans une formule mathématique, le symbole de la mole s'écrit n et son unité s'écrit mol .

$$n = \frac{N}{N_A} \quad \text{ou} \quad N = n \times N_A$$

où

n représente le nombre de moles (mol)

N représente le nombre de particules (atomes, molécules, ions, ...etc.)

N_A représente le nombre d'Avogadro

IV-7-Masse molaire

La masse molaire est la masse d'une mole d'une substance (un corps simple, un composé chimique). Elle s'exprime en grammes par mole ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Cette relation se traduit par :

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

Avec :

n : la quantité de matière ou nombre de moles (mol).

m : la masse (g).

M : la masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

IV-7-1-Détermination de la masse molaire

IV-7-1-1-Cas des corps simples

Pour chaque élément chimique, la masse d'une mole d'atomes se trouve dans le tableau périodique des éléments. Il s'agit en fait de la masse molaire moyenne pour l'ensemble des isotopes d'un élément donné, selon la proportion de chaque isotope.

IV-7-1-1-1-Isotopes

Deux atomes dont le noyau compte le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons sont dits « isotopes » de l'élément chimique défini par le nombre de protons de ces atomes.

Le calcul de la masse atomique moyenne prend en compte les abondances globales des isotopes à partir desquelles est calculée une moyenne pondérée :

$$\text{Masse moyenne : } M_{\text{moy}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} M_i X_i}{100} \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^{i=n} X_i = 100\%$$

Avec :

M_i : la masse atomique de l'isotope « i ».

Chapitre I : Structure de l'atome

X_i : l'abondance relative de l'isotope « i » (pourcentage molaire de « i » dans le mélange).

Exemple : une mole d'atomes de chlore ^{35}Cl a une masse de 35 g. Une mole d'atomes de chlore ^{37}Cl a une masse de 37 g auxquelles il faut soustraire la masse correspondant à l'énergie de liaison des nucléons. L'élément chlore existe à l'état naturel avec les proportions 75,77 %/24,23 % en $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$.

$$\text{Sa masse molaire} = \frac{75,77 \times 35 + 24,23 \times 37}{100} = 35,485 \text{ g/mol}$$

à laquelle on doit soustraire une masse de 0,032 g correspondant à l'énergie de liaison des nucléons à l'intérieur du noyau, pour retrouver la masse (35,453 g/mol) donnée dans le tableau de l'élément.

IV-7-1-2-Cas des corps composés

La masse molaire d'un composé moléculaire se calcule en additionnant les masses molaires de l'ensemble des éléments qui forment ses molécules en les multipliant par les coefficients de la formule brute de ce composé.

Exemple : la masse molaire du Cl_2 .

On lit dans le tableau périodique les masses molaires des éléments.

$$M(\text{Cl}) = 35,485 \text{ g/mol et donc : } M(\text{Cl}_2) = 2 \times 35,485 = 70,97 = 71 \text{ g/mol.}$$

Remarque :

masse atomique **A (u.m.a.)** \approx masse molaire d'un atome **M (g.mol⁻¹)**

IV-8-Energie de cohésion

Les protons chargés positivement sont concentrés dans le noyau sans qu'ils ne se repoussent entre eux, pour comprendre ça il faut connaître l'énergie de liaison nucléaire.

Considérons la formation d'un noyau d'hélium (He) à partir des nucléons. La masse de l'hélium à partir des masses des nucléides est : $2 \times 1,007278 + 2 \times 1,008665 = 4,031886 \text{ u.m.a.}$

Par contre, la masse réelle de l'hélium est égale à 4,001503 u.m.a.

Donc, on a une perte de masse : $\Delta m = 4,031886 - 4,001503 = 0,030383 \text{ u.m.a.}$

La formation du noyau de l'hélium est accompagnée par un dégagement important d'énergie, les constituants eux même présentent cette énergie sous forme d'une fraction de sa masse selon la relation d'Einstein : $\Delta E = \Delta m \cdot C^2$

C : vitesse de la lumière

ΔE : c'est l'énergie de liaison du noyau, elle assure la cohésion du noyau.

Chapitre II :
L'atome en
mécanique quantique

Dans l'histoire des sciences, plusieurs modèles de l'atome ont été développés et au fur et à mesure des découvertes des propriétés de la matière ont vu le jour. Depuis l'antiquité grecque, on supposait que la matière pouvait se fractionner en petits morceaux jusqu'à obtenir des grains insécables, qu'elle était comme « de la poussière dans la lumière ». C'est avec l'expérience de Rutherford que l'on atteint enfin ce grain, ce qui va permettre enfin de savoir comment est organisée cette « poussière »...

I-Aspect ondulatoire et corpusculaire de la matière

I-1-L'onde électromagnétique

Les ondes électromagnétiques sont des modèles servant à représenter les rayonnements électromagnétiques. Elles possèdent une structure et des caractéristiques communes permettant de définir différents domaines dont le domaine de la lumière visible.

Une onde électromagnétique est composée d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{B} oscillant à la même fréquence. Ces deux champs sont perpendiculaires l'un à l'autre et à la direction de propagation de l'onde.

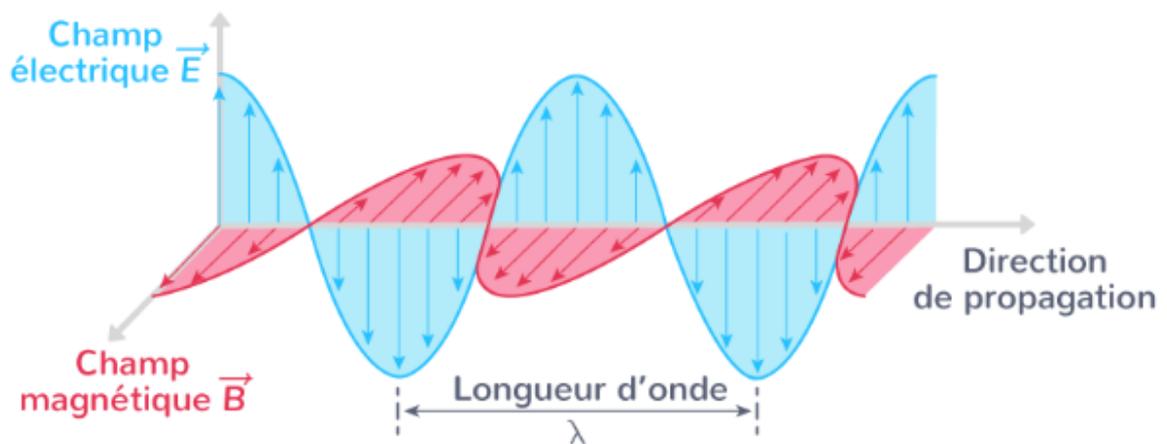


Figure II-1 : Schéma d'une onde électromagnétique ou lumineuse

Les ondes électromagnétiques ou lumineuses, ont toutes la même structure : une fréquence, une longueur d'onde et une célérité. Elles sont caractérisées par :

- sa fréquence notée ν , elle s'exprime en hertz (Hz). C'est le nombre d'oscillations des champs électrique et magnétique par seconde.
- sa longueur d'onde λ , elle s'exprime en mètres (m). C'est sa périodicité, c'est-à-dire la plus petite distance qui sépare deux points du milieu dans le même état vibratoire.
- sa célérité c , ou vitesse, elle s'exprime en mètres par seconde (m/s). Dans le vide, elle vaut environ 3×10^8 m/s.

Chapitre II : L'atome en mécanique quantique

Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ ou σ est le nombre d'oscillations de l'onde par unité de longueur, il est défini comme :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

La célérité d'une onde électromagnétique est égale au produit de sa longueur d'onde λ et de sa fréquence ν :

$$C \text{ (m/s)} = \lambda \text{ (m)} \times \nu \text{ (Hz)}$$

I-2-Domaine des ondes électromagnétiques

Différents domaines électromagnétiques sont définis en fonction de la fréquence ν ou de la longueur d'onde λ des ondes électromagnétiques.

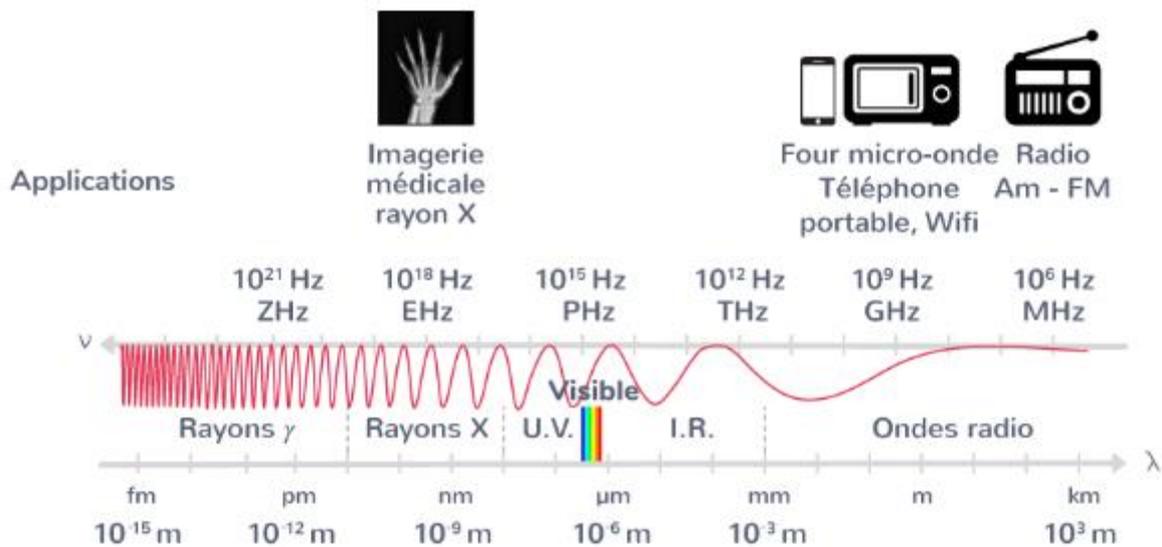


Figure II-2 : Spectre électromagnétique

La lumière visible n'est qu'un petit domaine des ondes électromagnétiques tel que $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ et dont seule particularité est que l'œil humain soit sensible aux radiations qui le composent. Ainsi, les autres domaines électromagnétiques sont invisibles.

I-3-Dualité onde-corpuscule

En physique, la dualité onde-particule ou dualité onde-corpuscule est un principe selon lequel l'ensemble des objets de l'univers microscopique présentent simultanément des propriétés d'ondes et de particules. Ce concept fait partie des fondements de la mécanique quantique.

Chapitre II : L'atome en mécanique quantique

Une des manières les plus claires de mettre en évidence la dualité onde-particule est l'expérience des fentes de Young. Cette expérience est connue depuis le XIX^e siècle, où elle a d'abord mis clairement en évidence l'aspect purement ondulatoire de la lumière. Modifiée de manière adéquate, elle peut démontrer de manière spectaculaire la dualité onde-corpuscule non seulement de la lumière, mais aussi de tout autre objet quantique. Ainsi, il sera question de lumière et de photons mais il ne faut pas perdre de vue qu'elle est également applicable - du moins en principe - à toute autre particule (par exemple des électrons), et même à des atomes et à des molécules.

L'expérience consiste à éclairer par une source lumineuse un écran percé de deux fentes très fines et très rapprochées. Ces deux fentes se comportent comme deux sources secondaires d'émission lumineuse. Une plaque photographique placée derrière l'écran enregistre la lumière issue des deux fentes.

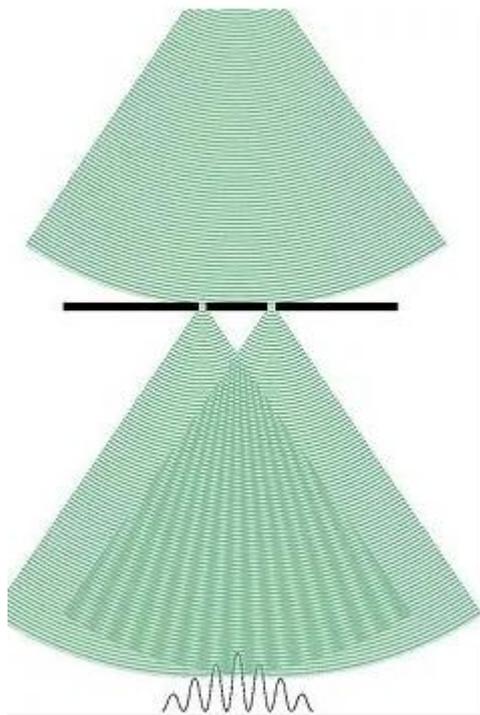


Figure II-3 : Expérience de Young

La dualité de la lumière désigne le principe selon lequel la lumière se comporte à la fois comme une **onde** et comme un flux de **particules**, plus précisément un flux de photons. L'énergie du photon est proportionnelle à la fréquence de l'onde.

II-Théorie des photons (nature corpusculaire de la lumière)

La lumière blanche est composée de radiations lumineuses caractérisées 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. L'aspect corpusculaire d'un rayonnement lumineux est considéré comme un ensemble de particules appelées photon.

Le photon est la particule élémentaire de la lumière. Il porte un paquet, ou quantum, d'énergie qui dépend de la fréquence de la lumière considérée. Il ne possède aucune masse ni aucune charge et circule à la vitesse de la lumière dans le vide. Ainsi, il transporte une énergie proportionnelle à la fréquence de l'onde électromagnétique qui lui est associée.

Chaque photon transporte le **quantum** (paquet) d'énergie :

$$E_{\text{photon}} (\text{J}) = h (\text{J}\cdot\text{s}) \times \nu (\text{Hz})$$

Où h est la constante de **Planck** : $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

La formule liant l'énergie d'un photon E_{photon} et la longueur d'onde λ de la radiation associée est :

$$E_{\text{photon}} = \frac{h (\text{J}\cdot\text{s}) \times c (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{\lambda (\text{m})}$$

La conversion de l'énergie du photon du Joule vers l'électron-volt :

$$E_{\text{photon}} = \frac{E_{\text{photon}} (\text{J})}{1,6 \times 10^{-19}}$$

Application :

Calculer l'énergie (J et eV) d'un photon associé à la radiation émise par un laser hélium-néon sachant que sa longueur d'onde vaut $632 \times 10^{-9} \text{ m}$.

$$E = \frac{6,63 \times 10^{-34} (\text{J}\cdot\text{s}) \times 3 \times 10^8 (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{632,8 \times 10^{-9} (\text{m})} = 3,14 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E (\text{eV}) = \frac{3,14 \times 10^{-19} \times 10^{-19} (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{1,6 \times 10^{-19} (\text{m})} = 1,96 \text{ eV}$$

III-L 'effet photo-électrique

L'**effet photoélectrique** désigne l'ensemble des phénomènes électriques d'un matériau, provoqués par l'action de la lumière.

Il a été découvert en 1887 par Heinrich Rudolf Hertz qui en publia les résultats dans la revue scientifique *Annalen der Physik*.

Albert Einstein fut le premier à en proposer une explication, en utilisant le concept de particule de lumière ou quantum, appelé aujourd'hui photon, initialement introduit par Max Planck.

L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons par un matériau, généralement métallique lorsque celui-ci est exposé à la lumière ou un rayonnement électromagnétique de fréquence suffisamment élevée, qui dépend du matériau.

Dans l'effet photoélectrique, on éclaire une plaque de métal et celle-ci émet des électrons. Les électrons ne sont émis que si la fréquence de la lumière est suffisamment élevée (la fréquence limite dépend du matériau), alors que leur nombre, qui détermine l'intensité du courant, est proportionnel à l'intensité de la source lumineuse.

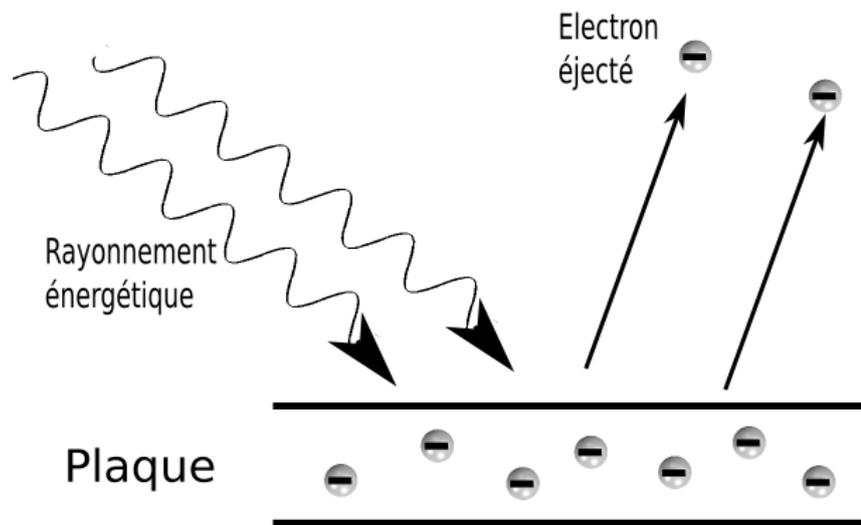


Figure II-4 : Schéma de l'interaction du rayonnement (photon) avec la plaque métallique

L'interprétation de Einstein, l'absorption d'un photon, permettait d'expliquer parfaitement toutes les caractéristiques de ce phénomène :

Les photons de la source lumineuse possèdent une énergie caractéristique déterminée par la fréquence de la lumière. Lorsqu'un électron du matériau absorbe un photon et que l'énergie de celui-ci est suffisante, l'électron est éjecté ; sinon l'électron ne peut s'échapper du matériau.

Comme augmenter l'intensité de la source lumineuse ne change pas l'énergie des photons mais seulement leur nombre, on comprend aisément que l'énergie des électrons émis par le matériau ne dépend pas de l'intensité de la source lumineuse.

Explication :

-L'énergie associée à un photon, selon l'équation de Planck, est :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Les énergies des photons diffèrent selon leurs fréquences associées.

Chapitre II : L'atome en mécanique quantique

-pour que l'effet photoélectrique puisse avoir lieu, les photons incidents sur la surface métallique doivent comporter plus d'énergie à celle qui attirent les électrons aux noyaux du métal.

La valeur minimale de cette énergie pour arracher les électrons du métal s'appelle l'énergie seuil E_0 . Une fréquence seuil ν_0 lui est aussi associée :

$$E_0 = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0}$$

Si $\nu > \nu_0$ ($E_{ph} > E_0$) : il y a effet photoélectrique, et la relation entre l'énergie du photon incident et l'électron émis s'exprime ainsi :

$$E_{ph} = E_0 + E_{\text{électron}}$$

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} m_e v^2$$

avec $E_{\text{électron}}$ dénote l'énergie cinétique du photoélectron égale à $\frac{1}{2} m_e v^2$ (m_e : masse de l'électron).

Si $\nu < \nu_0$ ($E_{ph} < E_0$) : il n'y a pas d'effet photoélectrique.

Si $\nu = \nu_0$: il y a effet photoélectrique et donc il y a émission de photoélectrons mais leurs énergie cinétique est égale à zéro.

Remarque :

L'énergie seuil diffère d'un métal à l'autre, car les forces qui relient les électrons au métal différent d'un métal à l'autre.

Contribution d'Einstein

L'effet photoélectrique est un concept d'une grande importance car il permet d'expliquer la nature quantique de la lumière et des électrons. Il a pu ainsi élucider l'interaction de la matière avec les radiations (lumière). Einstein en fut récompensé par un prix Nobel en 1921.

IV-Interaction matière-lumière (spectre d'émission de l'atome d'hydrogène)

L'interaction matière (atomes d'hydrogène) et lumière (photons) a été examinée en élaborant le spectre d'émission de l'hydrogène, par **Balmer**, en 1885. Il a pu mettre en évidence 35 raies dans le domaine du visible et du proche ultraviolet, dont les longueurs d'onde sont comprises entre 656,46 nm et 364,66 nm (domaine du visible).

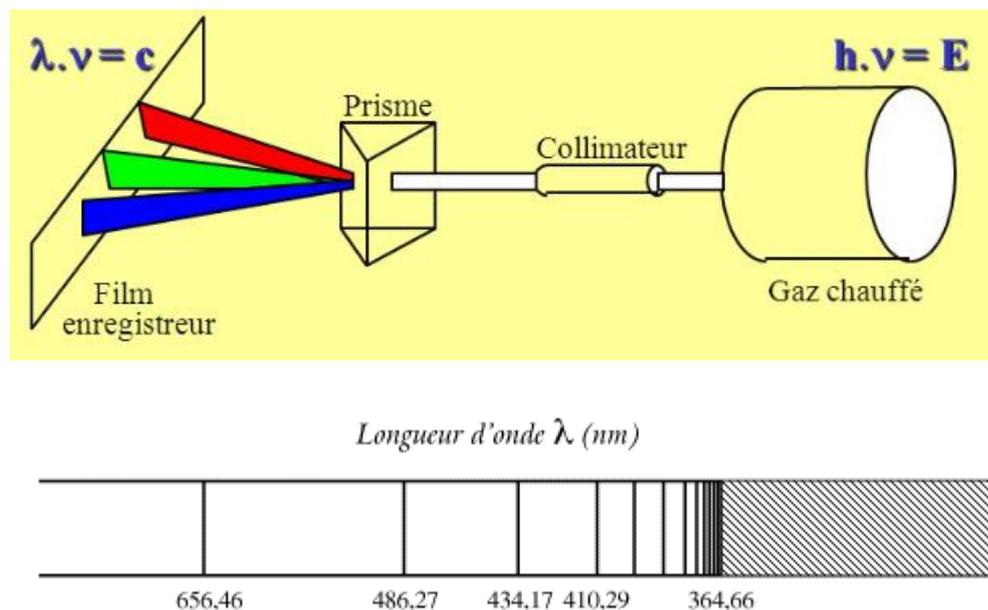


Figure II-5 : Montage expérimental du spectre d'émission de l'hydrogène avec le Spectre obtenu sur un film photographique

Rydberg établit, en 1900, une loi empirique permettant de retrouver précisément les longueurs d'onde d'émission de cette raie, comme suit :

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

Où R_H est une constante appelée constante de Rydberg dont la valeur déterminée expérimentalement vaut $109677,3 \text{ cm}^{-1}$ et n est un entier strictement supérieur à 2.

Au début du vingtième siècle, quand les techniques spectroscopiques permirent de regarder au-delà du domaine du visible, **Lyman** découvrit en 1906 une autre série de raies dans le domaine ultraviolet, puis **Paschen** dans le domaine infrarouge en 1909.

On dénombre en tout 5 séries détectées expérimentalement. Elles peuvent être analysées par une formule empirique similaire à celle de Balmer, telle que :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Chapitre II : L'atome en mécanique quantique

Il s'agit de la loi de **Ritz**, énoncée en 1908. n_f et n_i sont deux entiers strictement positifs avec $n_f < n_i$.

Les séries observées se distinguent par la valeur de n_f :

Tableau II-1 : les différentes séries spectrales associées à leur régions d'apparition sur le spectre électromagnétique

n_f	Série	Région
1	Lyman	Ultraviolet
2	Balmer	Visible
3	Paschen	Infrarouge
4	Brackett	Infrarouge
5	Pfund	Infrarouge

L'équation de Ritz-Balmer est purement empirique, c'est-à-dire qu'elle est fondée sur des mesures expérimentales et aucune théorie ne l'explique. Elle se limite au spectre de l'hydrogène seulement. Elle a donné naissance à la notion de série de raies qui correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné et fixe n . chaque série porte le nom du scientifique qui l'a mise au point. **Exemple** : série de Lyman, série de Balmer...etc.

Chaque série est délimitée par la première raie et la raie limite. **Exemple** : dans la série de Balmer, la première raie correspond à la transition de $n = 3$ à $n = 2$. La raie limite correspond à la raie de $n = \infty$ à $n = 2$

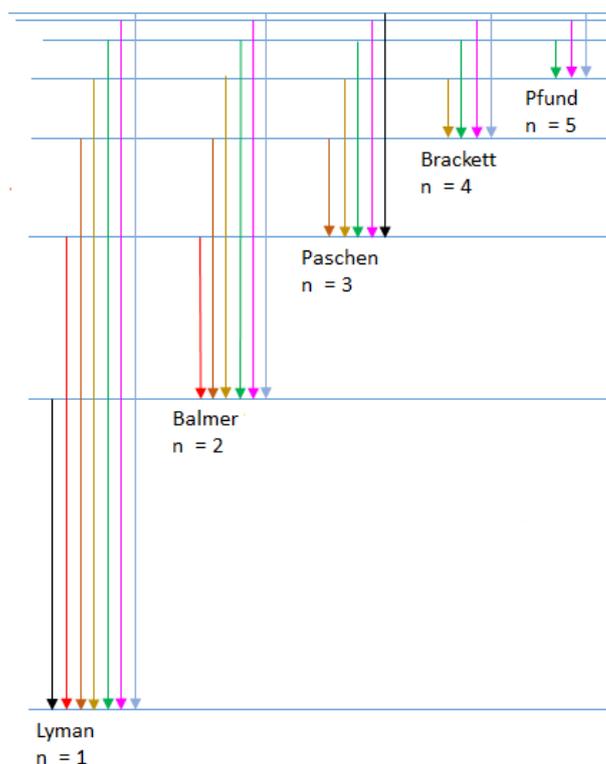


Figure II-6 : Séries de raies du spectre de l'hydrogène

V-Modèle atomique de Bohr

Dans son modèle planétaire, Rutherford supposa que l'électron se trouve en mouvement circulaire autour du noyau. Il émet un rayonnement avec une perte d'énergie, ce qui provoque soit un ralentissement du mouvement, soit une diminution du rayon. Dans les deux cas, ce phénomène devrait faire chuter l'électron et l'écraser sur le noyau. Ceci est contradictoire avec la réalité de la structure atomique.

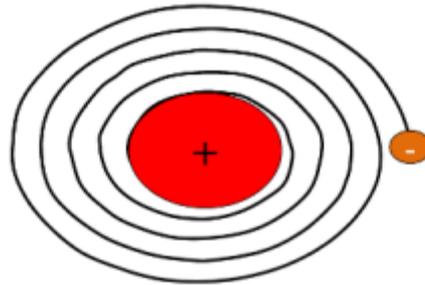


Figure II-7 : Trajectoire de l'électron selon le modèle de Rutherford

En s'inspirant du modèle de Rutherford, Niels Bohr proposa en 1913 une théorie permettant de remédier aux défauts du modèle de Rutherford. Il se proposa de retrouver le spectre expérimental de l'atome d'hydrogène, en raisonnant sur son hypothèse qui est fondée sur les **postulats** suivants :

- Il existe des orbites stables (nommées orbites stationnaires) pour lesquelles l'électron ne rayonne aucune énergie.
- L'électron ne rayonne ou n'absorbe de l'énergie que lors du passage d'une orbite stationnaire à une autre.

Selon le modèle de Bohr, les états stationnaires sont définis à travers le moment angulaire qui est un multiple de la constante de Planck :

$$L = n\hbar = \frac{nh}{2\pi} \quad \text{pour } n = 1, 2, 3, \dots$$

V-1-Rayon de Bohr

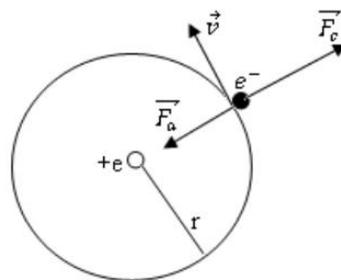


Figure II-8 : Représentation de la trajectoire de l'électron sur le rayon atomique

Chapitre II : L'atome en mécanique quantique

D'après le premier postulat de Bohr, la force coulombienne d'attraction est égale à la force centrifuge :

$$m \frac{v^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2} \quad \longrightarrow \quad v^2 = \frac{ke^2}{mr} \quad \text{avec} \quad k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

Les expressions classique et quantique du moment angulaire d'un électron orbitant doivent être égales (selon le principe de Bohr):

$$mvr = n\hbar \quad \longrightarrow \quad v^2 = \left(\frac{n\hbar}{mr}\right)^2$$

En comparant les deux équations :

$$\frac{ke^2}{mr} = \left(\frac{n\hbar}{mr}\right)^2 \quad \longrightarrow \quad r_n = \frac{n^2\hbar^2}{kme^2}$$

Le rayon de Bohr est : $r_n = a_0 n^2$ avec $n = 1, 2, 3, \dots$

Pour la première orbite : $a_0 = r_1 = \frac{\hbar^2}{kme^2} \approx 0.53 \text{ \AA}$

- Pour $n = 2$, 2^{ème} orbite de Bohr $r_2 = 4 \times a_0$;
- Pour $n = 3$, 3^{ème} orbite de Bohr $r_3 = 9 \times a_0$;
- Pour $n = 4$, 4^{ème} orbite de Bohr $r_4 = 16 \times a_0 \dots$ etc...

L'électron ne peut donc se trouver que sur une suite discontinue caractérisée par le nombre quantique n dont le rayon est : $a_0, 4a_0, 9a_0, 16a_0 \dots n^2 a_0$. L'électron ne peut jamais se retrouver entre ces rayons.

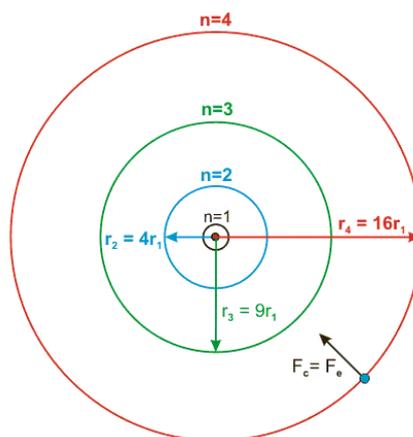


Figure II-9 : Représentation des rayons de Bohr de l'atome d'hydrogène

V-2-Energie de Bohr

L'énergie totale de l'atome d'hydrogène est composée de l'énergie cinétique de l'électron (puisque le proton est figé) et de l'énergie coulombienne de l'interaction électron-proton :

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{ke^2}{r} \quad \text{sachant que} \quad v^2 = \frac{ke^2}{mr} \quad \longrightarrow \quad E = -\frac{ke^2}{2r}$$

En insérant l'expression du rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène :

$$E = -\frac{ke^2}{2r} \quad \text{sachant que} \quad r_n = \frac{n^2\hbar^2}{kme^2} \quad \longrightarrow \quad E_n = -\frac{k^2me^4}{2\hbar^2n^2} \quad \text{avec } n = 1, 2, 3, \dots$$

Pour $n = 1$: $E_1 = -\frac{k^2me^4}{2\hbar^2} = -13,6 \text{ eV}$ (l'énergie de l'atome étant très petite, on ne travaille plus en Joules mais en eV avec $1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$)

Cette valeur représente l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène qui correspond à l'énergie minimale à $n = 1$.

Les états dont $n > 1$ représentent les états excités et correspondent à l'état d'un électron ayant reçu un excédent d'énergie.

$$\text{Où } E_n = E_1 \frac{1}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2}$$

Le modèle de Bohr justifie que l'énergie de l'électron est quantifiée et ne dépend que d'un nombre n (entier supérieur à zéro) appelé : nombre quantique. les différents états quantifiés sont : $E_1, \frac{E_1}{4}, \frac{E_1}{9}, \frac{E_1}{16}, \dots$

Remarques :

- L'état stationnaire décrit une position fixe de l'électron par rapport au noyau.
- L'état fondamental correspond à l'états d'énergie le plus bas.
- L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron d'une orbite n_n à une orbite n_m ($m > n$).
- L'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène $E_{\text{ionisation}}$ est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron d'une orbite à $n = \infty$. L'électron est ainsi arraché est envoyé sur un niveau d'énergie $E_\infty = 0$.

Exemple :

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène qui se trouve dans un état fondamental :

$$E_{\text{ionisation}} = E_\infty - E_1 = 0 - (-13,6) = + 13,6 \text{ eV.}$$

V-3-Transition énergétique

D'après le postulat de Bohr, un électron ne peut rayonner (absorber ou émettre de l'énergie) qu'en passant d'un niveau énergétique (orbite) à une autre.

La quantité d'énergie absorbée ou émise est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux (orbites ou couches électroniques) :

$$\Delta E = E_f - E_i$$

E_f : énergie de l'état final

E_i : énergie de l'état initial

Absorption

Lorsque l'électron absorbe un photon (radiation, énergie) il passe d'un niveau n à un niveau $m > n$, par conséquent l'énergie de l'atome augmente.

Emission

Lorsqu'un électron émet un photon (radiation, énergie) il passe d'un niveau n à un niveau $m < n$, par conséquent l'énergie de l'atome diminue.

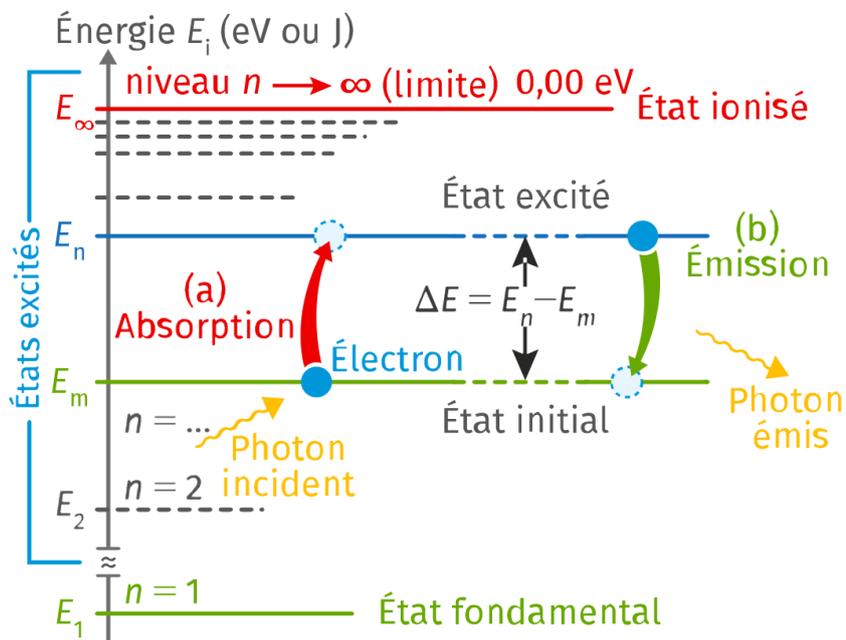


Figure II-10 : Représentation des niveaux énergétiques (orbites de Bohr)

V-4-Relation entre l'atome de Bohr et le spectre d'émission de l'hydrogène

Le photon émis possède une énergie égale à la différence d'énergie entre les deux orbites soit $E_m - E_n$.

Cette énergie correspond, par l'équation de Planck ($E=hv$), à une onde électromagnétique de fréquence ν bien définie. Le saut d'énergie se manifeste donc par une raie d'émission dans le spectre de l'atome. On en déduit alors :

$$E_{ph} = hv = |\Delta E| = |E_m - E_n| = \frac{-13,6}{m^2} - \frac{-13,6}{n^2} = 13,6 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{d'où:} \quad h \frac{c}{\lambda} = 13,6 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$\text{et } \lambda = \frac{hc}{13,6} \times \frac{1}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}} \quad \text{ou encore} \quad \frac{1}{\lambda_{mn}} = \frac{13,6}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Le calcul de $\frac{13,6}{hc}$ en eV donne une valeur très proche de la constante expérimentale de Rydberg : **$1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$** .

Ainsi, grâce à son modèle, Bohr a pu interpréter le spectre de l'atome d'hydrogène.

Le passage de l'électron d'un niveau énergétique (couche électronique) à l'autre ne peut se faire que par absorption ou émission d'un photon dont l'énergie est exactement égale à la différence d'énergie entre les niveaux (initial et final).

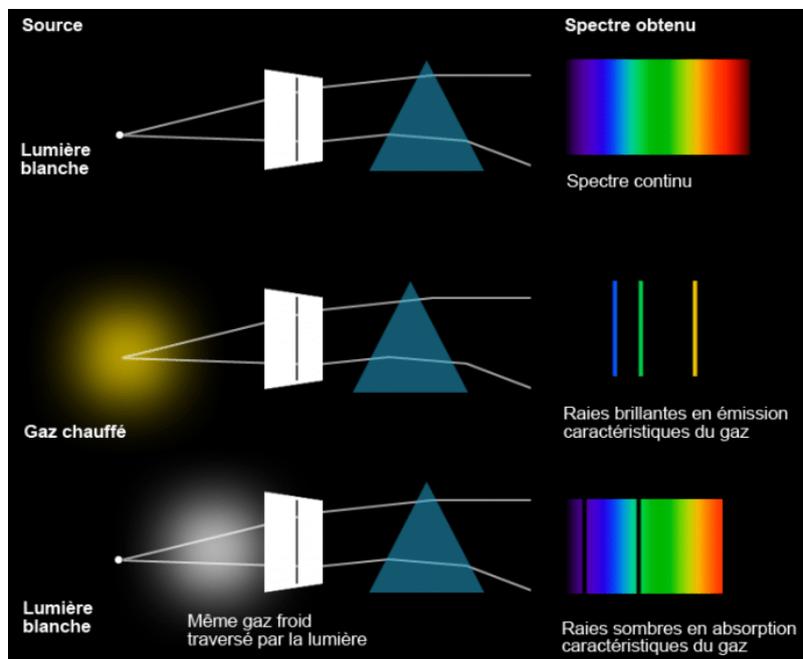


Figure II-11 : Les trois différents types de spectres : en haut, un spectre continu ; au milieu, un spectre de raies d'émission ; en bas, un spectre d'absorption

Il est désormais possible de dresser les différentes valeurs d'énergies associées aux orbites de Bohr.

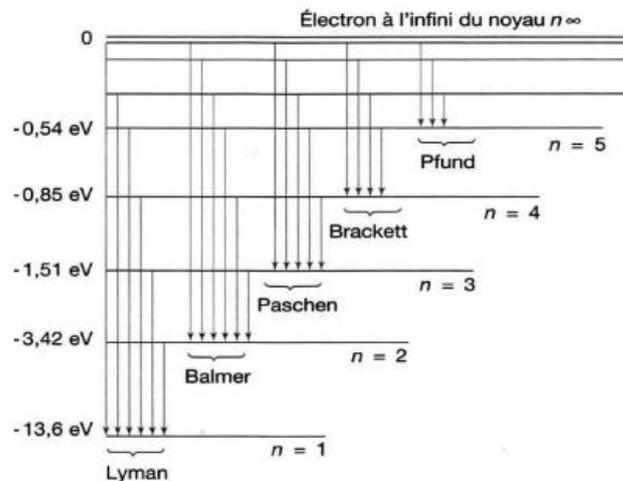


Figure II-12 : Spectre d'émission de l'hydrogène avec les valeurs des énergies correspondantes selon le calcul de Bohr

V-5-Spectre des ions hydrogénoïdes

On appelle ions hydrogénoïdes, des cations qui possèdent un seul électron et Z protons. Ils sont symbolisés par : $X^{(Z-1)+}$.

Exemple : He^+ ; Li^{++} ; Be^{+++} ... Le calcul du rayon, de l'énergie et de la vitesse de l'électron d'un ion hydrogénoïde sur une orbite n aboutit aux expressions suivantes :

$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,53 \times \frac{n^2}{Z} \text{ (\AA)}$$

$$E_n = E_1 \times \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

Ces expressions peuvent être retrouvées en remplaçant, dans celles de l'atome d'hydrogène, la charge du noyau (+e) par (+Z_e). Les nombres d'ondes des séries observées dans le spectre des ions hydrogénoïdes sont données par :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ avec } m > n.$$

V-6-Limites du modèle de Bohr

Le modèle de Bohr fût parfait pour décrire l'atome d'hydrogène et les autres systèmes à un seul électron (systèmes dits hydrogénoïdes). Bohr fût le premier à la reconnaître en introduisant l'idée de quantification dans son modèle de la structure de l'atome d'hydrogène, et il fût ainsi capable d'expliquer le spectre d'émission de l'hydrogène et des autres systèmes hydrogénoïdes. Cependant :

- Le modèle de Bohr reproduit bien les spectres de raies des espèces atomiques à un seul électron mais échoue pour les atomes et ions polyélectroniques.
- Il fut incapable d'expliquer le dédoublement de certaines raies spectrales.

Chapitre III :
L'atome en mécanique
ondulatoire

La mécanique ondulatoire est, comme son nom l'indique, une mécanique régie par la propagation d'une onde de probabilité. La mécanique classique d'une particule ponctuelle n'est pas capable de décrire ce qui est expérimentalement observé : les phénomènes d'interférences électronique, photonique...etc. Ainsi, Schrödinger remplaça tous les niveaux d'énergie par des configurations ondulatoires et publia sa fameuse équation en 1926.

I-Onde associée de de Broglie

En 1924, le physicien Louis de Broglie a suggéré qu'il n'y avait pas que la lumière qui pouvait présenter à la fois des caractéristiques d'ondes et de particules ; il a suggéré que les particules possédant une masse, telles que les électrons et les protons, pourraient aussi se comporter comme des ondes. Il a en outre proposé que certaines relations décrivant la dualité de la lumière s'appliquent également à la matière.

La longueur d'onde de de Broglie, λ , d'une particule ayant une quantité de mouvement p est donnée par :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

où h est la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J·s)

Il est à rappeler que, pour une particule se déplaçant à une vitesse beaucoup plus lente que la vitesse de la lumière, la quantité de mouvement est égale au produit de la masse de la particule, m , et de sa vitesse, v . Ainsi, la longueur d'onde de de Broglie peut également être calculée en utilisant :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Ce concept s'applique également aux ensembles de particules ou d'objets. Ainsi, tout objet possédant une masse et ayant une quantité de mouvement a une longueur d'onde de de Broglie.

I-1-Application de l'hypothèse de de Broglie

- 1- Calculer la longueur d'onde de de Broglie, associée à une balle de golf de 45,9 g qui a une vitesse de 53,61 m/s.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62 \times 10^{-34}}{45,9 \times 10^{-3} \times 53,61} = 2,69 \times 10^{-34} \text{ m} \quad (1 \text{ Joule} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2})$$

Même si la longueur d'onde de de Broglie pour une balle de golf existe en théorie, sa valeur est beaucoup plus petite que tout ce que nous pouvons mesurer physiquement. Ainsi, nous n'observons pas d'effets d'onde pour les objets communs du quotidien.

- 2- Calculer la longueur d'onde de de Broglie, associée à un électron ($m = 9,11 \times 10^{-31}$ kg) se déplaçant à une vitesse de 3×10^6 m·s⁻¹.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62 \times 10^{-34}}{9,11 \times 10^{-31} \times 3 \times 10^6} = 2,42 \times 10^{-10} \text{ m} = 2,42 \text{ \AA}$$

Valeur mesurable et existante dans l'intervalle des rayons X.

Conclusion

- Les particules ayant une masse telles que les électrons et les protons ont des propriétés ondulatoires. Car leurs dimensions sont du même ordre que les longueurs d'onde qui leur sont associées. L'onde de de Broglie joue ici un rôle prépondérant. Elle est la base de la mécanique ondulatoire (ou mécanique quantique).
- Les longueurs d'ondes de de Broglie des objets du quotidien avec lesquels nous interagissons (échelle macroscopique) sont extrêmement petites, expliquant ainsi pourquoi leurs propriétés ondulatoires ne sont pas observées. C'est la raison pour laquelle la mécanique classique ignore les ondes de de Broglie.

II-Principe d'incertitude d'Heisenberg

Le **principe d'indétermination ou d'incertitude** fut énoncé au printemps 1927 par Heisenberg lors des balbutiements de la mécanique quantique.

Il est impossible de déterminer avec précision et simultanément la position et la vitesse d'une particule comme l'électron. Lorsque l'on connaît la position de la particule, l'on est incapable d'en déterminer la vitesse et lorsque l'on connaît la vitesse de celle-ci, sa position est indéterminable.

Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{avec } p = mv$$

Δx : incertitude sur la position.

Δp : incertitude que la quantité de mouvement

Comme l'incertitude sur la quantité de mouvement d'une particule est donnée par :

$$\Delta p = m \cdot \Delta v$$

$$\text{Donc : } \Delta x \cdot m \Delta v \geq \frac{h}{2\pi}$$

Cette inégalité montre que Δx et Δp sont inversement proportionnelles donc : plus l'incertitude sur la position diminue, plus celle sur la quantité de mouvement augmente, et *vice-versa*.

De ce fait on ne peut déterminer précisément et simultanément la position d'un électron autour d'un noyau atomique et sa vitesse. La notion de trajectoire exacte n'a pas de sens pour l'électron. Ce paradoxe quantique est lié à la difficulté d'observer un électron.

Comme la détermination de l'énergie d'un électron est nécessaire pour connaître les propriétés chimiques d'un atome, il fallait s'adapter au fait de ne pas connaître exactement la position d'un électron.

III-Equation de Schrödinger

Un problème majeur du modèle de Bohr est qu'il considérait les électrons comme des particules qui n'existent que sur des orbites précises. En se basant sur les idées de de Broglie, selon lesquelles les particules se comportent comme des ondes, le physicien Erwin Schrödinger postula que le comportement des électrons à l'intérieur des atomes pouvait être expliqué en traitant mathématiquement ces derniers comme des ondes de matière. Ce modèle, qui est à la base de la description moderne de l'atome, est appelé **modèle quantique** ou **modèle ondulatoire** ou encore **modèle probabiliste**.

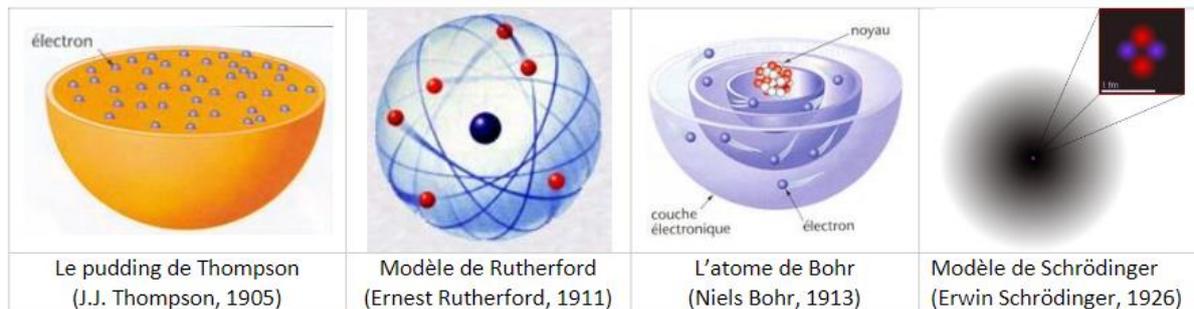


Figure III-1 : Représentation des différents modèles atomiques

Pour simplifier, on peut considérer les électrons comme des ondes stationnaires de matière ne pouvant prendre que certaines valeurs d'énergie. Schrödinger élabora un modèle de l'atome dans lequel les électrons sont considérés comme des ondes de matière. La forme basique de l'équation d'onde de Schrödinger est la suivante :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Ψ est appelé la fonction d'onde ; \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien ; et E est l'énergie de liaison de l'électron. La résolution de l'équation de Schrödinger donne plusieurs fonctions d'onde solutions, chacune possédant une valeur autorisée de E .

III-1-Orbitale atomique

III-1-1-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).

La fonction d'onde qui est déduite de l'équation de Schrödinger pour un atome donné est également appelée **orbitale atomique**. Les chimistes définissent l'orbitale atomique comme la région de l'atome où l'électron a une probabilité de présence de plus de 90%.

III-1-2-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.

Pour cela on utilise le carré de la fonction d'onde, Ψ^2 . Le carré de la fonction d'onde est proportionnel à la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné dans l'atome. La fonction Ψ^2 , est appelée densité de **probabilité de présence**.

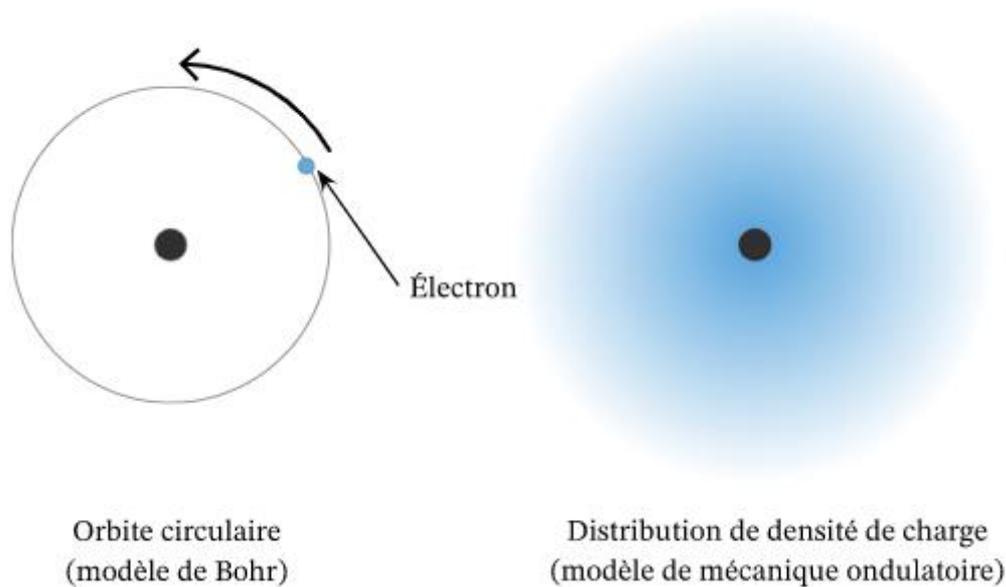


Figure III-2 : Trajectoire de l'électron selon le modèle de Bohr (orbite) et distribution de densité de charge (probabilité de présence de l'électron qui détermine l'orbitale) selon Schrödinger

La résolution de l'équation de Schrödinger fournit une, ou plusieurs fonctions d'onde, ou orbitales, associées à chacun des niveaux d'énergie permis. Les orbitales permises sont caractérisés par les nombres quantiques.

III-1-3-Nombres quantiques

De l'équation de Schrödinger l'on peut tirer les orbitales atomiques, qui sont des portions de l'espace (volume) dans lesquels il y a une grande probabilité de trouver l'électron.

Chaque orbitale atomique est caractérisée par 3 nombres quantiques (n , l et m). Le quatrième (s) ne concerne que l'électron.

-Le nombre quantique principal (n)

Il désigne la couche et prend des valeurs d'entiers non-nuls : 1, 2, 3, 4, ... correspondantes aux couches K, L, M, N, ...

Il caractérise la taille de l'orbitale (son rayon) ainsi que son énergie.

-Le nombre quantique secondaire ou azimutal (l)

Il désigne la sous-couche et prend les valeurs de 0 à (n-1) : $0 \leq l \leq n-1$.

Si $n = 1$; $l = 0$: orbitale s.

Si $n = 2$; $l = 0$: orbitale s

$l = 1$: orbitale p

Si $n = 3$; $l = 0$: orbitale s

$l = 1$: orbitale p

$l = 2$: orbitale d

Si $n = 4$; $l = 0$: orbitale s

$l = 1$: orbitale p

$l = 2$: orbitale d

$l = 3$: orbitale f

Le nombre l désigne la forme de l'orbitale.

-Le nombre quantique magnétique (m_l)

Il caractérise l'orientation dans l'espace. Il prend des valeurs entières de $-l$ à $+l$:

$$-l \leq m_l \leq +l$$

Il y a $(2l + 1)$ valeurs de m_l possibles. Chaque forme d'orbitale est représentée par une case quantique symbolisée par un carré.

$$l = 0 : m_l = 0$$

$$l = 1 : m_l = -1 ; 0 ; +1$$

$$l = 2 : m_l = -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2$$

Un triplet (n, l, m_l) définit une case quantique.

		l = 0				l = 1					l = 2						l = 3															
		m = 0				-1		0	+1		-2			-1		0	+1		+2		-3			-2		-1	0	+1		+2		+3
K	n = 1	□																														
L	n = 2	□	□ □ □ □ □ □																													
M	n = 3	□	□ □ □ □ □ □						□ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □																							
N	n = 4	□	□ □ □ □ □ □						□ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □												□ □											
		s						p						d						f												

Figure III-3 : Schéma des cases quantiques

-Nombre quantique de spin s ou m_s

En 1922, les physiciens Stern et Gerlach postulèrent expérimentalement que les électrons se comportent comme de minuscules aimants, avec un pôle nord et un pôle sud. Ainsi, L'électron tourne sur lui-même comme une toupie ce qui engendre un moment magnétique qui se nomme le spin. Seules deux valeurs sont possibles :

$$s = +\frac{1}{2} \quad \text{si le spin est dirigé vers le haut (spin up } \uparrow \text{)}$$

$$s = -\frac{1}{2} \quad \text{si le spin est dirigé vers le bas (spin down } \downarrow \text{)}$$

Remarques

Chaque électron d'un atome peut être caractérisé par 4 nombres quantiques (quadruplet quantique) : n, l, m_l, m_s.

La combinaison de ces quatre nombres est unique pour un électron donné. Par conséquent, deux électrons d'un même atome différeront toujours d'au moins un nombre quantique. (Principe de Pauli)

Pour une couche n, le nombre de cases quantiques est n² et le nombre maximal d'électrons pouvant se répartir sur toutes les sous couches de la couche est 2n². Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spins opposés.

III-1-4-Formes des orbitales atomiques

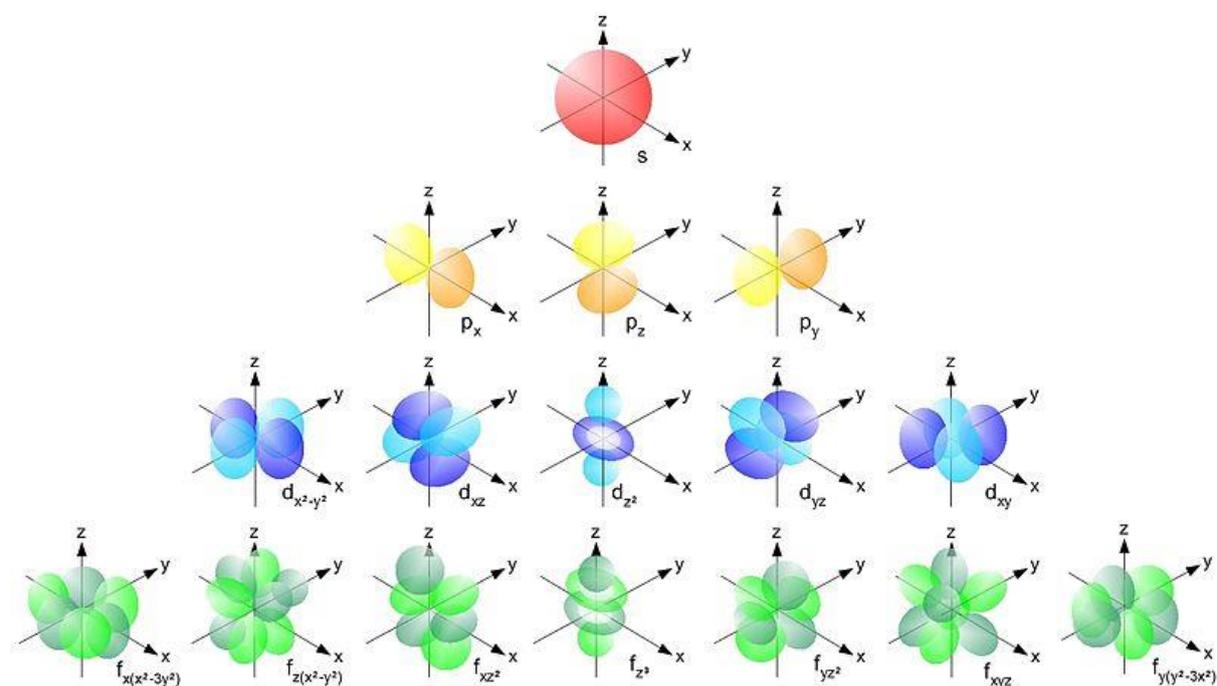


Figure III-4 : Géométrie des orbitales s, p, d et f

Orbitale s : est de géométrie sphérique centrée sur le noyau, elle peut accueillir 2 électrons au maximum.

Orbitale p : constituée de 2 lobes sous forme d'haltères. Il y a deux lobes sur l'axe des x ($m_l = -1$, P_x), deux lobes sur l'axe des y ($m_l = 0$, P_y), deux lobes sur l'axe des z ($m_l = +1$, P_z). Les 3 orbitales p (p_x , p_y et p_z) peuvent accueillir 6 électrons au maximum.

Orbitale d : elle a 4 lobes sous forme de trèfle à quatre feuilles. Il y a cinq géométries possibles (les 5 orbitales d peuvent accueillir 10 électrons au maximum).

Orbitales f : ont des formes encore plus complexes. Les 7 orbitales f peuvent accueillir jusqu'à 14 électrons au maximum.

Remarque :

Les quatre nombres quantiques déterminent la façon dont les électrons remplissent successivement les orbitales atomiques. Les quatre nombres quantiques expliquent également pourquoi les éléments doivent être groupés dans des blocs du tableau périodique et pourquoi tant d'éléments ont des propriétés chimiques similaires.

IV-Configuration électronique d'un atome polyélectronique

La répartition des électrons en sous-couches se nomme la configuration électronique de l'atome. La configuration électronique peut parfois être appelée structure électronique.

IV-1-Principe d'exclusion de Pauli

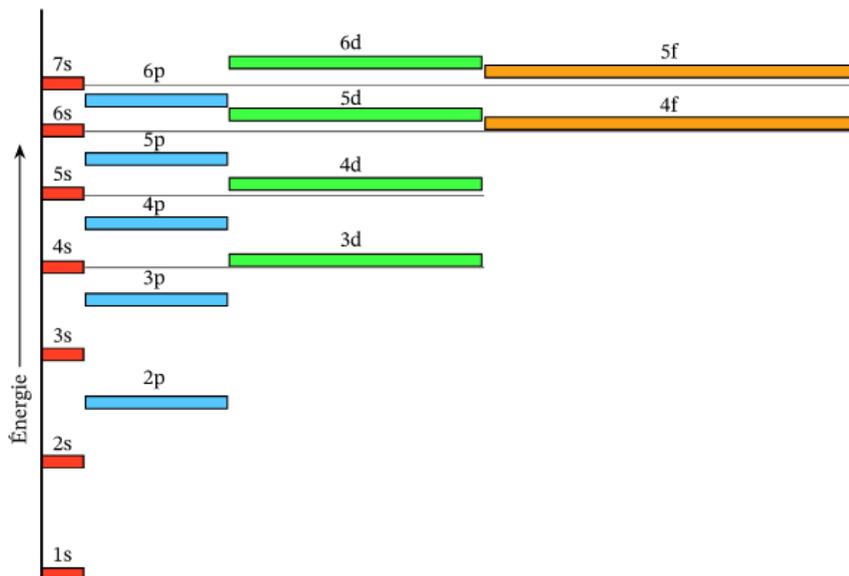
m, l, m_l, m_s caractérisent un et un seul électron. En effet, deux électrons d'un même élément différent d'au moins un des nombres quantiques. Par conséquent, il peut y avoir au maximum deux électrons par orbitales différents chacun par leur spin (+1/2 pour le premier électron et -1/2 pour le second).



IV-2-Niveaux d'énergie et règle de Klechkowsky

Chacune des couches et sous-couches représentent en fait un niveau d'énergie. Ces niveaux d'énergie augmentent en partant du centre vers l'extérieur de l'atome.

Voici le graphique représentant les différentes couches et sous-couches et le niveau d'énergie qui leur est associé :



Les électrons se disposent autour du noyau de manière à ce que leur niveau d'énergie soit le plus bas. Pour les niveaux les plus inférieurs, ils se remplissent selon l'ordre intuitif (1s, 2s, 2p, ...). Mais à partir du niveau 3p, l'écart d'énergie entre les orbitales diminue et l'ordre de remplissage diffère de l'ordre intuitif.

La règle de Klechkowsky permet de retenir l'ordre dans lequel se placent les électrons autour d'un noyau. Ainsi, Les électrons remplissent progressivement les orbitales dans l'ordre indiqué par les flèches (diagonales) :

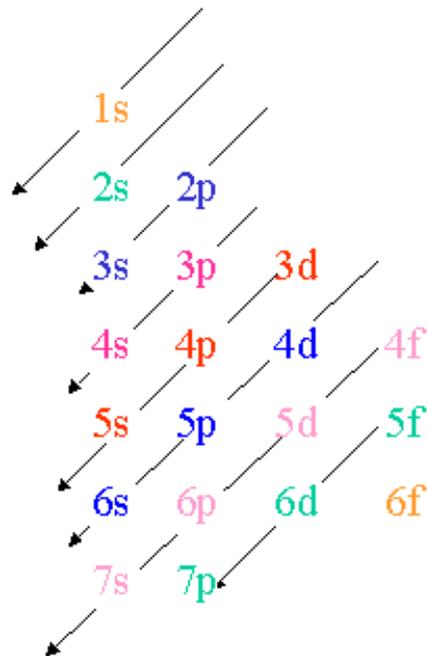


Figure III-5 : Représentation schématique du remplissage électronique selon la règle de Klechkowsky

Le remplissage se fait par ordre $(n + l)$ croissant. Si $(n + l)$ est identique, la sous-couche dont le n est le plus petit sera remplie la première.

Exemple : 4p et 3d, $(n + l) = 5$ pour les deux sous-couches, n le plus petit est celui de 3d donc le remplissage de 3d vient avant 4p.

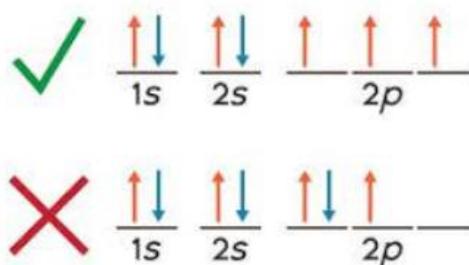
On écrit les diverses couches et sous-couches dans un tableau, chaque ligne correspondant à une valeur de n .

L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est alors :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p

IV-3-Règle de Hund

L'arrangement le plus stable des électrons dans des orbitales différentes est celui avec le plus grand nombre de spins parallèles. Ainsi, deux électrons portant des charges identiques se repoussent mutuellement et n'ont donc pas tendance à se retrouver dans une même région de l'espace.



IV-4-Notation et symbole

En respectant toutes les règles, on peut établir la structure de n'importe quel atome.

Exemple : Carbone ${}_6\text{C}$

Sa structure électronique est : $1s^2 2s^2 2p^2$ où les chiffres représentent la couche, la lettre la sous-couche et l'exposant le nombre d'électrons contenus dans la sous-couche.

Notation abrégée :

Exemple : Calcium ${}_{20}\text{Ca}$

Sa structure électronique peut se noter : $[\text{Ar}] 4s^2$

Ce qui signifie que l'atome de calcium possède la même configuration que le gaz rare Argon + $4s^2$. Cette notation abrégée fonctionne comme ceci : on donne entre crochet le symbole du gaz rare (He, Ar, Kr, Xe, Rn) et l'on indique ensuite ce qu'il y a, en plus de cette configuration du gaz rare.

IV-5-Exceptions à la règle de Klechkowsky

Certains atomes ne respectent pas le principe de Klechkowsky, surtout le cuivre, l'argent, l'or le chrome, le molybdène ou encore le palladium. En effet, dans ces atomes, on observe une couche d demi-remplie ou remplie, et une couche s dégarnie, tandis qu'elle devrait être totalement remplie. Un gain de stabilité des couches remplies et demi-remplie en est la cause.

Généralement, les exceptions se trouvent lors que les configurations électroniques sont du type :

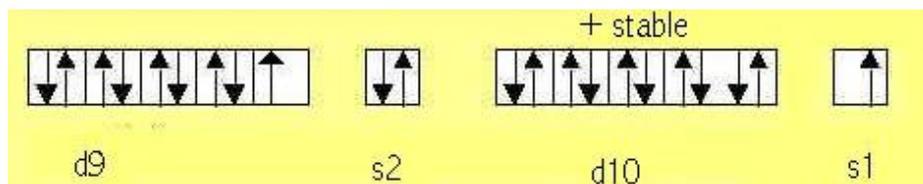
$(n-1)d^4 ns^2$ remplacé par $(n-1)d^5 ns^1$

$(n-1)d^9 ns^2$ remplacé par $(n-1)d^{10} ns^1$

Exemples :

${}_{24}\text{Cr} : [\text{Ar}] 3d^4 4s^2$ devient : ${}_{24}\text{Cr} : [\text{Ar}] 3d^5 4s^1$

${}_{29}\text{Cu} : [\text{Ar}] 3d^9 4s^2$ devient : ${}_{29}\text{Cu} : [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$



Remarques :

-Un électron seul est un électron célibataire ou un électron non-apparié.

-Deux électrons dans une même orbitale sont dits appariés

IV-6-Electrons de valence et électrons de cœur

Deux types apparaissent dans l'écriture de la configuration électronique d'un élément :

-Electrons de valence et couche de valence

On appelle couche de valence (ou **couche périphérique**) d'un atome sa dernière couche électronique, c'est-à-dire la plus éloignée du noyau. Elle est caractérisée par le nombre quantique principal le plus élevé.

Ce sont les électrons de la couche de valence, appelés électrons de valence, qui interviennent dans les liaisons chimiques.

-Electrons de cœur

Les électrons de cœur sont ceux qui peuplent les orbitales internes. Ils ne participent pas à la formation des liaisons chimiques car les énergies d'interaction électrostatique avec le noyau de l'atome sont trop élevées pour qu'ils puissent quitter l'interaction du noyau.

Exemples

Pour l'élément P, la configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

En notation abrégée cela donne : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$

$3s^2 3p^3$ représente la couche de valence et ses électrons sont les électrons de valence.

Pour l'élément Ca (Z= 20) : la Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Les deux électrons 4s sont des électrons de valence, les 18 restants sont des électrons internes.

Pour l'élément C (Z = 6), la configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^2$

Seuls les quatre électrons de la couche $n = 2$ (2s 2p) participent aux réactions chimiques : ce sont des électrons de valence.

IV-7-Structure électronique d'un ion

On soustrait de la dernière couche de la structure électronique de l'atome neutre un électron pour chaque charge positive.

Exemples :

${}_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

${}_{11}\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$

${}_{25}\text{Mn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

${}_{25}\text{Mn}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$

Chapitre IV :
Classification
périodique des
éléments

Chapitre IV : Classification périodique des éléments

Classons les éléments par ordre de numéro atomique croissant et revenons à la ligne de telle façon que des éléments qui ont même configuration électronique externe (à l'état fondamental), soient sur la même verticale. Nous obtenons un tableau dont la constitution est étroitement liée à l'ordre de remplissage des couches et des sous-couches. Ainsi, la règle de Klechkowsky permet de prévoir le contenu des différentes lignes du tableau et leur nombre.

I-Elément chimique

On appelle élément chimique l'ensemble des entités – atomes ou ions – qui présentent le même nombre Z de protons dans leur noyau. Nous connaissons aujourd'hui 118 éléments chimiques différents dont 94 existent à l'état naturel sur Terre.

II-Tableau périodique

Le tableau périodique des éléments, ou tableau de Mendeleïev, a été créé en 1869 par le Russe Dmitri Mendeleïev. Ce tableau regroupe tous les éléments chimiques connus, 118 jusqu'à présent, classés en fonction de leur nombre de protons, ou numéro atomique. Le tableau est nommé tableau périodique (qui revient régulièrement) car on retrouve les éléments avec même propriétés à des intervalles réguliers (donc en colonne).

Les lignes horizontales sont appelées **périodes**. Tous les éléments d'une même période possèdent le même nombre de couches électroniques. Les colonnes sont appelées **groupes** (ou familles). Le tableau périodique contient 7 périodes (7 lignes) et 18 colonnes.

Les 18 colonnes sont réparties en 9 groupes. Les 7 premiers comportent chacun deux sous-groupes A et B, selon l'état des électrons externes.

Sous-groupe A : contient les éléments dont la couche externe est $ns\ np$.

Sous-groupe B : contient les atomes qui possèdent un état d . Les indices I, II, III, ... indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe, appelés électrons de valence.

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté avec une légende de classification et des symboles de base.

Légende de classification :

- Métaux alcalins
- Métaux alcalino-terreux
- Métaux de transition
- Métaux pauvres
- Lanthanides
- Actinides
- Métaalloïdes
- Non-métaux
- Halogènes
- Gaz rares

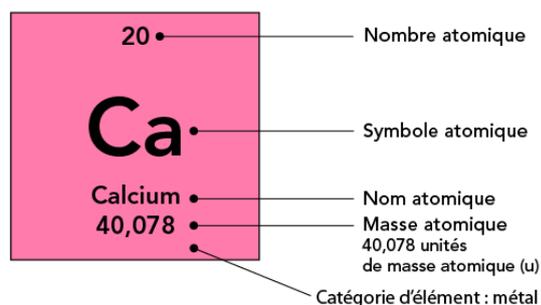
Encadré Sym :

e^- n^o Solide
Sym Liquide
 Nom Gazeux
 Masse atomique Inconnu

Figure IV-1 : Tableau périodique des éléments chimiques

Chapitre IV : Classification périodique des éléments

Le tableau périodique répertorie chaque élément dans une case en donnant son symbole atomique et son numéro atomique. Parfois, le nom complet de l'élément et sa masse atomique sont aussi indiqués. L'image ci-dessous présente une entrée typique pour le calcium :



II-1-Les familles

Les éléments présents dans une même colonne ont des propriétés chimiques semblables. On distingue également plusieurs familles. Les familles les plus importantes qui composent le tableau périodique sont :

-Les métaux alcalins

Les métaux alcalins constituent les éléments de la première colonne du tableau de la classification périodique. Ils doivent leur nom à la propriété qu'ils ont de donner avec l'eau des bases fortes, ou « alcalis ». Bien qu'il soit situé sur la même colonne que les alcalins, l'hydrogène ne fait pas partie de cette famille.

-Les métaux alcalino-terreux

Un métal alcalino-terreux est un élément chimique de la deuxième colonne du tableau périodique des éléments. Ce nom vient du terme « métaux de terre ».

-Les non-métaux

Les propriétés physiques des non-métaux les différencient nettement des métaux : une densité, des températures de changement d'état, des conductivités électrique et thermique plus faibles que celles des métaux.

Les non-métaux forment une série chimique du tableau périodique qui regroupe les éléments qui ne sont ni des métaux, ni des métalloïdes, ni des halogènes, ni des gaz rares. Cette série comprend l'hydrogène, le carbone, l'azote, l'oxygène, le phosphore, le soufre et le sélénium.

-Les métaux de transition

Un métal de transition est un élément dont les atomes ont une sous-couche d incomplète ou qui peut former des cations avec une sous-couche d incomplète.

Chapitre IV : Classification périodique des éléments

Les métaux de transition sont tous des métaux et conduisent l'électricité. Les métaux de transition ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées.

Ce sont des métaux n'obéissant pas à la règle de l'octet. En effet, ils peuvent accueillir plus de 8 électrons sur leur couche de valence. Ils ont aussi, pour la plupart, tendance à s'unir entre eux, ou encore avec des composés d'autres familles pour former ce que l'on appelle des alliages.

-Les métalloïdes

Un métalloïde est un élément chimique qui ne peut être classé ni dans les métaux ni parmi les non-métaux, c'est-à-dire dont les propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre celles d'un métal et d'un non-métal.

Les métalloïdes forment donc une bande oblique dans le tableau périodique entre les métaux et les non-métaux.

-Les halogènes

Les halogènes sont des non-métaux dont l'atome possède 7 électrons périphériques et tend donc à en gagner un pour acquérir la configuration électronique la plus stable, en formant alors un ion de charge négative (anion) appelé ion halogénure. Leur chimie est dominée par la facilité avec laquelle leurs atomes peuvent capturer cet électron. Ils présentent une très grande réactivité avec les métaux.

-Les gaz rares

L'hélium, le néon, l'argon, le krypton, le xénon et le radon forment la famille des gaz rares, groupe zéro de la classification périodique des éléments chimiques. Tous monoatomiques, ces gaz sont caractérisés par leur très grande inertie chimique, d'où les qualificatifs de nobles ou d'inertes qui leur sont quelquefois donnés. Cette remarquable inertie s'explique par l'existence d'une couche électronique extérieure saturée, à deux électrons pour l'hélium, à huit pour les autres, configuration similaire à celle de nombreux ions stables (théorie de l'octet).

II-2-Les blocs

Le tableau périodique peut être divisé en blocs.

Les blocs sont les blocs s, d, p et f. Le bloc dans lequel se trouve un élément est lié à la disposition des électrons les plus externes de ses atomes.

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og			
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

■ Bloc s ■ Bloc d ■ Bloc p ■ Bloc f

Figure IV-2 : Tableau périodique avec la représentation des blocs s, p, d et f

Bloc s

Le bloc s est constitué des éléments présents dans les colonnes 1 (métaux alcalins) et 2 (métaux alcalino-terreux) du tableau périodique des éléments, ainsi que l'hydrogène et l'hélium.

Bloc p

Le bloc p est constitué des éléments présents dans les colonnes 13 à 18 du tableau périodique des éléments. Ce bloc comporte les icosagènes (colonne 13), les cristallogènes (colonne 14), les pnictogènes (colonne 15), les chalcogènes (colonne 16), les halogènes (colonne 17), et les gaz rares (colonne 18), à l'exception de l'Hélium.

Bloc d

Le bloc d est constitué des éléments présents dans les colonnes 3 à 12 du tableau périodique des éléments. La plupart des éléments du bloc d sont également appelés « éléments de transition », à l'exception de la dernière colonne du bloc d qui contient les éléments zinc (Zn), cadmium (Cd), mercure (Hg) et copernicium (Cn).

Bloc f

Le bloc f est constitué des éléments de transition interne du tableau périodique des éléments : les lanthanides et les actinides.

III-Position d'un élément dans le tableau périodique

Pour déterminer la position d'un élément dans le tableau périodique, il suffit de connaître la ligne et la colonne.

- **La ligne (période):**

On prend le coefficient de la dernière écriture de s de la configuration électronique.

- **La colonne (groupe):**

On prend l'exposant (la puissance) de la dernière écriture de la configuration électronique.

Si la configuration électronique se termine par $s^n \Rightarrow n = 1, 2$, donc c'est la $n^{\text{ième}}$ colonne du tableau périodique.

Si la configuration électronique se termine par $p^n \Rightarrow n = 1 \dots 6$, c'est la $n^{\text{ième}}$ colonne dans le bloc p , donc $(n + 12)^{\text{ième}}$ colonne dans le tableau périodique.

Si la configuration électronique se termine par $d^n \Rightarrow n = 1 \dots 10$, c'est la $n^{\text{ième}}$ colonne dans le bloc d , donc $(n + 2)^{\text{ième}}$ colonne dans le tableau périodique.

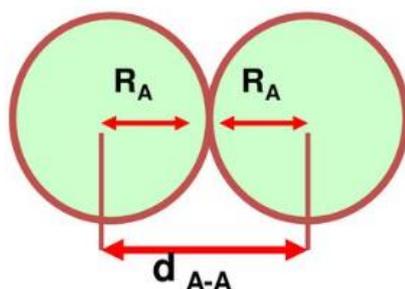
Remarque :

Pour classer un élément dans le tableau périodique, il faut prendre en considération l'atome neutre et non pas l'ion de cet élément.

IV-Périodicité des propriétés

IV-1-Rayon atomique (r_a)

Le rayon atomique d'un atome est égal à la distance qui sépare les deux noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire, liés par une liaison covalente simple.



$$R_a = d_{A-A}/2$$

Dans une période, de gauche à droite du tableau périodique, le nombre de couche demeure le même mais Z augmente, ceci se traduit par une augmentation de l'attraction entre le noyau et les électrons de valence et par conséquent à une diminution de la distance entre les noyaux des deux atomes. Ainsi, le rayon atomique diminue.

Dans une même colonne, du haut vers le bas, le nombre de couche augmente, par conséquent, la distance noyau-électron périphérique (de valence) augmente et ceci engendre une diminution des forces d'attraction et donc une augmentation du rayon atomique.

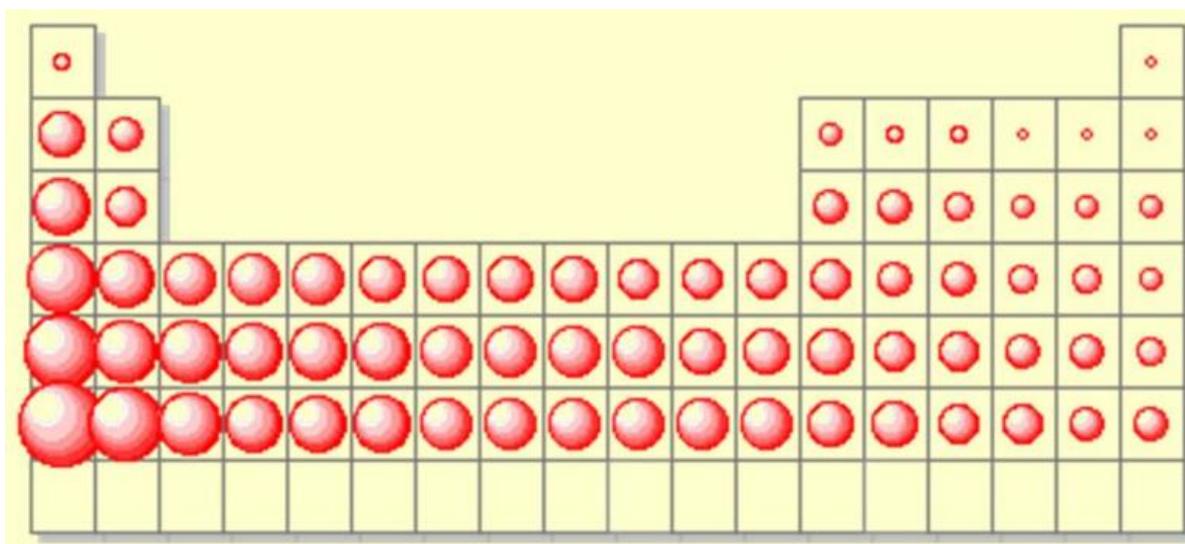


Figure IV-3 : Evolution du rayon atomique dans le tableau périodique

IV-2-Energie d'ionisation (E_I)

Appelée aussi potentiel d'ionisation, c'est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron à l'état gazeux et former un ion positif.



Dans une période (de gauche à droite) : l'énergie d'ionisation augmente vu que les forces d'attractions augmentent (la facilité d'arracher un électron diminue).

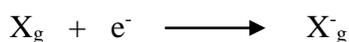
Dans une colonne (de haut en bas) : l'énergie d'ionisation diminue vu que le rayon atomique augmente et que les forces d'attraction diminuent (la facilité d'arracher un électron augmente).

Remarque :

L'énergie de deuxième ionisation est plus élevée que l'énergie de première ionisation car le deuxième électron est retiré d'un ion chargé au lieu d'un atome électriquement neutre.

IV-3-Affinité électronique (A_E)

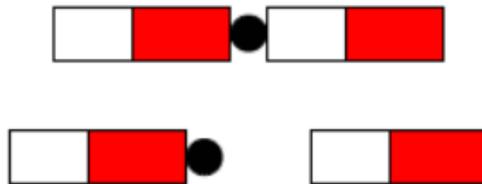
L'affinité électronique d'un atome est l'énergie libérée lorsqu'un électron est ajouté à un atome neutre à l'état gazeux pour former un ion négatif. Elle prend des valeurs généralement négatives.



L'affinité électronique varie dans la même analogie que le potentiel d'ionisation (E_I). En effet, les atomes qui retiennent fortement leur électron (E_I élevée) sont aussi ceux qui en captent facilement un ou plusieurs électrons pour remplir complètement ou à moitié une de leurs sous-couches (A_E élevée).

IV-4-Electronégativité (χ)

C'est la tendance d'un atome à attirer des électrons envers lui dans une liaison.



Des charges partielles apparaissent sur les atomes comme suit :

$A^{\delta+} B^{\delta-}$: B plus électronégatif que A

Il existe différentes échelles d'électronégativité. Les plus importantes d'entre elle :

IV-4-1-Echelle de Mulliken

L'électronégativité est définie comme une moyenne entre l'énergie de première ionisation et l'affinité électronique de l'élément :

$$\chi = \frac{1}{2}(E_I + A_E)$$

IV-4-2-Echelle de Pauling

Dans cette échelle, la différence d'électronégativité entre deux éléments est évaluée par la formule :

$$(\Delta\chi)^2 = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} * E_{BB}}$$

E_{AB} , E_{AA} et E_{BB} sont les énergies des liaisons A-B, A-A et B-B, respectivement, exprimé en eV.

L'élément de référence est le Fluor auquel Pauling a attribué une électronégativité $\chi_F = 4$.

Un atome très électronégatif attire fortement les électrons, il sera donc difficile de lui en arracher (E_I élevée) et inversement facile de lui en ajouter (A_E élevée).

Dans une période (de gauche à droite) : l'électronégativité augmente.

Dans une colonne (de haut en bas) : l'électronégativité diminue.

Chapitre V :
Les liaisons
chimiques
intramoléculaires

Tout système, dans l'univers tend à acquérir un état d'énergie inférieur qui le mène vers la stabilité maximale. Les atomes, également, tendent à se lier entre eux pour former des édifices plus stables, appelées molécules. Ces liaisons sont formées par l'intermédiaire des électrons de valence. Leurs natures dépendent principalement de l'électronégativité des atomes.

I-Liaisons chimiques intramoléculaires

I-1-Règle de l'octet

Les atomes ont tendance à prendre la configuration électronique d'un gaz rare de 8 électrons de valence (ou 2 de He).

I-1-1-Exceptions à la règle de l'octet

Octet incomplet : Il concerne quelques éléments de la deuxième période (B, Be, ...) par exemple, l'atome de bore est entouré de 6 électrons.

Extension de l'octet : Il concerne quelques éléments de la troisième période (P, S, ...). Par exemple, dans PCl_5 l'atome de phosphore est entouré de 10 électrons.

I-2-Liaison covalente

Elle correspond à la liaison entre deux atomes, généralement non métalliques, résultant de la mise en commun d'électrons provenant séparément de chacun d'eux. Les électrons impliqués dans une liaison covalente forment des paires, ou doublets, d'électrons liants.

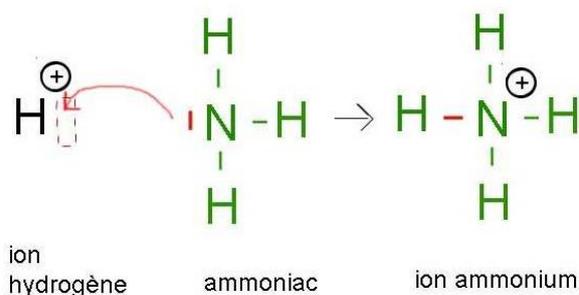
Les liaisons covalentes se forment entre des atomes possédant une différence d'électronégativité limitée.

-Liaison covalente normale parfaite : s'établit entre deux atomes de même électronégativité. Exemple : Cl_2 .

-Liaison covalente normale polarisée : s'établit entre deux atomes d'électronégativité peu différente ($\Delta\chi < 1,5$). Exemple : HCl .

I-2-1-Liaison dative

Une liaison covalente de coordination est une description de la liaison covalente entre deux atomes pour lesquels les deux électrons partagés dans la liaison proviennent du même atome.



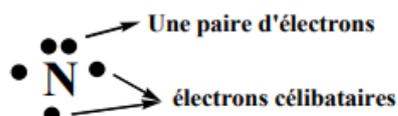
II-Diagramme de Lewis

La notation de Lewis représente les électrons de valence par des points entourant le symbole de l'élément. Ces électrons de valence peuvent se présenter par paires (doublets non liants) ou isolés (électrons célibataires).

Exemples :

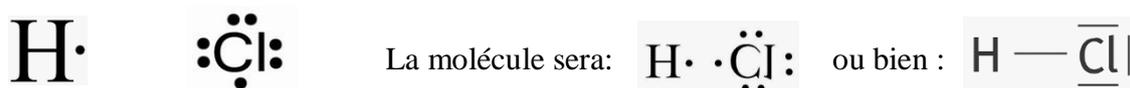
L'atome H (1 électron célibataire) : $\text{H}\cdot$

L'atome N (5 électrons de valences) :

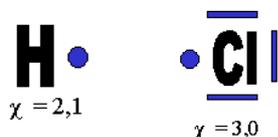


La molécule H_2 (1 doublet non liant) : $\text{H}\cdot \cdot\text{H}$ qui donne : $\text{H}-\text{H}$

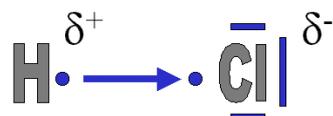
La molécule HCl :



Cette liaison est covalente normale polarisée ($\Delta\chi = 0.9$):



L'électron sera statistiquement plus souvent présent près de l'élément le plus électronégatif, celui-ci devenant donc partiellement négatif, l'autre élément devenant partiellement positif.



Les symboles δ^+ et δ^- indiquent que les charges sont partielles.

Il s'agit ici d'un déplacement de l'électron et non de son départ.

Dans le cas d'autres molécules où $\Delta\chi > 1,5$, l'électron va être attiré si fort par l'atome le plus électronégatif, qu'il va lui être donné par l'autre atome (liaison ionique).

III-Orbitales moléculaire

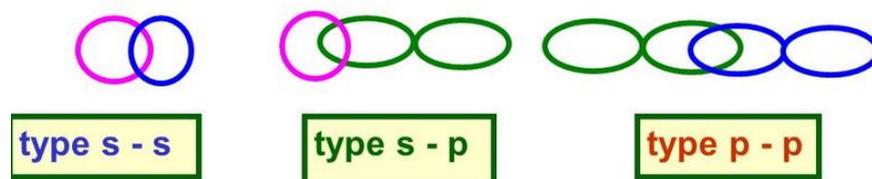
On suppose les atomes A et B qui mettent chacun un électron en commun, noté (1) pour A et (2) pour B. Ces électrons sont décrits par une fonction d'onde $\Psi_A(1)$ pour l'électron (1) et $\Psi_B(2)$ pour l'électron (2), auxquelles correspond deux domaines de probabilité de présence, soit deux orbitales atomiques distinctes O.A.(1) et O.A.(2).

Dans la molécule AB, les électrons (1) et (2) ne sont plus discernables car ils appartiennent aussi bien à A qu'à B. Ils sont décrits par une fonction d'onde unique Ψ_{AB} . Cette dernière correspond à un domaine de probabilité de présence des électrons de la liaison qui résulte du recouvrement des orbitales atomiques O.A.(1) et O.A.(2). Cette nouvelle orbitale s'appelle orbitale moléculaire (O.M.).

III-1-Formation et nature des liaisons

III-1-1-Liaison σ

Lorsque le recouvrement des O.A. est axial, la liaison est appelée : **liaison σ** .



Exemple :

Molécules : H_2 , HF, F_2

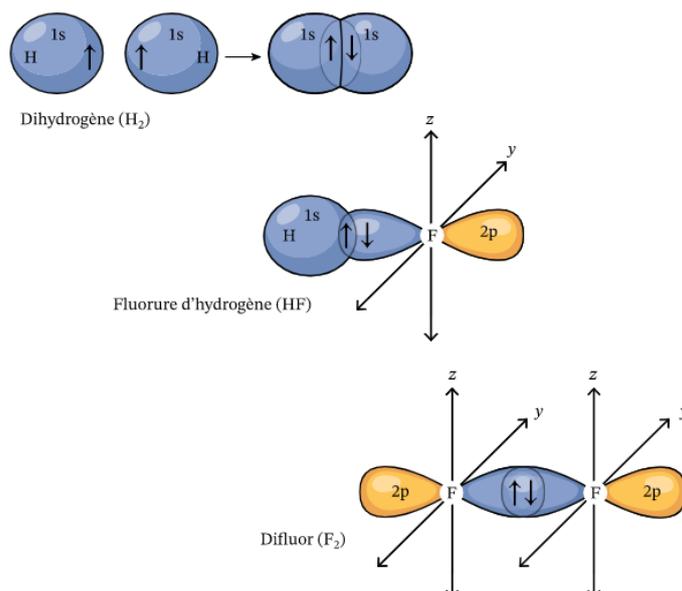


Figure V-1 : Recouvrement axial dans les molécules H_2 , HF, F_2

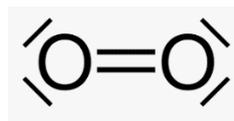
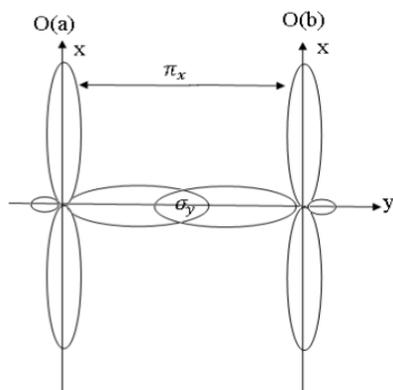
III-1-2-Liaison π

Lorsque le recouvrement des O.A. est latéral, la liaison est dite : **liaison π** .

La liaison π est plus faible que la liaison σ .

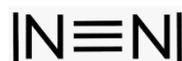
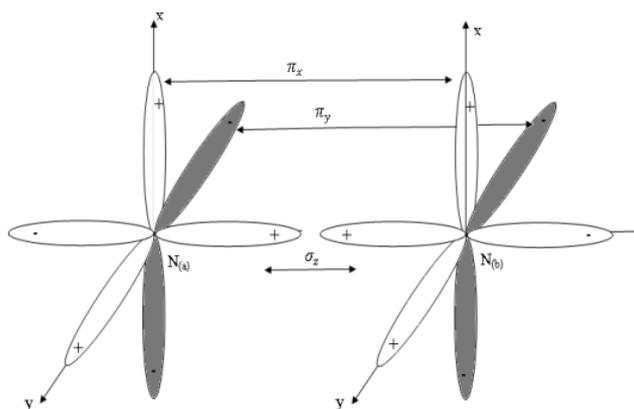
Exemple :

Molécule : O_2



Chaque atome d'oxygène présente deux électrons célibataires. La première liaison est la liaison σ créée par un recouvrement axial de deux O.A. $2p_y(A)-2p_y(B)$ et une liaison π créée par un recouvrement latéral de deux O.A. $2p_x(A)-2p_x(B)$.

Molécule : N_2



Trois paires de liaisons se créent, à savoir, un recouvrement axial $2p_z(A)-2p_z(B)$ et deux recouvrements latéraux $2p_x(A)-2p_x(B)$ et $2p_y(A)-2p_y(B)$, donnant naissance à une liaison σ et deux liaisons π et π^* .

III-2-O.M. liante, anti-liante et non-liante

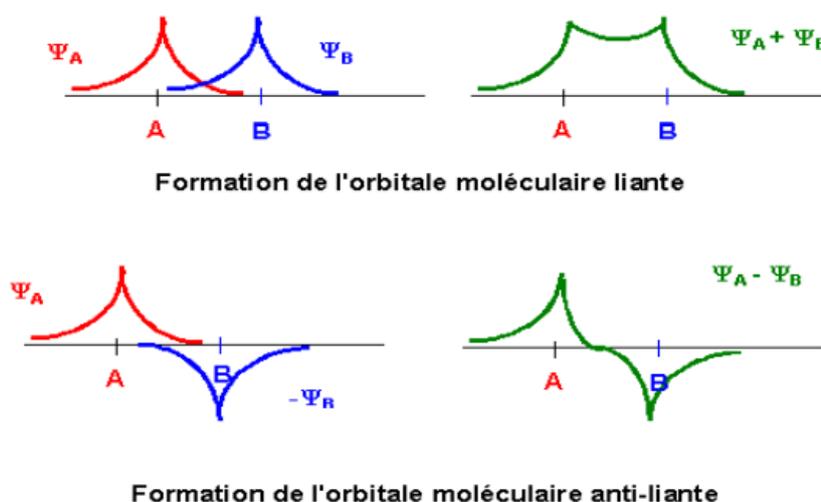


Figure V-2 : Formation d'orbitales moléculaire liante et anti-liante

La combinaison est liante quand : $\Psi_L = \Psi_A + \Psi_B$. La fonction associée est Ψ_L^2 .

La combinaison est anti-liante quand : $\Psi_{AL} = \Psi_A - \Psi_B$. la fonction associée est Ψ_{AL}^2 .

L'intégrale de recouvrement $S = \int \Psi_A \cdot \Psi_B dv$ rend compte des conditions énergétiques du recouvrement.

- $S > 0$: correspond à une combinaison liante du type : $\Psi_L = \Psi_A + \Psi_B$
- $S < 0$: correspond à une combinaison anti-liante du type : $\Psi_{AL} = \Psi_A - \Psi_B$
- $S = 0$: correspond à une combinaison non-liante du type : Ψ_{NL}

III-2-1-Ordre de liaison

Il est défini comme la demi-différence entre le nombre d'électrons dans les O.M. liantes et le nombre d'électrons dans les O.M. antiliantes.

$$\text{O.L.} = \frac{\sum e^-(\text{O.M.L.}) - \sum e^-(\text{O.M.A.L.})}{2}$$

-Plus l'ordre de liaison est élevé, plus la liaison est forte et la molécule plus stable.

-Si l'ordre de liaison est nul, la molécule ne peut pas exister, exemple : Be_2 , He_2 .

III-2-2-Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires

Pour établir la structure électronique des molécules à l'état fondamental, nous placerons les électrons dans les orbitales moléculaires selon les critères suivants :

- par ordre d'énergie croissante.
- à raison de deux électrons au maximum par orbitale (Pauli).

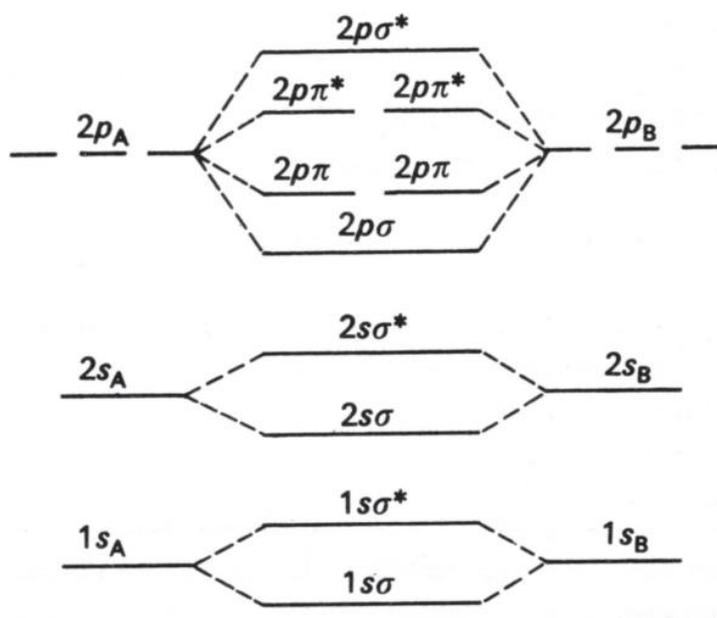


Figure V-3 : Niveau d'énergies des orbitales moléculaires.

Remarques

- Les électrons des sous-couches complètes ne participent pas à la formation de la liaison moléculaire.
- Dans certaines molécules légères, les niveaux $2p\sigma$ et $2p\pi$ s'inversent, à cause d'une répulsion $2p\sigma$ et $2s\sigma$.
- Une molécule qui ne comporte que des électrons appariés (en doublets) est dite **diamagnétique** (elle s'oriente dans le sens inverse du champ magnétique externe qu'on lui applique).
- S'il y a des électrons non appariés (électrons célibataires), la molécule est **paramagnétique** (elle s'oriente dans le sens du champ magnétique externe qu'on lui applique).

III-2-3-Exemples de diagrammes énergétiques

III-2-3-1-Molécule diatomique homonucléaire

Molécule H₂

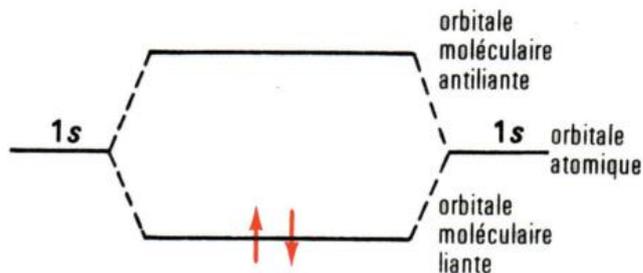


Figure V-4 : Diagramme énergétique de la molécule H₂

-Les deux électrons sont couplés, la molécule est diamagnétique.

-L'ordre de liaison = : $O.L.(H_2) = \frac{2-0}{2} = 1$ (liaison simple)

Molécule O₂

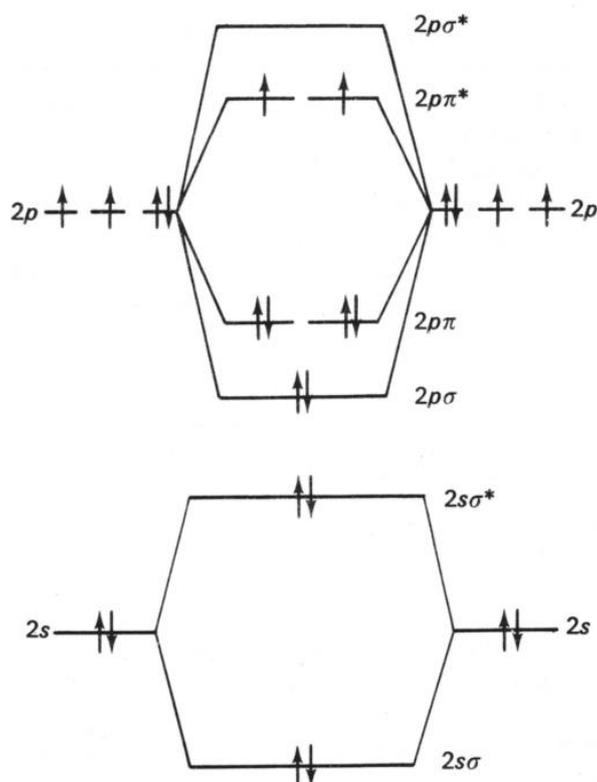


Figure V-5 : Diagramme énergétique de la molécule O₂

Chapitre V : Les liaisons chimiques intramoléculaires

-La molécule O₂ contient 2 électrons non-appariés, elle est paramagnétique.

- L'ordre de liaison = : $O.L.(O_2) = \frac{8-4}{2} = 2$ (liaison double)

-Nombre de liaison $\sigma = \frac{4-2}{2} = 1$ (1 liaison σ)

-Nombre de liaison $\pi = \frac{4-2}{2} = 1$ (1 liaison π)

Remarque :

Le modèle de Lewis laisse supposer que tous les électrons, dans la molécule O₂, sont appariés, il est donc insuffisant pour expliquer la présence de deux électrons célibataires.

Molécule N₂

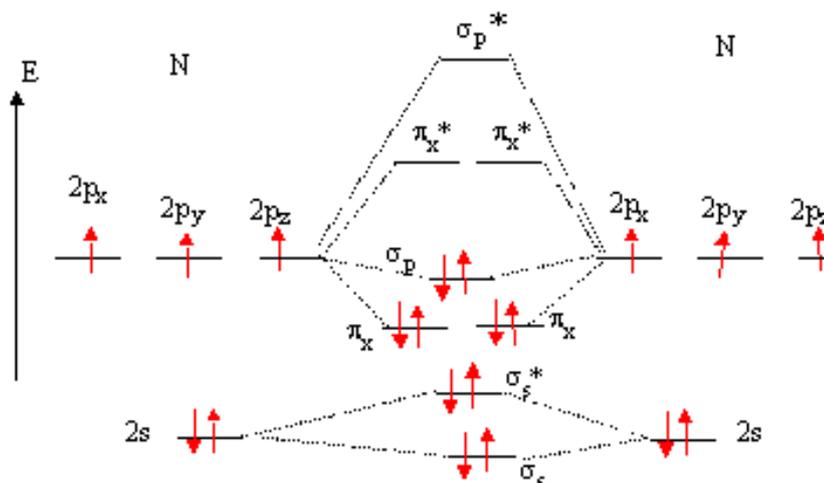


Figure V-6 : Diagramme énergétique de la molécule N₂

-La molécule N₂ contient 0 électrons non-appariés, elle est diamagnétique.

-L'ordre de liaison = : $O.L.(N_2) = \frac{8-2}{2} = 3$ (liaison triple)

-Nombre de liaison $\sigma = \frac{4-2}{2} = 1$ (1 liaison σ)

-Nombre de liaison $\pi = \frac{4-0}{2} = 2$ (2 liaisons π)

III-2-3-2-Molécule diatomique hétéronucléaire

Lorsque les atomes A et B sont différents, la répartition des charges électroniques n'est plus symétrique par rapport au plan médiateur de l'axe AB de la molécule.

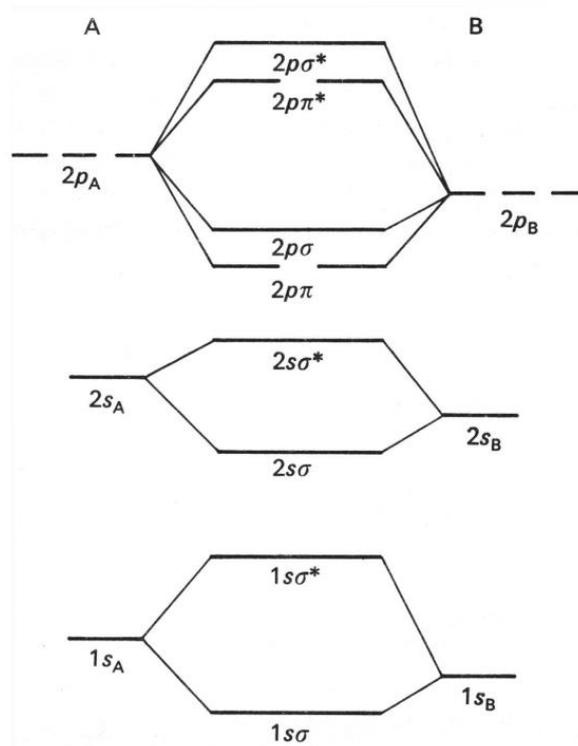
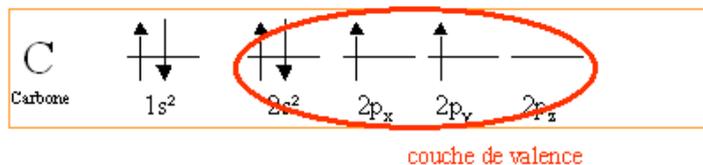


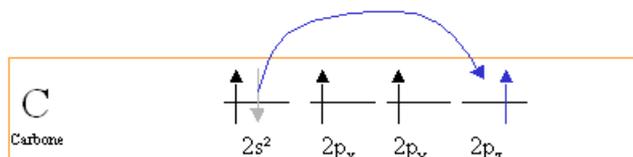
Figure V-7 : Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires d'une molécule AB, l'atome B étant plus électronégatif que A.

IV-Types de l'hybridation des orbitales atomiques

Nous nous intéressons à l'hybridation du carbone. Dans le cas du méthane (CH₄), il y a 4 atomes d'hydrogène liés à l'atome de carbone. Pourtant, il n'y a que deux électrons célibataires (sur la couche de valence) qui peuvent se lier à l'hydrogène.



Il y a donc un réarrangement des orbitales du carbone (carbone excité : C*) afin de pouvoir accueillir, de façon identique, les atomes d'hydrogène. Il y a recombinaison des orbitales vides et pleines de la couche de valence du carbone, cette recombinaison se nomme hybridation.



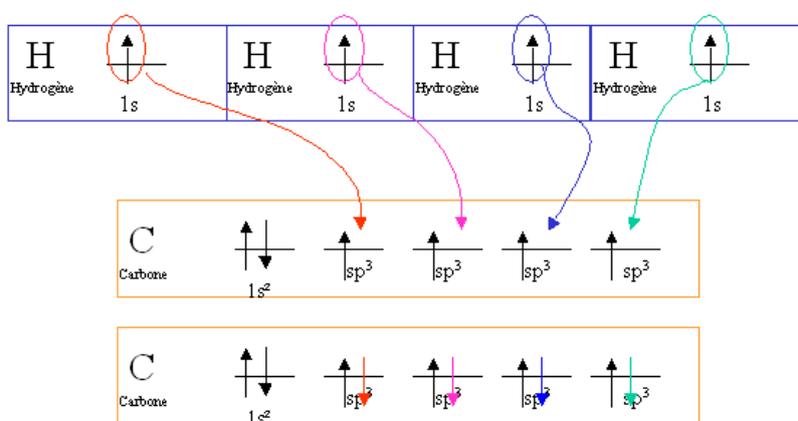
IV-1-Définition de l'hybridation des orbitales

L'hybridation des orbitales est le concept de mélange des orbitales atomiques en de nouveaux et différents types d'orbitales hybrides.

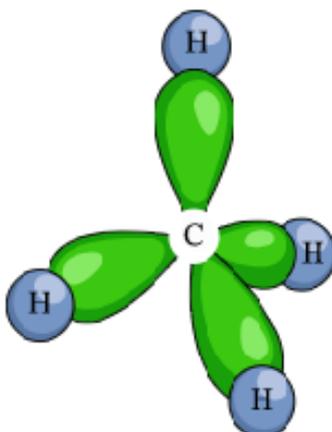
IV-1-1-Hybridation sp^3

Ainsi lorsque l'on doit additionner 3 orbitales P et 1 orbitale S, on obtient 4 orbitales sp^3 . Il s'agit d'orbitales de même niveau d'énergie et correspondant à l'addition mathématique précitée. Nous sommes donc arrivés à créer quatre liaisons C-H identiques.

CH_4 - création des liaisons carbone-hydrogène | hybridation

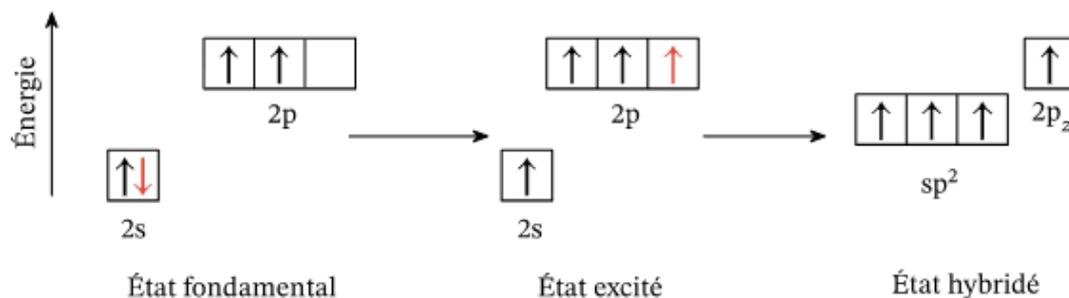


Il est ainsi créée une molécule de méthane qui possède quatre liaisons covalentes carbone-hydrogène équivalentes et quatre angles de liaison équivalents ($109,5^\circ$) H-C-H.

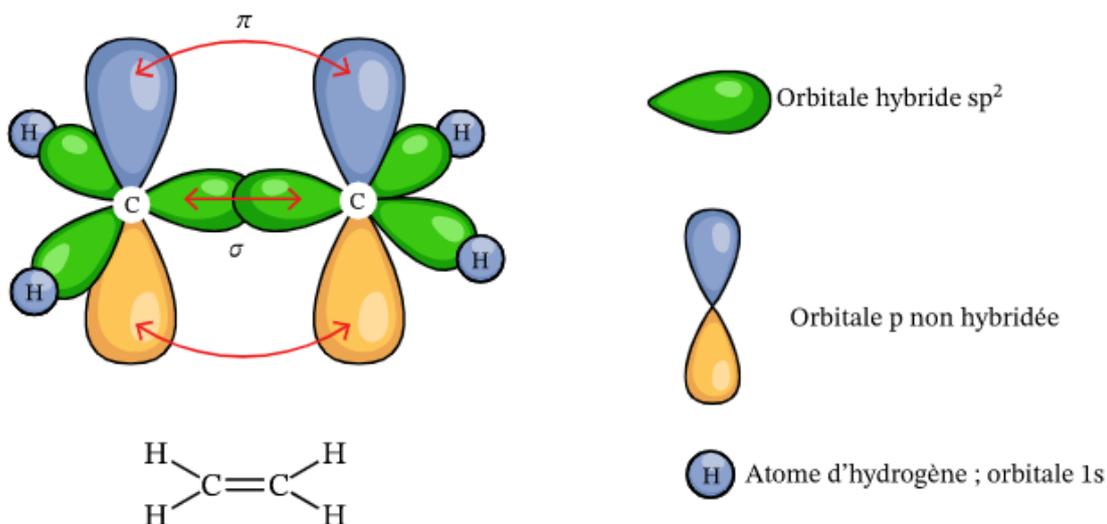


IV-1-2-Hybridation sp^2

Les électrons excités des sous-couches s et p des atomes de carbone de la liaison ne forment parfois que trois orbitales liantes hybrides équivalentes sp^2 et l'un des électrons de valence reste dans une orbitale atomique non hybridée $2p_z$.

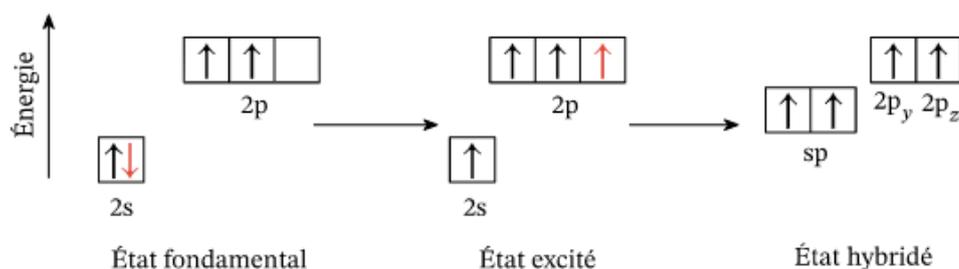


Il y a une seule liaison sigma entre les deux atomes de carbone dans l'éthène, et chaque atome de carbone forme deux autres liaisons sigma avec des atomes d'hydrogène adjacents. Les orbitales atomiques non hybridées $2p_z$ se recouvrent entre elles latéralement et forment une liaison pi (liaison π) qui a un seul plan nodal qui coïncide avec le plan moléculaire des atomes d'hydrogène et de carbone.



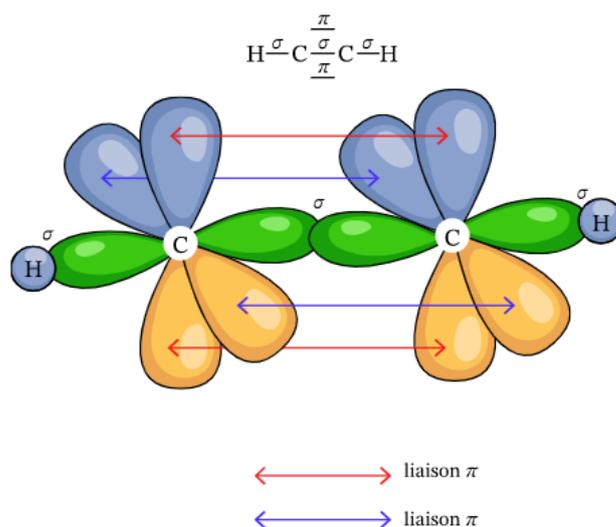
IV-1-3-Hybridation sp

Les électrons excités des sous-couches s et p des atomes de carbone de la liaison peuvent encore plus exceptionnellement former seulement deux orbitales liantes sp hybrides, tandis que les autres électrons de valence restent dans les orbitales atomiques non hybridées 2p_y et 2p_z.



L'éthyne (acétylène) contient une simple liaison sigma carbone-carbone qui est formée par le recouvrement de deux électrons d'orbitales hybrides sp. L'autre électron de l'orbital hybride sp de chaque atome de carbone est utilisé pour former une liaison covalente carbone-hydrogène. Les paires d'orbitales atomiques non hybridées 2p_y et 2p_z se chevauchent et elles font deux liaisons π séparées qui sont perpendiculaires l'une à l'autre et parallèles à la liaison simple sigma carbone-carbone. On dit qu'il y a une triple liaison entre les deux atomes de carbone adjacents, car les atomes de carbone sont effectivement liés avec une liaison sigma et deux autres liaisons pi.

Les angles de liaison H-C-C et C-C-H dans l'éthyne sont de 180° parce que les atomes de carbone à triple liaison sont tous deux dans un état d'hybridation sp.



V-Géométrie des molécules

La géométrie des composés autour de l'atome central dépend des doublets de liaisons (paires électroniques liantes) et des éventuelles paires libres (électrons seuls). L'atome central est celui qui est le plus électronégatif. La forme d'une molécule est la figure formée par ses atomes).

V-1-Modèle VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory)

Principe : les paires électroniques liantes et libres se repoussent mutuellement. Par conséquent, elles se localisent dans l'espace de manière à minimiser leur répulsion.

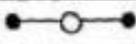
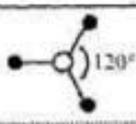
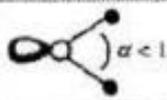
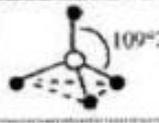
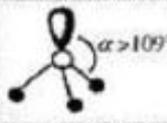
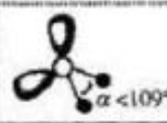
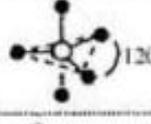
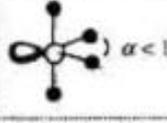
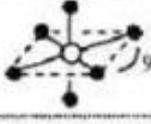
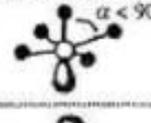
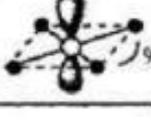
Ce modèle permet d'expliquer la géométrie des paires électroniques autour d'un atome central. A une même géométrie, plusieurs formes de molécules pourront correspondre.

Règle :

AX_mE_n ; où A est l'atome central de la molécule, X représente les paires liantes, E les paires libres et m et n représentent le nombre de paires de chaque type.

Chapitre V : Les liaisons chimiques intramoléculaires

Tableau V-1 : Géométries de différents types de molécules

Type de molécule	Nombre total de doublets	Nombre de liaisons	Figure de répulsion	Géométrie de la molécule	Forme de la molécule	Exemples
AX_2E_0	2	2	droite		linéaire	BeH_2, CO_2
AX_3E_0	3	3	triangle		triangulaire	$BF_3, AlCl_3, SO_3, NO_3^-$
AX_2E_1		2			en V	$SnCl_2, SO_2, NOCl, O_3$
AX_4E_0	4	4	tétraèdre		tétraédrique	$CH_4, NH_4^+, POCl_3, SO_4^{2-}$
AX_3E_1		3			pyramide trigonale	$NH_3, PH_3, SOBr_2, H_3O^+$
AX_2E_2		2			en V	NH_2^-, H_2O, ClO_2^-
AX_5E_0	5	5	bipyramide trigonale		bipyramide trigonale	PCl_5, SOF_4
AX_4E_1		4			tétraédrique irrégulière	$SF_4, TeCl_4, IOF_3$
AX_3E_2		3			en T	ClF_3, ICl_3
AX_2E_3		2			linéaire	XeF_2, ICl_2^-, I_3^-
AX_6E_0	6	6	octaèdre		octaèdre	$SF_6, Fe(CN)_6^{4-}$
AX_5E_1		5			pyramidale	TeF_5^-, XeF_4O, BrF_5
AX_4E_2		4			plan carré	XeF_4, ICl_2^-

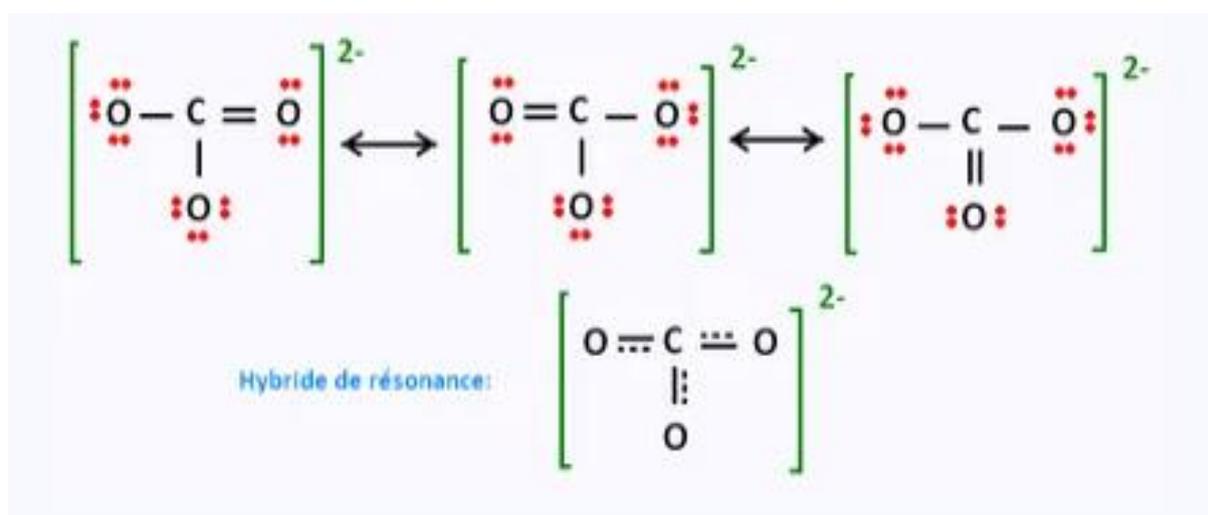
VI-Mésomérie et résonance

La mésomérie désigne une délocalisation d'électrons dans des molécules dites conjuguées. Une molécule conjuguée est une molécule dans laquelle il y a une succession de simples et de doubles liaisons alternées.

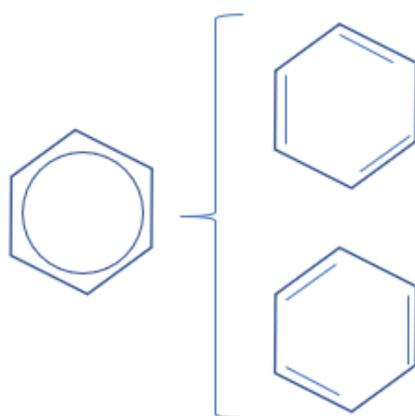
Les deux formes de la même molécule sont appelées mésomères ou formes de résonance. L'effet mésomère ne concerne que les électrons p, les doublets non partagés et les électrons célibataires, c'est à dire les radicaux. Les différentes formes mésomères sont reliées graphiquement entre elles par une flèche à double sens (\leftrightarrow).

Exemples :

Pour l'ion CO_3^{2-} , on a :



Pour le benzène C_6H_6 , on a :



formes limites de la liaison délocalisée
du benzène

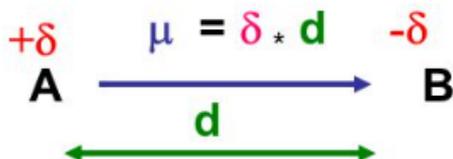
VII-Le moment dipolaire

B est plus électronégatif que A, la densité électronique est plus élevée dans la région de B que de A.

Le moment dipolaire est le vecteur :

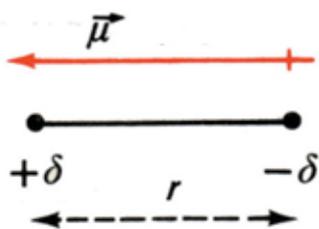
$$\mu = \delta \cdot d$$

ou δ : est la charge partielle et d : la distance



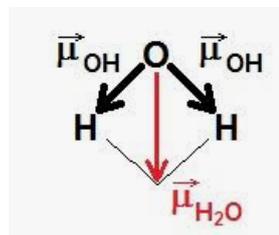
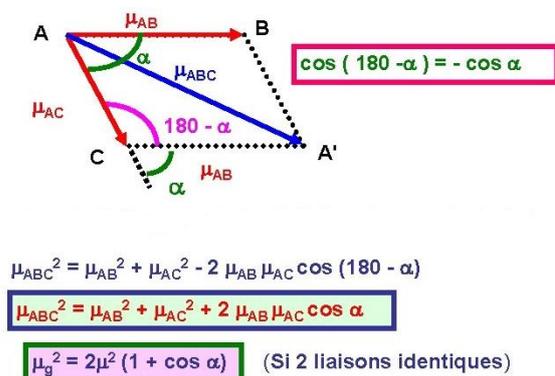
Il est dirigé du centre des charges négatives vers le centre des charges positives. Son unité est : le Debye.

$$1 \text{ D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$



Chapitre V : Les liaisons chimiques intramoléculaires

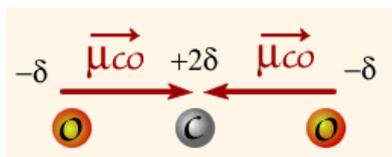
Pour les molécules non linéaires. **Exemple** : H₂O, nous avons :



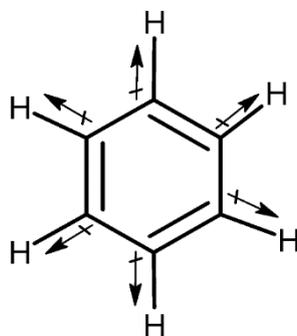
Le moment dipolaire est nul :

- Dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire. **Exemple** : O₂, Cl₂, H₂...

- Dans le cas d'une molécule linéaire symétrique. **Exemple** : CO₂.



- Dans le cas d'une molécule symétrique. **Exemple** : C₆H₆



Remarque

Les molécules, ayant un moment dipolaire nul, sont dites : apolaires.

VII-1-Pourcentage ionique

$$\mu = \delta \cdot d$$

- Si $\delta = 0$: la liaison est purement covalente.

- Si $\delta = e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$: la liaison est purement ionique.

Chapitre V : Les liaisons chimiques intramoléculaires

-Si $0 < \delta < e$: la liaison est partiellement ionique. On peut mesurer le pourcentage du caractère ionique (taux d'ionicité).

$$\text{Taux d'ionicité (\%)} = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i} \times 100$$

Où $\mu_{\text{réel}}$: est le moment dipolaire de la liaison formée

μ_i : est le moment dipolaire de la liaison supposée totalement ionique

VIII-Liaison ionique

Alors que la liaison covalente est une liaison dirigée (due à la localisation du/des doublets de liaison), la liaison ionique est une liaison d'interaction électrostatique non directionnelle (chaque ion est soumis au champ de ses voisins) qui résulte de l'attraction électrostatique entre ions de signes contraires.

Elle se forme, typiquement, entre un non-métal et un métal. Le métal donne un ou plusieurs électrons pour former un ion chargé positivement (cation).

Les composés ioniques peuvent être classés par indice de coordination et leurs structures vont être apparentées à des composés chimiques types.

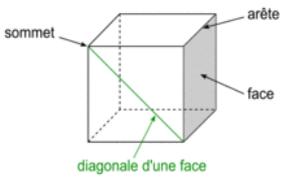
La description des structures ioniques sera faite en les considérant :

- Soit comme une imbrication des réseaux anioniques et cationiques, appelés sous réseaux.
- Soit comme un réseau anionique dans lequel les cations occupent les sites car en général : $r_{\text{anion}} > r_{\text{cation}}$

L'étude de la structure microscopique de molécules, telles que : NaCl, CsCl...etc., met en évidence que les différents ions constituant ce solide sont agencés de manière régulière dans l'espace. La plus petite unité de cet agencement régulier est appelée « maille ». Cette maille se répète dans l'espace, formant un réseau cristallin. L'étude des caractéristiques de la maille de chaque cristal permet de définir certaines caractéristiques de ce cristal.

VIII-1-Réseau cristallin cubique

Les cristaux les plus simples sont les réseaux cristallins cubiques, dont la maille peut être décrite à partir de la géométrie du cube.

	<p>Un cube est un solide dont toutes les faces sont carrées. Un cube comporte 6 faces, 12 arêtes et 8 sommets. Les faces opposées sont parallèles. Les faces adjacentes sont perpendiculaires. Les arêtes ont une même longueur notée a. Deux arêtes ayant une extrémité commune sont orthogonales. Les diagonales du cube sont concourantes en un point unique, appelé centre du cube. La diagonale d'une face vaut $a\sqrt{2}$. La grande diagonale du cube (qui passe par le centre du cube) vaut $a\sqrt{3}$. La surface de chaque face est égale à a^2. Le volume du cube est égal à a^3.</p>
---	--

On distingue différents réseaux cubiques selon la position des entités dans la maille, en particulier :

- Le réseau cubique simple ;
- Le réseau cubique à faces centrées.

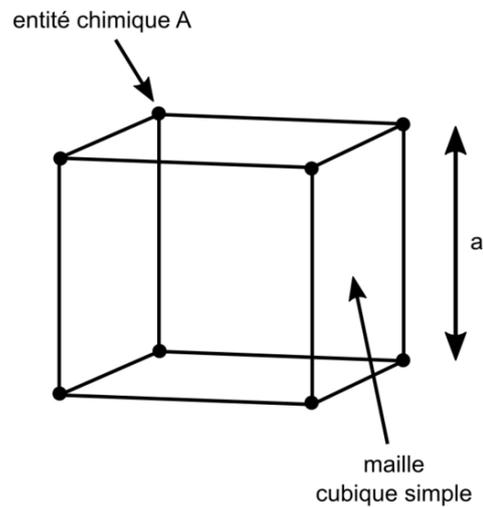


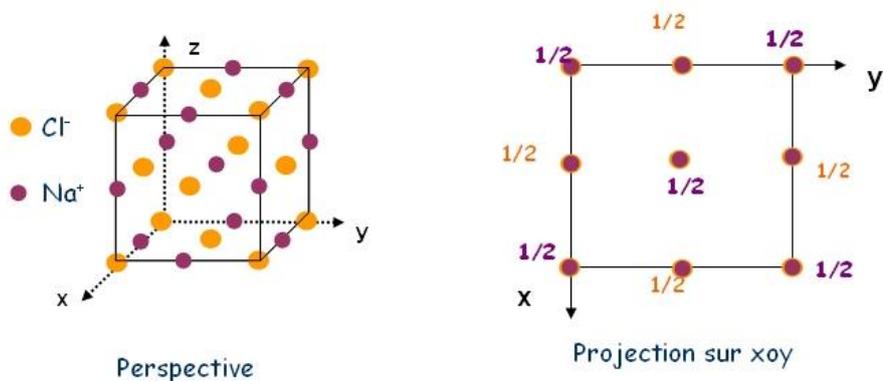
Figure V-8 : Représentation de la maille

VIII-1-1-Edifice NaCl

Description :

Les ions Cl^- sont aux sommets du cube et au centre des faces (forment un CFC ou cubique face centrée). Les ions Na^+ occupent tous les sites. Autrement dit, deux sous-réseaux CFC décalés de $a/2$ selon l'arête.

Représentation :



Chapitre V : Les liaisons chimiques intramoléculaires

Coordonnées réduites :

Cl^- : $(0,0,0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Na^+ : $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Nombre de motifs par maille :

Cl^- : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ et Na^+ : $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ soit 4 motifs NaCl/maille

Exemple de structure de type NaCl :

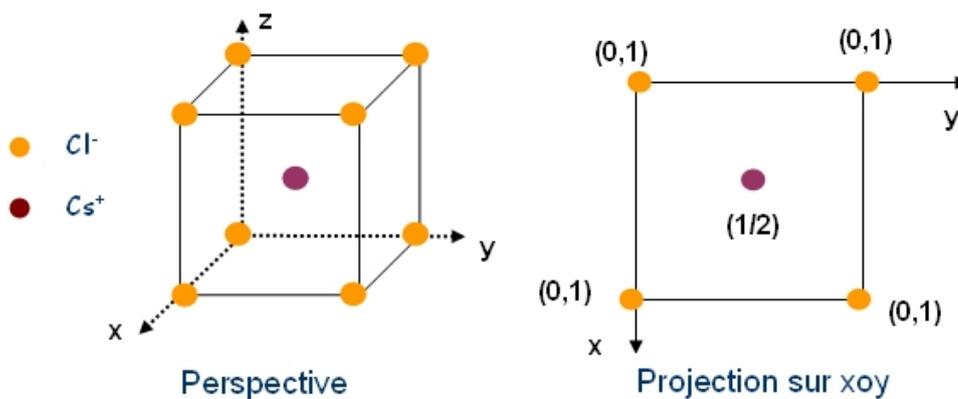
LiF, NaF, NaBr, NaI, KCl.

VIII-1-2-Edifice CsCl

Description :

Les ions Cl^- forment un réseau cubique simple (CS) et les ions Cs^+ occupent les sites. Autrement dit deux sous-réseaux cubiques simples décalés de $a \frac{\sqrt{3}}{2}$

Représentation :



Coordonnées réduites :

Cl^- $(0,0,0)$; Cs^+ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Nombre de motifs par maille :

Cl^- : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ et Cs^+ : $1 \times 1 = 1$ soit un motif CsCl/maille

Exemple de structure de type CsCl :

CsBr, CsI, TlCl, TlBr.

IX-Autre types de liaisons

IX-1-Liaisons métallique

C'est une liaison forte (comme la liaison covalente et ionique). Elle représente l'attraction électrostatique forte qui existe entre les cations métalliques de charge positive et les électrons délocalisés.

Les métaux sont composés de cations relativement immobiles et d'électrons délocalisés très mobiles. Les cations immobiles forment un réseau tridimensionnel géant, et ce réseau est maintenu en place grâce à des forces d'attraction entre le réseau et les électrons délocalisés. Les liaisons métalliques sont généralement décrites comme des interactions non directionnelles car les électrons délocalisés agissent collectivement comme une colle qui influe sur tous les cations métalliques de manière égale. Les métaux sont presque toujours décrits comme étant denses car le réseau est constitué de cations maintenus les uns aux autres très étroitement.

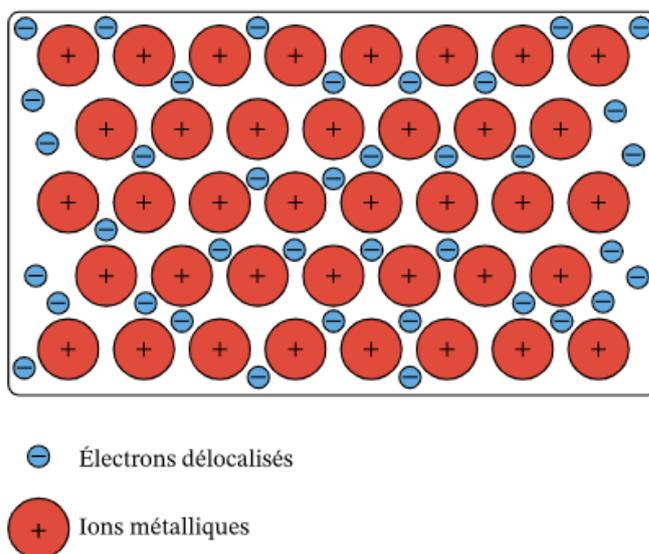


Figure V-9 : Représentation de la liaison métallique

IX-2-Liaisons faibles

IX-2-1-La liaison hydrogène

C'est une liaison chimique non-covalente, représentée par des interactions dipôle-dipôle qui peuvent s'établir entre un atome d'hydrogène lié par covalence à un atome très électronégatif porteur d'un doublet non liant.

Les liaisons hydrogène ne sont généralement formées que par des molécules contenant au moins un atome de fluor, d'oxygène ou d'azote.

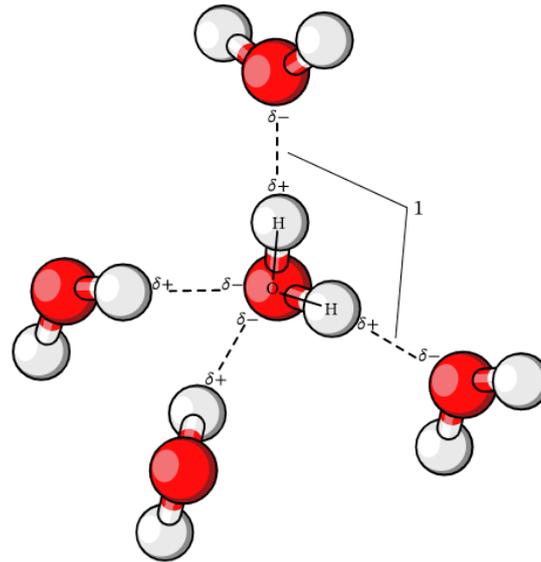


Figure V-10 : Représentation de la liaison hydrogène

IX-2-2-Liaison de Van der Waals

C'est une interaction électrique de faible intensité entre atomes, molécules ou entre une molécule et un cristal.

Les forces de van der Waals ont plusieurs origines. On dénombre trois effets :

- Les forces de Keesom ou effets d'orientation.
- Les forces de Debye ou effets d'induction.
- Les forces de London ou effets de dispersion.

Chapitre VI :
Les liaisons
chimiques
intermoléculaires

Quand les molécules se rencontrent, elles constituent les différents états de la matière. Avant, les molécules étaient considérées isolément. En fait, nous n'observons jamais une molécule, ni un nombre limité de molécules mais toujours une quantité indénombrable. Il est intéressant de connaître le comportement moyen de ces molécules plutôt que le connaître le comportement individuel de chaque molécule.

I-Thermodynamique

I-1-Définition

Science de la physique traitant des relations entre les phénomènes thermiques et mécaniques. Elle s'intéresse aux échanges de chaleur et aux transformations de l'énergie.

Le but initial, dans le passé, était de transformer la chaleur en travail, pour des fins industrielles. D'ailleurs le nom « thermodynamique » vient du grec signifiant chaleur et force.

L'évolution d'un système est alors étudiée en fonction des échanges d'énergie (travail et chaleur) avec le milieu extérieur.

I-2-Système

C'est l'ensemble d'objets ou des substances qui appartiennent à un domaine de l'espace. Le reste est le milieu extérieur : l'ensemble est l'univers (système + milieu extérieur).

Il existe trois types de systèmes

- Le système isolé** : c'est un système où il n'y a ni échange de chaleur ni échange de matière.
- Le système fermé** : dans ce système il y a échange de chaleur mais pas échange de matière.
- Le système ouvert** : c'est un système dans lequel il y a échange de chaleur et de matière.

	Matière	Chaleur	Exemples
Système ouvert	+	+	Un être vivant, une cellule
Système fermé	-	+	Un radiateur
Système isolé	-	-	Une bouteille isotherme, un calorimètre, l'univers

I-2-1-Etat d'un système

L'état du système est défini ou décrit par des variables macroscopiques (m, P, T, V,...etc.) dites aussi **variables d'état**.

On dit qu'un système est à l'état d'équilibre thermodynamiquement si ses variables d'état ont des valeurs bien définies et constantes.

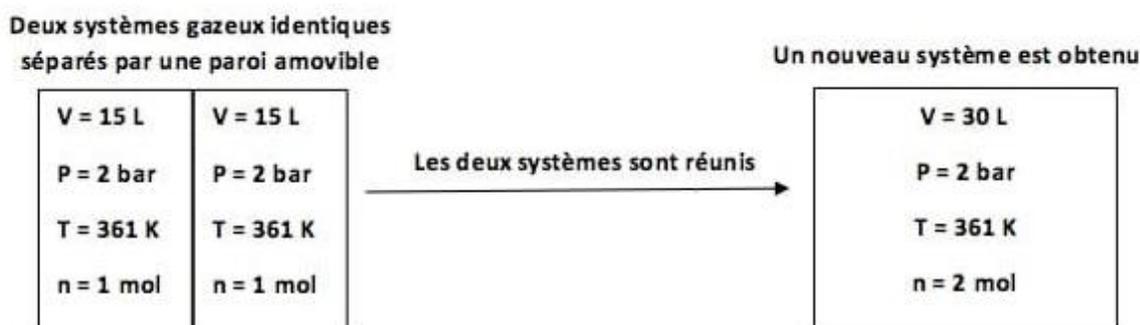
I-3-Grandeurs (variables) intensives et extensives

L'état d'un système peut être décrit grâce à deux types de grandeurs : les grandeurs intensives et les grandeurs extensives.

Grandeur intensive : Elles sont indépendantes de la quantité de matière du système et sont définies localement (*i.e.* en chaque point du système).

Grandeur extensive : Elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Elles sont additives lors de la réunion de deux systèmes de même nature et sont définies pour l'ensemble du système.

Pour mieux distinguer entre les deux grandeurs, on considère deux systèmes identiques et on les réunit pour obtenir un nouveau système :



Dans le nouveau système, certaines grandeurs ont doublé (le volume et le nombre de moles) : il s'agit de grandeurs extensives.

D'autres grandeurs (la température et la pression) n'ont pas changé : il s'agit de grandeurs intensives.

Donc : les grandeurs qui ont doublé sont des grandeurs extensives et celles qui n'ont pas changé sont des grandeurs intensives.

Remarque :

Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive. Ainsi, nous pouvons citer l'exemple de la masse volumique (ρ) :

$$\rho = \frac{m}{v}$$

La masse et le volume sont deux grandeurs extensives et la masse volumique (rapport de deux grandeurs extensives) est une grandeur intensive.

I-4-Equation des gaz parfaits

Les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes, mais liées entre elles par des équations dites équations d'état du type :

$$PV = nRT$$

Cette équation s'appelle la loi de gaz parfait.

Gaz parfait : Un gaz est parfait lorsque ses molécules n'interagissent pas entre elles, en dehors des chocs survenant lorsqu'elles se rencontrent.

Où :

P : pression du gaz

V : volume du gaz

n : nombre de moles du gaz

R : constante des gaz parfaits

T : température du gaz (Kelvin) $T (K) = T (C^\circ) + 273$

La constante des gaz parfaits R peut s'exprimer en plusieurs unités.

$$R = \frac{PV}{nT}$$

n = 1 mole

V = 22,4 L

T = 273 K

P = 1 atm = 1,013 x 10⁵ Pa = 760 mmHg

Donc : R = 0,082 L atm mol⁻¹k⁻¹

R = 8,31 J k⁻¹mol⁻¹ (1 Joule = 1 Pa x cm³)

R = 2 cal k⁻¹mol⁻¹ (1cal = 4.18 J)

I-5-Fonction d'état

Au cours d'une transformation faisant passer le système d'un état initial à un état final, un certain nombre de fonctions varient lors de la transformation.

Si certaines de ces fonctions subissent une variation qui est toujours la même quelle que soit le chemin suivi pour passer de l'état initial à l'état final, alors ces fonctions sont dites fonction d'état.

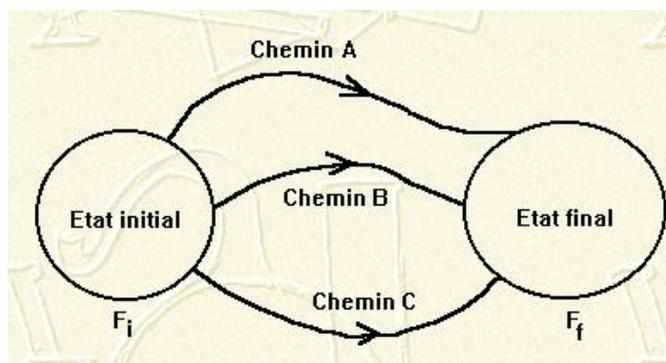
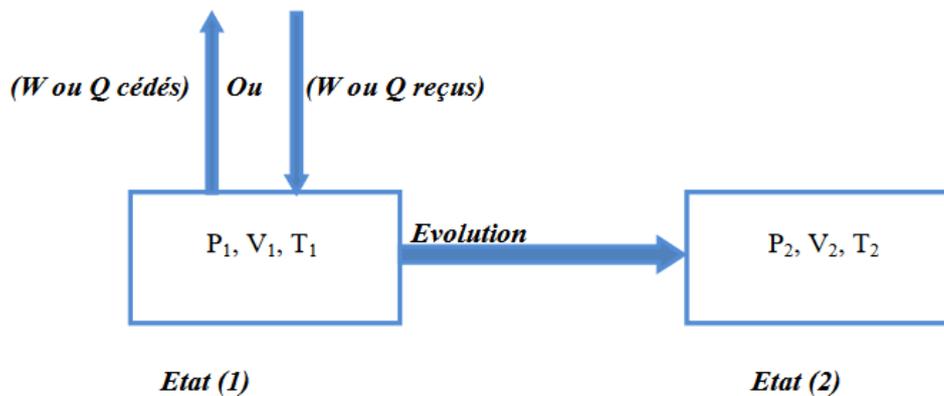


Figure VI-1 : Représentation de la fonction d'état

$\Delta F = F_f - F_i$, quel que soit le chemin suivi, chemin A ou B ou C.

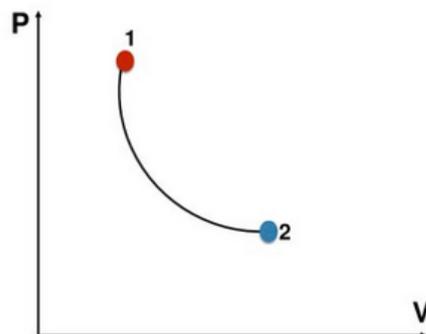
I-6-Transformation ou évolution d'un système

Sous l'effet d'échanges ou transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont modifiées. On dit que le système se transforme ou change d'état en passant d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2).

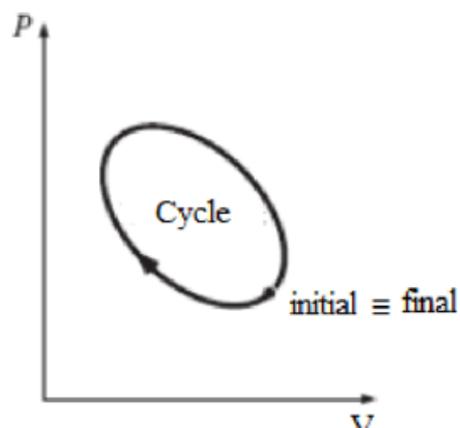


Différents types de transformations peuvent être répertoriées :

Transformation ouverte : L'état initial est différent de l'état final.



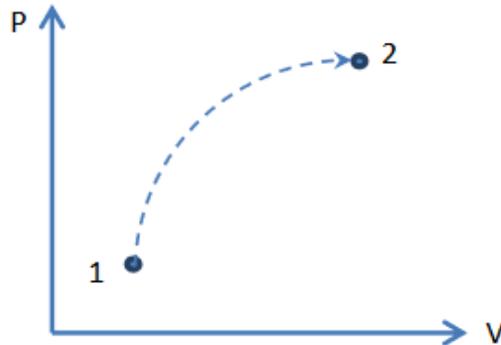
Transformation cyclique (fermée) : L'état initial coïncide avec l'état final.



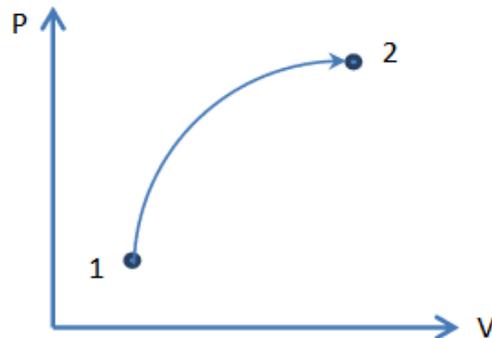
Chapitre VI : Les liaisons chimiques intermoléculaires

Deux types de cheminements sont alors suivies dans ces transformations :

Transformation réversible : transformation lente (succession d'états intermédiaires peu différents de l'état d'équilibre) quasi-statique.



Transformation irréversible : Transformation rapide et brutale (hors état d'équilibre) spontanée que dans un seul sens.

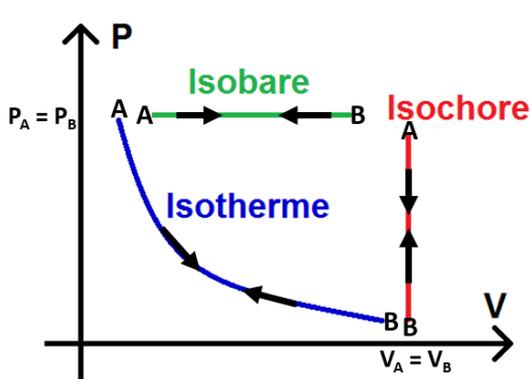


Le système subit une transformation quand il y a changement d'une ou de plusieurs variables d'état :

- Transformation isotherme: $T=\text{constante}$ PV changent
- Transformation isobare: $P=\text{constante}$ TV changent
- Transformation isochore: $V=\text{constante}$ TP changent
- Transformation adiabatique: Chaleur(Q) = 0

I-6-1-Représentation graphique des transformations

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes permettant ainsi de suivre l'évolution du système. On utilise le plus souvent le diagramme de **Clapeyron** (P,V).



- A → B : Détente isobare
- B → A : Compression isobare
- A → B : Refroidissement isochore
- B → A : Réchauffement isochore
- A → B : Détente isotherme
- B → A : Compression isotherme

Diagramme de Clapeyron

Figure VI-2 : Représentation graphique des transformations

I-7-Travail (W)

Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique) :

- C'est une énergie exprimé en [J] ou en [cal].
- Ce n'est pas une fonction d'état.

Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume d'un système déformable, par exemple le cas du déplacement d'un piston.

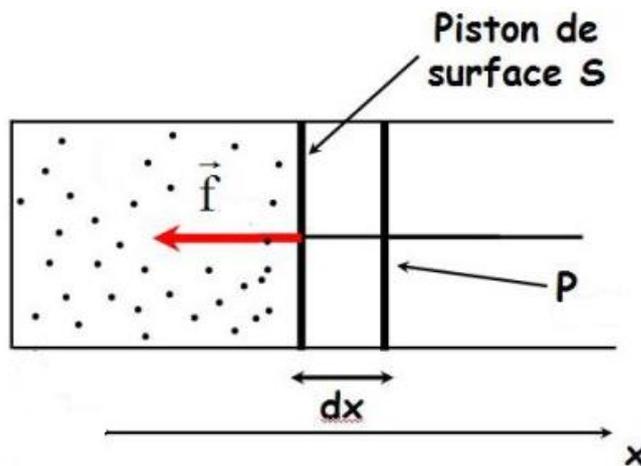


Figure VI-3 : Représentation du travail résultant d'une force de pression

On définit la pression exercée par une force (F) sur la surface (S) du piston par :

$$P = \frac{F}{S}$$

Le travail exercé sur le piston est la force (F) par un déplacement (dx) :

$$dW = F \cdot dx = p \cdot S \cdot dx = p \cdot S \cdot \frac{dV}{S} = p \cdot dV$$

$$dW = p \cdot dV \quad (\text{en J})$$

Le travail élémentaire est défini par la relation :

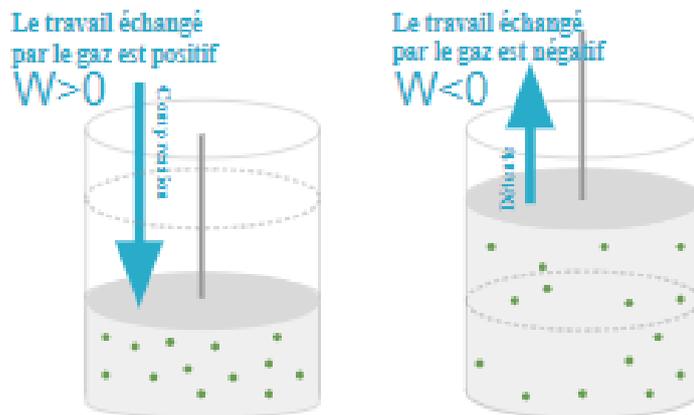
$$dW = -P \cdot dV$$

Remarque :

Le signe (-) est imposé par convention du fait que s'il y a :

-Détente ($dV > 0$) : le système fournit du travail à l'extérieur ($W < 0$). Comme $P > 0$, le signe (-) est mis par convention.

-Compression ($dV < 0$) : le système reçoit du travail de l'extérieur ($W > 0$). Comme $P > 0$, le signe (-) est mis par convention.



I-8-Chaleur (Q)

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie.

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en [cal].
- Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- La chaleur n'est pas une fonction d'état.

I-8-1-Chaleur sensible

Appelée capacité thermique (calorifique). Elle exprime la quantité de chaleur à fournir à un système pour élever sa température de 1 °C. son unité : $J \cdot C^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Elle est liée à une variation de température (ΔT) du système à la suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement de ce dernier. Elle est proportionnelle à la quantité de la matière (masse ou nombre de moles) et à la différence de température (ΔT).

Elle peut être soit massique :

$$Q = \int dQ = \int mC dT = mC\Delta T$$

Chapitre VI : Les liaisons chimiques intermoléculaires

Soit molaire :

$$Q = nC\Delta T$$

Où :

m : la masse de la matière du système

n : le nombre de moles du système

A volume constant : C_v , et à pression constante : C_p .

Dans le cas où la capacité thermique est dépendante de la température, $C = f(T)$:

$$Q = m \int C dT$$

I-8-2-Chaleur latente

La quantité de chaleur latente est la chaleur nécessaire pour qu'une quantité de matière puisse changer son état physique à une température constante.

$$Q = m \cdot L \quad \text{ou} \quad Q = n \cdot L$$

Pour chaque type de matière, il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques (L_s , L_v et L_f). Où L_s , L_v ou L_f : est la chaleur massique ou molaire associée respectivement à une sublimation, vaporisation ou fusion.

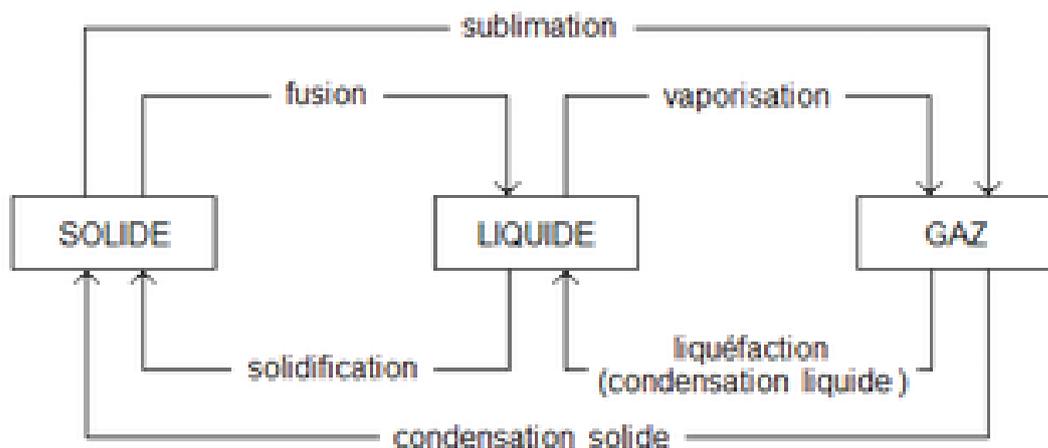


Figure VI-3 : Changement d'états physiques

I-9-Energie interne (U)

L'énergie interne d'un système est son contenu en énergie pour ce système.

- C'est une énergie exprimée en Joule [J] ou en [cal].
- Elle a une valeur bien définie.
- C'est une fonction d'état.

L'énergie interne d'un système peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

II-Enoncé du premier principe

Au cours d'une transformation quelconque d'un système non isolé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) ou transfert mécanique (travail) ou les deux à la fois.

Autrement dit, l'énergie interne d'un système ne peut être créée ou détruite spontanément. C'est le principe de la **conservation d'énergie**.

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = U_f - U_i$$

U : l'énergie interne elle dépend de la température T (loi de Joule).

$$\text{Si } T = C^{\text{ste}} \Rightarrow U = C^{\text{ste}} \Rightarrow \Delta U = 0$$

Pour un système isolé : $\Delta U = 0$ donc : $U_f = U_i$

Si $\Delta U > 0$: le système reçoit ou gagne de l'énergie.

Si $\Delta U < 0$: le système libère ou donne de l'énergie.

II-1-Variation de l'énergie interne en fonction du type de transformation :

II-1-1 Transformation isobare (P = cte)

Travail (W)

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = -P \int_{V_i}^{V_f} dV = -P(V_f - V_i)$$

Chaleur (Q)

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = Q_P - P(V_f - V_i)$$

$$U_f - U_i = Q_P - P(V_f - V_i)$$

Chapitre VI : Les liaisons chimiques intermoléculaires

$$U_f - U_i = Q_p - PV_f + PV_i$$

$$U_f - U_i + PV_f - PV_i = Q_p$$

H : $U + PV \Rightarrow$ Enthalpie (fonction d'état, sa variation correspond à la chaleur absorbée ou dégagée, $\Delta H > 0$: endothermique, $\Delta H < 0$: exothermique).

$$\underbrace{(U_f + PV_f)}_{H_f} - \underbrace{(U_i + PV_i)}_{H_i} = Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Donc : $Q_p = \Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T$

*À pression constante, la variation d'enthalpie représente la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

II-1-2-Transformation isochore ($V = 0$)

Travail (W)

Si $V = \text{cste} \Rightarrow W = - \int P dV = 0$ car $V_f = V_i$

Chaleur (Q)

$$\Delta U = Q + \underbrace{W}_0 \Rightarrow \Delta U = Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

*À volume constant, la variation d'énergie interne représente la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

II-1-3-Transformation isotherme ($T = \text{cte}$)

Travail (W)

$$W = - \int P dV$$

D'après la loi des gaz parfait :

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = - \int \frac{nRT}{V} dV$$

$$W = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \Rightarrow W = -nRT \ln V \Big|_{V_i}^{V_f} = -nRT (\ln V_f - \ln V_i)$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Puisque: $V_i = \frac{nRT}{P_i}$ et $V_f = \frac{nRT}{P_f}$

Chapitre VI : Les liaisons chimiques intermoléculaires

On trouve : $W = -nRT \ln \frac{P_i}{P_f}$

Chaleur (Q)

Si $T = \text{cste} \Rightarrow U = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = U_f - U_i = 0$

Donc : $\Delta U = Q + W = 0$

$$Q_T = -W$$

$$Q_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{ou} \quad Q_T = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

* À température constante, le travail représente la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

Relation de Mayer

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$Q_P = Q_V + \Delta(PV)$$

$$nC_p \Delta T = nC_v \Delta T + \Delta(nRT)$$

$$nC_p \Delta T = nC_v \Delta T + nR \Delta T$$

On trouve :

$$C_p - C_v = R$$

Relation entre Q_P et Q_V

$$Q_P = Q_V + \Delta(PV)$$

$$Q_P = Q_V + \Delta n RT$$

Δn : La variation des coefficients stœchiométriques des gaz.

nbre coeff. stœchiométriques produits – nbre coeff. stœchiométriques réactifs

Exemple:



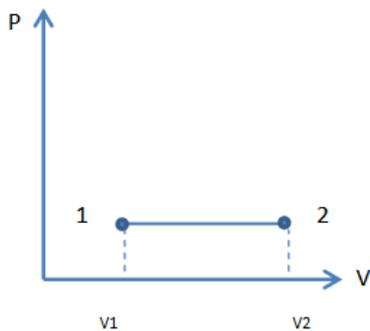
$$Q_P = Q_V + \Delta n RT$$

$$\Delta n = 0 - 3 = -3$$

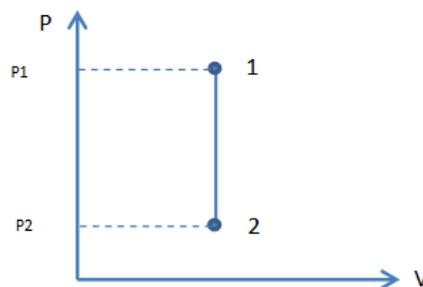
$$Q_P = Q_V - 3RT$$

Récapitulatif des transformations

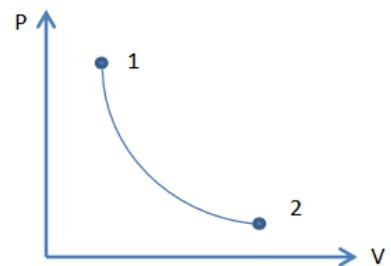
	Loi	Travail	Chaleur	ΔU
Isobare	$P = \text{cste}$	$W = -P\Delta V$ $= -nR\Delta T$	$Q_p = nC_p \Delta T$	$nC_p \Delta T - nR\Delta T$ $= Q_v$
Isochore	$V = \text{cste}$	$W = 0$	$Q_v = nC_v \Delta T$	Q_v
Isotherme	$T = \text{cste}$	$W = nRT \cdot \ln(v_1/v_2)$	$Q = -W$	0



Transformation isobare



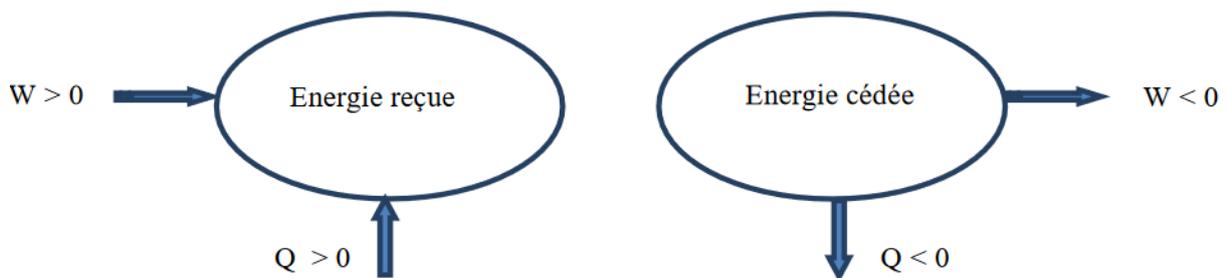
Transformation isochore



Transformation isotherme

Convention du signe d'énergie

- Les énergies (W, Q) reçues par le système sont > 0 (positives) et affectées de signe (+).
- Les énergies (W, Q) cédées par le système sont < 0 (négatives) et affectées de signe (-).



Chapitre VI : Les liaisons chimiques intermoléculaires

Application

On considère un gaz parfait qui subit des transformations successives représentées dans un diagramme de Clapeyron, à partir de l'état initial A qui est caractérisée par la pression : $P_A = 3$ atm, $V_A = 16$ L, $T_A = 300$ K.

A \longrightarrow B (compression isobare $V_B = 8$ L).

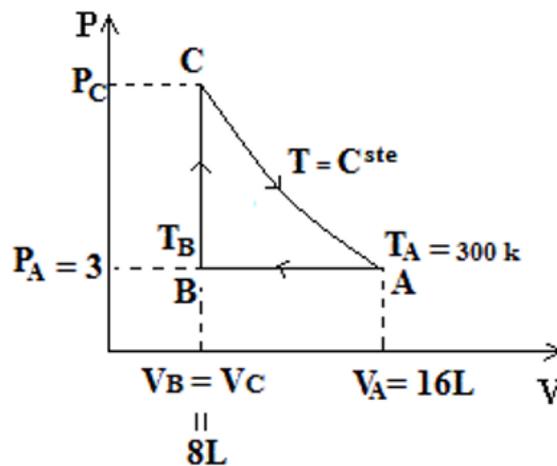
B \longrightarrow C (réchauffement isochore).

C \longrightarrow A (détente isotherme).

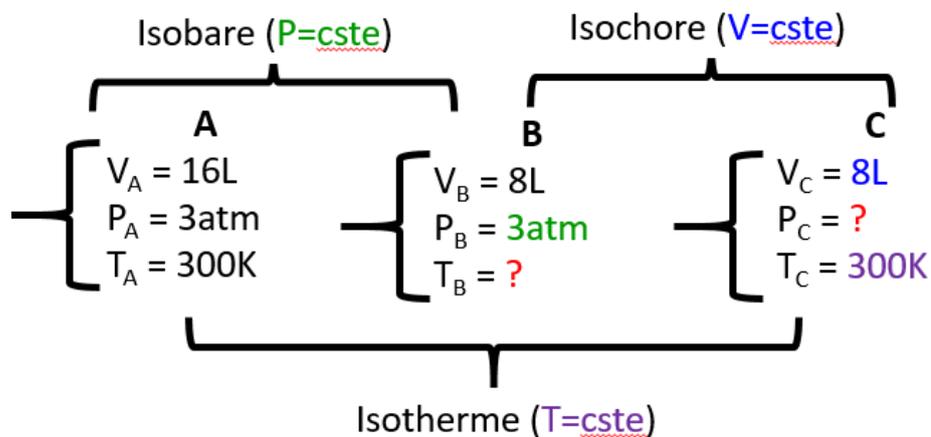
Questions :

Calculez pour chaque transformation : Q, W, ΔU .

$C_p = 11,66$ J K^{-1} mol $^{-1}$



Solution :



Chapitre VI : Les liaisons chimiques intermoléculaires

Calcul de n:

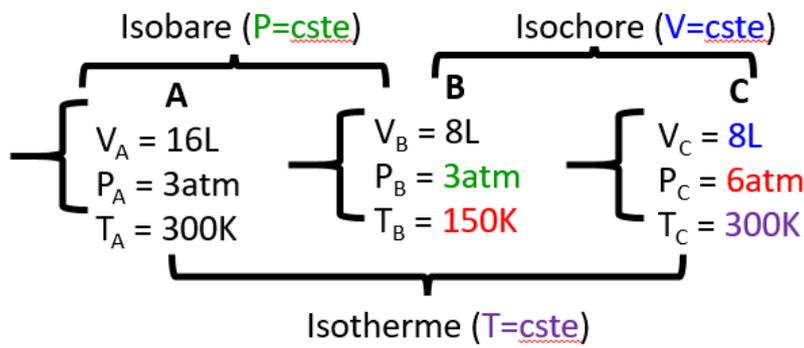
$$P_A V_A = nRT_A \Rightarrow n = \frac{P_A V_A}{RT_A} = \frac{3 \times 16}{0,082 \times 300} = 1,95 \text{ mole}$$

Calcul de T_B :

$$P_B V_B = nRT_B \Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{0,082 \times 1,95} = 150 \text{ K}$$

Calcul de P_C :

$$P_C V_C = nRT_C \Rightarrow P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{1,95 \times 0,082 \times 300}{8} = 6 \text{ atm}$$



A → B Isobare ($P = \text{cste}$)

$$\begin{aligned} W_{AB} &= -P\Delta V_{AB} \\ &= -P(V_B - V_A) \\ &= -3 \times 1,013 \times 10^5 \times (8 - 16) \times 10^{-3} \\ &= 2431 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{AB} &= nC_p \Delta T \\ &= nC_p (T_B - T_A) \\ &= 1,95 \times 11,66 \times (150 - 300) \\ &= -3410 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta U_{AB} = -979 \text{ J}$$

B → C Isochore ($V = \text{cste}$)

$$\begin{aligned} W_{BC} &= -P\Delta V_{BC} \quad (\Delta V = 0) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{BC} &= \Delta U_{BC} = nC_v \Delta T \\ &= n(C_p - R)(T_C - T_B) \\ &= 1,95 \times (11,66 - 8,31) \times (300 - 150) \\ &= 979 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta U_{BC} = 979 \text{ J}$$

C → A Isotherme ($T = \text{cste}$)

$$\begin{aligned} T = \text{cste} &\Rightarrow (\Delta U = 0) \\ W_{CA} &= -Q_{CA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_{CA} &= -P \int_C^A dV \\ &= nRT \ln \frac{V_C}{V_A} \\ &= 1,95 \times 8,31 \times 300 \times \ln \frac{8}{16} \\ &= -3369 \text{ J} \end{aligned}$$

$$Q_{CA} = 3369 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = 0$$

Vérification du premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}}$$

Pour un cycle : $\Delta U = 0$

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = -979 + 979 + 0 = 0$$

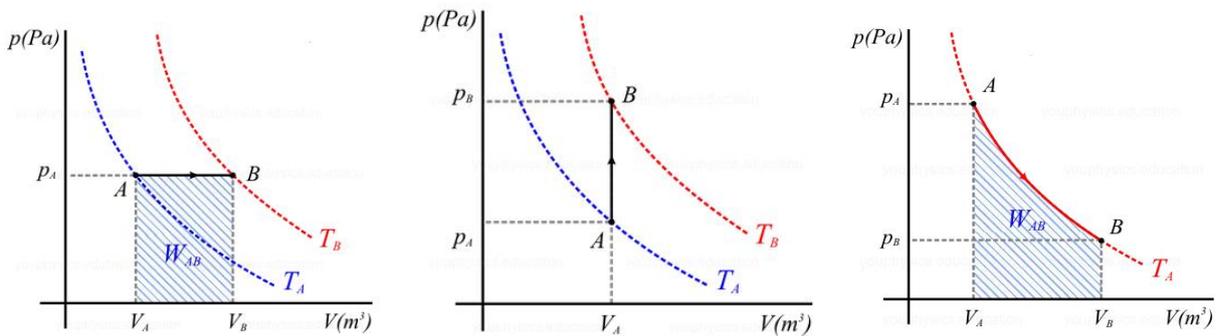
$$W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = 2431 + 0 - 3369 = -938 \text{ J}$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = -3410 + 979 + 3369 = 938 \text{ J}$$

$$W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = -938 + 938 = 0 = \Delta U_{\text{cycle}}$$

Remarque

Le travail échangé est égal à l'aire sous la courbe.



Pour un cycle, le travail correspond à l'aire à l'intérieur du cycle dans un diagramme de Clapeyron.

$W > 0$: sens horaire

$W < 0$: sens trigonométrique

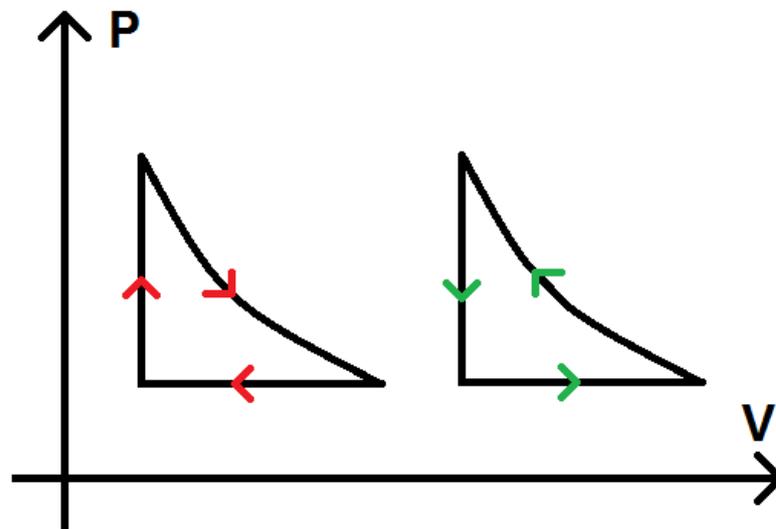


Diagramme de Clapeyron

III-Thermochimie

La thermochimie est le domaine de la chimie qui étudie les échanges d'énergie qui accompagnent les réactions chimiques.

Réaction chimique : c'est une transformation thermodynamique, les réactifs et les produits forment le système sur lequel le 1^{er} principe peut être appliqué.



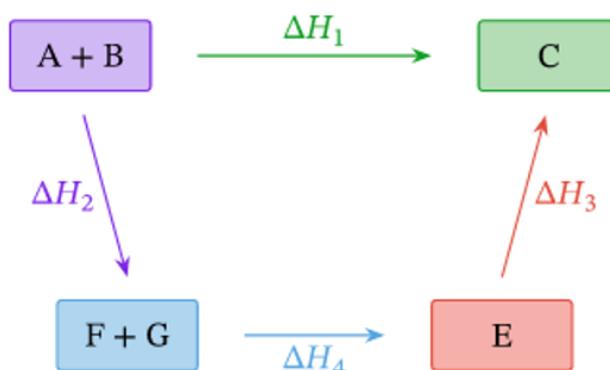
La réaction chimique est souvent isobare ou à volume constant. Elle dégage ou absorbe de la chaleur sous forme d'enthalpie.

III-1-Loi de Hess

La variation d'enthalpie est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état final et de l'état initial, au cours d'une transformation.

Donc, La variation d'enthalpie est indépendante de la voie empruntée.

Lorsqu'une réaction peut être décomposée en plusieurs réactions élémentaires, la variation d'enthalpie globale de la réaction complexe est égale à la somme algébrique des variations d'enthalpie de chacune des réactions intermédiaires.



ΔH_1 : la variation d'enthalpie globale

$\Delta H_2, \Delta H_3, \Delta H_4$: les variations d'enthalpie des réactions intermédiaires

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

III-2-Variation d'enthalpie d'une réaction chimique

L'enthalpie standard d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins celles des réactifs, selon la Loi de HESS.

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$$

Etat standard

Un corps est à l'état standard lorsqu'il est pris à l'état pur, sous la pression d'une atmosphère (1 bar) et à la température de référence de 25°C.

III-3-Types d'enthalpies

Dans la thermodynamique il existe plusieurs formes de ΔH , chacune correspond à une réaction étudiée.

III-3-1-Enthalpie standard de formation

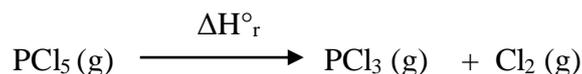
-Variation d'enthalpie lorsqu'une mole de substance est formée à partir des éléments qui la composent dans leurs états naturels et dans des conditions standard.

-Les enthalpies standards de formations sont répertoriées dans des tables à la température de 298K.

-Les enthalpies standards de formations de corps purs simples = 0

Exemple: $H_2(g)$, $N_2(g)$, $C(s)$, $Fe(s)$

Exemple:

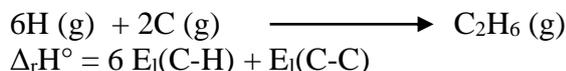


$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(Cl_2)g + \Delta_f H^\circ(PCl_3)g - \Delta_f H^\circ(PCl_5)g \\ &= \Delta_f H^\circ(PCl_3)g - \Delta_f H^\circ(PCl_5)g\end{aligned}$$

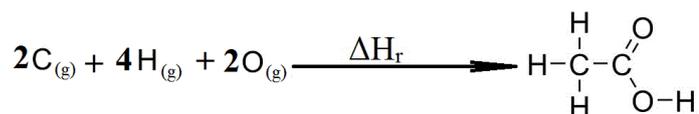
III-3-2-Enthalpie standard de dissociation (Energie de liaison) :

C'est la variation d'enthalpie de la réaction qui dissocie une mole de telles liaisons dans des conditions standard où tous les constituants sont à l'état gazeux. $\Delta H^\circ_{diss} = - E_l$
 ΔH_L est toujours négative : $\Delta H_L < 0$

Exemple 01 :



Exemple 02 :



$$\Delta H_r^\circ = 3E_l(C-H) + E_l(C-C) + E_l(C=O) + E_l(C-O) + E_l(O-H)$$

III-3-3-Enthalpie standard de combustion

C'est la variation d'enthalpie lorsqu'une mole de substance brûle dans l'oxygène dans des conditions standard (chaleur de combustion).

Exemple:

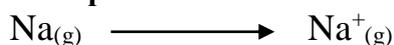


III-3-4-Enthalpie d'ionisation

Enthalpie de la réaction associée à l'ionisation d'un atome gazeux en cations gazeux (E_i).



Exemple

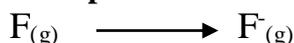


III-3-5-Enthalpie d'affinité (attachement) électronique

Enthalpie de la réaction associée à l'addition d'un électron à l'atome gazeux pour former un anion (E_{att}).



Exemple

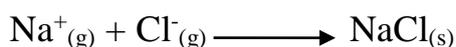


III-3-6-Energie réticulaire

Energie associée à la dissociation d'une mole de cristal en ces ions à l'état gazeux ($E_{\text{rét}}$).

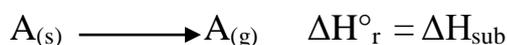


Exemple

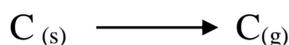


III-3-7-Enthalpie de sublimation

C'est l'énergie accompagnant la transformation d'un atome solide en gaz.

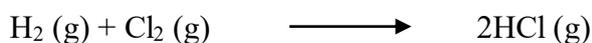


Exemple



Application

Calculer de deux façons différentes l'enthalpie standard de cette réaction :



Données (1)

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCl})_g = -92.3 \text{ kJ/mol}$$

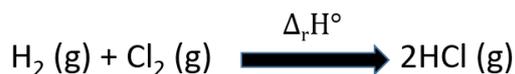
Données (2)

$$\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{H}_2)_g = 436 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{Cl}_2)_g = 242 \text{ kJ/mol}$$

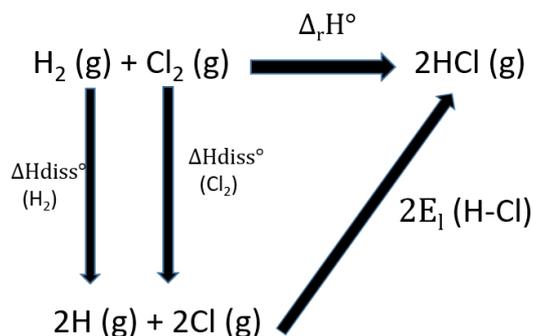
$$E_l(\text{H-Cl})_g = -431 \text{ kJ/mol}$$

Solution (1)



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{HCl})_g - \cancel{\Delta_f H^\circ(\text{H}_2)_g} - \cancel{\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2)_g} \\ &= 2 \cdot (-92,3) = -184,6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Solution (2)



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{H}_2)_g + \Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{Cl}_2)_g + 2E_l(\text{H-Cl})_g \\ &= 436 + 242 + 2 \cdot (-431) = -184 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

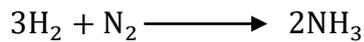
III-4-Loi de Kirchhoff

Connaissant la variation de ΔH_1 d'une réaction à T_1 , on peut déduire la variation de ΔH_2 de la même réaction à T_2 .

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

Avec : $\Delta C_P = \sum C_{P \text{ produits}} - \sum C_{P \text{ réactifs}}$

Application



À $T_1 = 25^\circ\text{C}$, on a : $\Delta H_1 = -44,2 \text{ Kcal/mol}$, calculer ΔH_2 à $T_2 = 50^\circ\text{C}$?

On donne :

$$C_p(\text{N}_2) = 3,6 \text{ cal/mol}$$

$$C_p(\text{H}_2) = 8,2 \text{ cal/mol}$$

$$C_p(\text{NH}_3) = 2,5 \text{ cal/mol}$$

$$1) \text{ Calcul de } \Delta C_p = \sum C_{p \text{ produits}} - \sum C_{p \text{ réactifs}}$$

$$\Delta C_p = 2C_{p(\text{NH}_3)} - (3C_{p(\text{H}_2)} + C_{p(\text{N}_2)})$$

$$\Delta C_p = 2C_{p(\text{NH}_3)} - 3C_{p(\text{H}_2)} - C_{p(\text{N}_2)}$$

$$\Delta C_p = 2(2,5) - 3(8,2) - (3,6)$$

$$\Delta C_p = 5 - 24,6 - 3,6$$

$$\Delta C_p = -23,2 \text{ cal/mol}$$

$$T_1 = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 50^\circ\text{C} = 323 \text{ K}$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{323} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{323} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{323} = \Delta H_{298} + \Delta C_p \int_{298}^{323} dT$$

$$\Delta H_{323} = -44,2 \times 10^3 - 23,2 \int_{298}^{323} dT$$

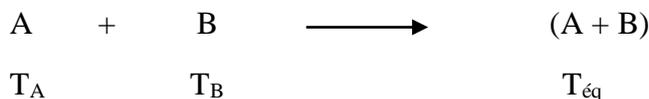
$$\Delta H_{323} = (-44,2 \times 10^3) - 23,2 (323 - 298)$$

$$\Delta H_{323} = -44780 \text{ cal/mol}$$

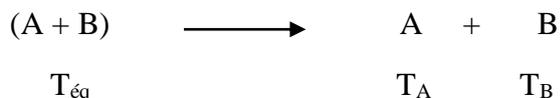
IV-Deuxième principe de la thermodynamique

Dans le premier principe il n'y a pas de renseignement sur le sens de l'évolution donnée.

L'expérience montre que si on expose un objet chaud A à la température T_A à un objet froid B à température T_B , l'objet A se refroidit et l'objet B se réchauffe jusqu'à ce que les deux objets atteignent la même température (équilibre thermique).



Par contre, le chemin inverse (symbolisé par la réaction ci-dessous) n'est pas interdit par le premier principe.



D'où la nécessité d'introduire un deuxième principe qui peut renseigner sur le sens de l'évolution d'un système.

En conclusion : les évolutions naturelles réelles sont irréversibles.

IV-1-Enoncé du second principe

Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation du désordre global incluant le désordre du système et le désordre du milieu extérieur. On dit encore qu'il y a création d'entropie car la fonction d'état entropie : S, est une mesure du désordre.

Cette fonction d'état nous permet de connaître si la réaction est spontanée ou non, la variation d'entropie ΔS est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} &= 0 \text{ (processus réversible, idéale)} \\ &> 0 \text{ (processus irréversible, réelle)} \end{aligned}$$

ΔS_{univ} : la variation d'entropie créée.

ΔS_{syst} : la variation d'entropie du système.

ΔS_{ext} : la variation d'entropie échangée avec le milieu extérieur.

L'entropie est une fonction d'état qui se mesure en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

L'entropie augmente avec le désordre. Ainsi, elle augmente de l'état solide vers l'état liquide vers l'état gazeux.

On peut calculer ΔS_{syst} comme étant : $\Delta S_{\text{syst}} = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$

$$\Delta S_{\text{ext}} = \int \frac{dQ_{\text{ext}}}{T_{\text{ext}}} = \frac{Q_{\text{irr}}}{T_{\text{ext}}}$$

Chapitre VI : Les liaisons chimiques intermoléculaires

*Transformation isobare (P = cte)

$$P = C^{\text{ste}}$$

$$\Delta H = Q_P = n C_P \Delta T$$

$$dH = dQ = n C_P dT$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{n C_P dT}{T} = n C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n C_P \ln T \Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta S = n C_P (\ln T_2 - \ln T_1) \qquad \Delta S = n C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

*Transformation isochore (V = cte)

$$V = C^{\text{ste}}$$

$$\Delta U = Q_V = n C_V \Delta T$$

$$dU = dQ = n C_V dT$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{n C_V dT}{T} = n C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

*Transformation isotherme (T = cte)

$$T = C^{\text{ste}}$$

$$W = -Q$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\text{À } T = C^{\text{ste}}$$

$$Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{Alors } \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

IV-2-Application aux réactions chimiques

La relation suivante donne la variation d'entropie d'une réaction chimique dans les conditions standards ($P = 1$ bar et $T = 298\text{K}$) mise en jeu :

$$\Delta S^\circ_{r(298)} = \sum \Delta S^\circ_{(298)} (\text{produits}) - \sum \Delta S^\circ_{(298)} (\text{réactifs})$$

IV-3-Loi de Kirchhoff

Le calcul de la variation d'entropie d'une réaction à une certaine température à partir de la variation d'entropie de la même réaction, à 298K, se fait comme suit :

$$\Delta S^\circ_{r(T)} = \Delta S^\circ_{r(298)} + \int_{298}^T \Delta C_P \frac{dT}{T}$$

$$\text{Avec : } \Delta C_P = \sum C_{P \text{ produits}} - \sum C_{P \text{ réactifs}}$$

IV-4-Entropie absolue

Selon le troisième principe de la thermodynamique : l'entropie d'un corps pur cristallisé est nulle à la température absolue nulle, c'est-à-dire :

$$S(\text{corps pur cristallisé}) \text{ à } 0\text{K} = 0.$$

Ceci signifie qu'il n'y a aucun désordre dans un cristal pur à $T = 0\text{K}$.

L'entropie absolue standard $S^\circ_{A, 298\text{K}}$ d'un corps pur, à la température de 298K est la variation d'entropie ΔS de la transformation suivante, sous la pression de 1 bar, en supposant que l'espèce A est à l'état gazeux à 298K:



$$\Delta S = S^\circ_{A, g, 298\text{K}} - S^\circ_{A, s, 0\text{K}}$$

$$S^\circ_{A, s, 0\text{K}} = 0$$

$$\text{Donc : } \Delta S = S^\circ_{A, g, 298\text{K}}$$

Dans les tables, on trouve répertoriées les entropies absolues au lieu des variations d'enthalpie.

La loi de Hess devient alors :

$$\Delta S^\circ_{r(298)} = \sum S^\circ_{(298)} (\text{produits}) - \sum S^\circ_{(298)} (\text{réactifs})$$

Remarque

ΔS_{syst} : variation d'entropie interne nous renseigne sur le choc intermoléculaire.

Si $\Delta S_{\text{syst}} > 0$ (réaction spontanée).

Si $\Delta S_{\text{syst}} < 0$ (réaction impossible).

Si $\Delta S_{\text{syst}} = 0$ (équilibre chimique).

V-Notion d'enthalpie libre

Une réaction chimique est dite « favorable » ou spontanée quand elle se déroule dès la mise en jeu des réactifs (pas besoin de facteurs extérieurs pour se produire).

En l'occurrence, elle est spontanée quand :

$$\Delta H < 0 \quad \text{et} \quad \Delta S > 0$$

Comment prédire la spontanéité dans les autres cas ?

Rappel

Selon le second principe de la thermodynamique :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} &= 0 \quad (\text{processus réversible, idéale}) \\ &> 0 \quad (\text{processus irréversible, réelle}) \end{aligned}$$

$$\text{Nous avons : } \Delta S_{\text{ext}} = \frac{\Delta H_{\text{ext}}}{T}$$

$$\text{Nous avons aussi : } \Delta H_{\text{ext}} = -\Delta H_{\text{syst}} \quad \text{Donc : } \Delta S_{\text{ext}} = -\frac{\Delta H_{\text{syst}}}{T}$$

En appliquant le second principe :

$$\Delta S_{\text{syst}} - \frac{\Delta H_{\text{syst}}}{T} > 0$$

$$-T \Delta S_{\text{syst}} + \Delta H_{\text{syst}} < 0$$

Cette valeur est appelée : Energie de Gibbs ou enthalpie libre

$$\Delta G_{\text{syst}} = \Delta H_{\text{syst}} - T \Delta S_{\text{syst}} < 0 \quad (\text{processus spontané})$$

-L'enthalpie libre est une fonction d'état.

-La variation d'enthalpie libre d'une réaction est donnée par la loi de Hess.

$$\Delta G_{\text{réaction}} = \sum \Delta G_{\text{produits}} - \sum \Delta G_{\text{Préactifs}}$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} \Delta G (\text{corps purs simples}) = 0 & (\text{C}_{(s)}, \text{Fe}_{(s)}, \text{Na}_{(s)}, \text{Cu}_{(s)}, \text{H}_{2(g)}, \text{Cl}_{2(g)}, \text{O}_{2(g)}, \text{N}_{2(g)}) \\ S (\text{corps purs simples}) \neq 0 & \text{corps purs simples} \end{cases}$$

La variation d'enthalpie libre nous informe aussi sur la possibilité de la réaction.

Chapitre VI : Les liaisons chimiques intermoléculaires

Si $\Delta G > 0$ (réaction impossible).

Si $\Delta G < 0$ (réaction spontanée).

Si $\Delta G = 0$ (équilibre chimique).

Pour une réaction chimique on peut relier la variation d'enthalpie libre avec la constante d'équilibre par l'expression suivante :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln k$$

ΔG° : variation d'enthalpie libre standard.

R : constante des gaz parfaits.

k : constante d'équilibre.

Pour un **équilibre chimique** : $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln k = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln k$$

$$\ln k = \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$k = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Spontanéité d'une réaction

L'impact de la température, sur la spontanéité d'une réaction chimique, est résumé dans le tableau suivant :

	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta S > 0$	Spontanée à toutes les T	Spontanée à haute T
$\Delta S < 0$	Spontanée à faible T	Non spontanée à toutes les T

Chapitre VII :

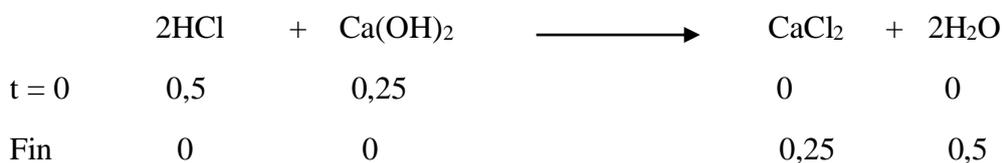
Les équilibres chimiques

I-Types de réactions chimiques

I-1-Réaction complète

C'est une réaction qui se déroule jusqu'à épuisement d'un réactif au moins.

Exemple :

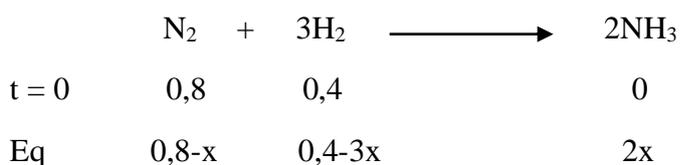


I-2-Réaction limitée

C'est une réaction qui évolue dans les deux sens (direct et indirect).

Dans cette réaction, il y a transformation mais aucun des réactifs n'est totalement épuisé.

Exemple :



II-Equilibre chimique

- Dans le cas d'une réaction limitée, l'état d'équilibre est atteint lorsque les concentrations finales des espèces n'évoluent pas (deviennent constantes)
- On parle d'équilibre chimique lorsque :
la vitesse de la réaction (1) = la vitesse de la réaction (2)

Les réactions réversibles sont représentées par des doubles flèches, indiquant ce qui se produit dans le direct (réactif \rightarrow produit) et l'inverse (produit \rightarrow réactif)

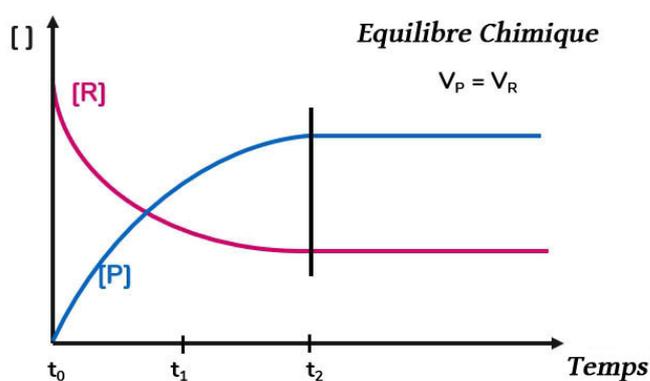
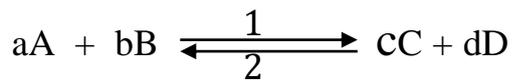


Figure VII-1 : Evolution des vitesses de réactions en fonction du temps

II-1-Loi d'action de masse (loi de Guldberg et Waage)



a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques.

Les vitesses des réactions (1) et (2) s'expriment ainsi :

$$V_{\text{direct}} = k_1[A]^a \cdot [B]^b \quad V_{\text{indirect}} = k_2[C]^c \cdot [D]^d$$

Puisqu'à l'équilibre les deux vitesses sont égales, on peut égaler les expressions :

$$V_{\text{direct}} = V_{\text{indirect}}$$

$$\text{Donc : } k_1[A]^a \cdot [B]^b = k_2[C]^c \cdot [D]^d$$

Ceci revient à dire que :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Puisque k_1 et k_2 sont constantes, nous pouvons appeler leur quotient la constante K_C et obtenir l'expression générale de l'équilibre d'une réaction chimique :

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \longrightarrow \quad K_C = \frac{[\text{produits}]^X}{[\text{réactifs}]^Y} = \text{constante}$$

Cette constante K_C est la constante d'équilibre d'une réaction chimique. Sa valeur se calcule quand on met dans l'expression d'équilibre les concentrations des réactifs et des produits dans la situation d'équilibre chimique.

K_c : constante d'équilibre reliée aux concentration molaires

Selon la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT \quad \text{d'où : } P_i = [i]RT$$

En remplaçant les concentrations par les pressions, on obtient :

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Avec P_A , P_B , P_C , P_D : Pressions partielles des gaz

Pression partielle : pression qu'exerce un gaz *vis-à-vis* du mélange.

Remarques :

-La loi d'action de masse s'applique seulement à la phase gazeuse dans un équilibre qui contient des gaz et seulement à la phase liquide dans un équilibre liquide-solide.

$$[\text{Solide}] = P_{\text{solide}} = 1 \quad \text{et} \quad P_{\text{liquide}} = 1$$

-Les constantes d'équilibres sont exprimées souvent sans unité.

Chapitre VII : Les équilibres chimiques

- $K_{\text{éq}}$ donne des renseignements sur les proportions des réactifs et des produits d'une réaction à l'équilibre :

- $K_{\text{éq}}$ est très grande : ~ 1000 ou plus : plus de produits présents à l'éq.

- $K_{\text{éq}}$ est très petite : ~ 0.001 ou moins : plus de réactifs présents à l'éq.

- $K_{\text{éq}}$ entre 0,001 et 1000 : présence significative des réactifs et des produits à l'éq.

- $K_{\text{éq}}$ est une constante d'équilibre spécifique à une température spécifique : T change donc $K_{\text{éq}}$ change.

III-Types d'équilibre

III-1-Equilibre homogène

Un équilibre homogène est un équilibre dans lequel l'ensemble des réactifs et des produits se situent dans la même phase.

Exemple :

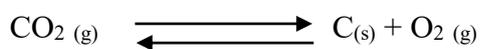


$$k_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]^1} \quad \text{et} \quad k_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}^1}$$

III-2-Equilibre hétérogène

C'est un équilibre dans lequel l'un au moins des réactifs ou produits se situe dans une phase différente des autres constituants du milieu réactionnel.

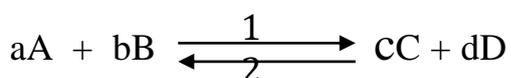
Exemple :



$$k_c = \frac{[\text{O}_2]^1}{[\text{CO}_2]^1} \quad \text{et} \quad k_p = \frac{P_{\text{O}_2}^1}{P_{\text{CO}_2}^1}$$

Relation entre K_p et K_c

Soit l'équilibre chimique :



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

D'après la loi des gaz parfaits.

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V} RT \Rightarrow P = [] RT$$

$$P_A = [A]RT \Rightarrow [A] = \frac{P_A}{RT}$$

$$P_B = [B]RT \Rightarrow [B] = \frac{P_B}{RT}$$

$$P_C = [C]RT \Rightarrow [C] = \frac{P_C}{RT}$$

$$P_D = [D]RT \Rightarrow [D] = \frac{P_D}{RT}$$

$$k_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \Rightarrow k_c = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{(a+b)-(c+d)}$$

On pose : $(a + b) - (c + d) = -\Delta n$

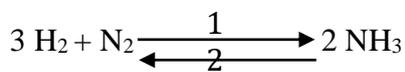
$$\Delta n = \sum \text{coeff}_{\text{produits}} - \sum \text{coeff}_{\text{réactifs}}$$

Donc :

$$k_P = k_c (RT)^{\Delta n}$$

avec : $\Delta n (\text{gaz}) = (c + d) - (a + b)$

Exemple :



$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

$$\Delta n = 2 - (3 + 1) = -2$$

$$\Delta n = -2$$

$$k_P = k_c (RT)^{\Delta n}$$

$$k_P = k_c (RT)^{-2}$$

IV-Variation de K en fonction de la température (Loi de Vant'Hoff):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

On substitue (1) dans (2):

$$-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Donc :

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

En dérivant sur la température :

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad ; \text{ on appelle cette loi : Loi de Vant'Hoff}$$

Loi de Vant'Hoff

$$\int_{K_1}^{K_2} d(\ln K) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$
$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right]$$
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right]$$

La relation de Van't Hoff est une équation thermodynamique reliant la variation de la constante d'équilibre d'une réaction chimique en fonction de la température à l'énergie mise en jeu lors de cette réaction.

V-Déplacement d'équilibre (Loi de le Chatelier)

L'équilibre peut être modifié de deux façons :

- La vitesse de la réaction directe augmente par rapport à celle de la réaction inverse. La réaction directe est alors temporairement favorisée et l'équilibre se déplace vers la formation des produits.
- La vitesse de la réaction inverse augmente par rapport à celle de la réaction directe. La réaction inverse est alors temporairement favorisée et l'équilibre se déplace vers la formation des réactifs.

Selon le principe de le Chatelier, le système réagira alors en s'opposant partiellement à ces modifications.

V-1-Principe de le Chatelier

Dans un équilibre, si on modifie les conditions du milieu réactionnel (concentration, température ou pression) le système réagira en s'opposant à ces modifications, jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre.

V-2-Facteurs d'équilibre chimique

V-2-1-Influence de la concentration ou de la pression partielle

L'augmentation de la concentration d'un constituant d'un système fermé en équilibre, à température constante, entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens de la réaction qui provoque une diminution de la concentration.

Exemple :



-Si on augmente la concentration de NH_3 , l'équilibre se déplace dans le sens indirect.

-Si on diminue la concentration de NH_3 , l'équilibre se déplace dans le sens direct.

V-2-2-Influence de la pression totale

Lorsque l'on augmente la pression totale d'un système réactionnel, à température constante, l'équilibre se déplace dans le sens de la diminution du nombre de moles des substituants gazeux.

Exemple :



-Si on augmente la pression totale, l'équilibre se déplace dans le sens de la diminution du nombre de moles de réactifs gazeux : sens direct.

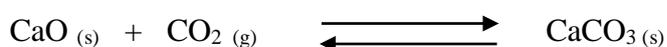
-Si on diminue la pression totale, l'équilibre se déplace dans le sens de l'augmentation du nombre de moles de réactifs gazeux : sens indirect.

Remarques :

-Seuls les gaz sont pris en considération.

-Il n'y a aucun effet de la pression totale si on a le même nombre de moles de gaz dans les réactifs que dans les produits.

Exemple :



-Si on augmente la pression totale, l'équilibre se déplace dans le sens direct.

-Si on diminue la pression totale, l'équilibre se déplace dans le sens indirect.

V-2-3-Influence de la température

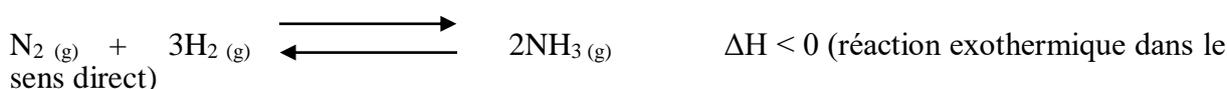
L'effet de la température est gouverné par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

-Une augmentation de la température entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.

-Une diminution de la température entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction est exothermique.

Exemple :



-Si on augmente la température, l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction endothermique : sens indirect.

-Si on diminue la température, l'équilibre se déplace dans le sens de la réaction exothermique : sens direct.

Remarque :

-Si l'enthalpie d'une réaction est nulle ($\Delta H = 0$), aucune influence de température n'aura lieu.

-Changement de la constante d'équilibre en fonction de la température :

Seul l'effet de la température change la valeur de la constante d'équilibre.

Ceci est vérifiable à travers la loi de Van't Hoff : $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right]$

$$\Delta H > 0 \text{ et } T_2 - T_1 > 0 \implies \ln(K_2/K_1) > 0 \implies K_2 > K_1$$

$$\Delta H > 0 \text{ et } T_2 - T_1 < 0 \implies \ln(K_2/K_1) < 0 \implies K_2 < K_1$$

$$\Delta H < 0 \text{ et } T_2 - T_1 > 0 \implies \ln(K_2/K_1) < 0 \implies K_2 < K_1$$

$$\Delta H < 0 \text{ et } T_2 - T_1 < 0 \implies \ln(K_2/K_1) > 0 \implies K_2 > K_1$$

Pression partielle :

$$P_i = X_i P_T \quad \text{avec} \quad \sum P_i = P_T$$

P_i : la pression partielle du gaz i appartenant à un mélange gazeux (pression exercée par ce gaz *vis-à-vis* du mélange gazeux)

X_i : fraction molaire du gaz i appartenant à un mélange gazeux

P_T : pression totale du mélange gazeux

$$\text{Fraction molaire : } X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{avec} \quad \sum X_i = 1$$

Application

Un mélange de gaz est constitué de 0.2g de H_2 et 0.51g de NH_3 sous une pression de 1 atm et une température de $27^\circ C$. Calculer :

- 1- Les fractions molaires de ces gaz.
- 2- La pression partielle de chaque gaz.
- 3- Le volume total.

Solution

1- Les fractions molaires

Les nombres de moles : $n(H_2) = 0.2/2 = 0.1 \text{ mol}$

$$n(NH_3) = 0.51/17 = 0.03 \text{ mol}$$

$$n_T = \sum n_i = 0.1 + 0.03 = 0.13 \text{ mol}$$

-Fraction molaire (H_2) : $X_{H_2} = 0.1/0.13 = 0.77$

-Fraction molaire (NH_3) : $X_{NH_3} = 0.03/0.13 = 0.23$

2- Les pressions partielles

$$P_{H_2} = X_{H_2} \cdot P_T = 0.77 \times 1 = 0.77 \text{ atm}$$

$$P_{NH_3} = X_{NH_3} \cdot P_T = 0.23 \times 1 = 0.23 \text{ atm}$$

3- Le volume total

$$PV = nRT \quad (R = 0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (T = 27 + 273 = 300 \text{ K}) \quad (n_T = 0.13 \text{ mol})$$

$$V = nRT/P = (0.13 \times 0.082 \times 300)/1 = 3.19 \text{ L}$$

VI-Application biomédicale

Exemple de l'hémoglobine dans le sang

L'air que nous inhalons entre dans les poumons, diffuse dans le capillaire et entre en contact avec le sang. A l'intérieur des globules rouges, l'oxygène réagit avec une protéine appelée hémoglobine (Hb) et donne l'oxyhémoglobine, suivant la réaction d'équilibre :



La réaction, à 37°C est exothermique et lui correspond une constante d'équilibre K_{C1} .

Dans les poumons

Au niveau des poumons, la concentration en oxygène est élevée, l'équilibre du système hémoglobine-oxygène se déplace dans le sens direct et l'oxygène se lie à l'hémoglobine :

Dans les poumons : $[\text{O}_2]$ élevée : la réaction se déplace vers la droite.

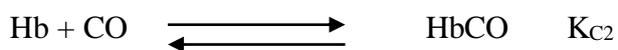
Dans les tissus

Le sang quitte les poumons et pénètre dans les tissus dans lesquels les réserves d'oxygène ont été épuisées, l'équilibre se déplace vers la gauche et l'hémoglobine libère l'oxygène :

Tissus (muscles) : $[\text{O}_2]$ faible : la réaction se déplace vers la gauche.

Intoxication par le monoxyde de carbone (CO)

Le monoxyde de carbone se combine également à l'hémoglobine pour former la carboxyhémoglobine, suivant la réaction d'équilibre :



Pour des raisons de liaisons, le CO a plus d'affinité pour Hb (2600 fois de plus) que pour O_2 .

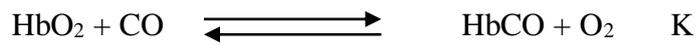
La présence de CO provoque une diminution de HbO_2 formé.

Il y a présence de deux équilibres simultanés :



Du fait qu'une partie de Hb réagit avec CO pour former HbCO, cela diminue la quantité de Hb qui pourra se combiner à O_2 . Ce qui crée un déplacement de l'équilibre (1) dans le sens de la dissociation de HbO_2 .

La présence de CO implique donc la réaction suivante :



$$\frac{K_{C2}}{K_{C1}} = \frac{[\text{HbCO}]/[\text{Hb}][\text{CO}]}{[\text{HbO}_2]/[\text{Hb}][\text{O}_2]} = \frac{[\text{HbCO}][\text{O}_2]}{[\text{HbO}_2][\text{CO}]} = K$$

Traitement

Administration d'O₂ : déplacement de l'équilibre (1) dans le sens indirect : ceci favorisera plus la formation de HbO₂ et le dégagement de CO.

Chapitre VIII :

Equilibre en solutions

I-Définition d'acide et de base

I-1-Définitions d'Arrhenius

Acide

Un acide est une substance qui, en solution aqueuse, libère un ou plusieurs protons (H^+).



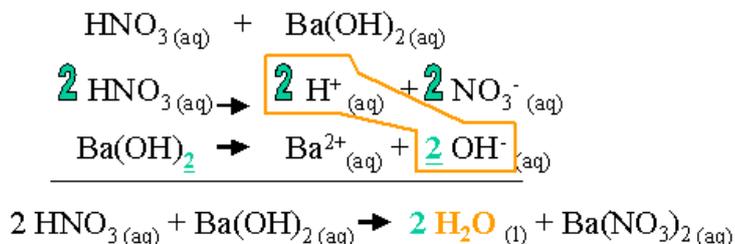
Base

Une base est une substance qui, en solution aqueuse, libère un ou plusieurs ions OH^- .



Réaction acide-base

C'est une réaction où il y a formation d'eau et d'un sel.



Une mole de $Ba(OH)_2$ libère 2 moles de OH^- en solution aqueuse. Une mole de HNO_3 libère une mole de H^+ .

Pour neutraliser les deux moles de OH^- libérées par $Ba(OH)_2$, il faut deux moles de H^+ . Par conséquent, il faut 2 mole de HNO_3 . Lors de la réaction, il se formera deux moles d'eau et une mole de sel.

Limites de la théorie d'Arrhenius :

- Elle ne permet pas d'expliquer la formation d'ions hydronium (H_3O^+) formé par l'attraction de l'eau et d'un ion hydrogène lors de la dissociation électrolytique d'un acide. En effet, l'ion H^+ aqueux n'existe pratiquement pas en milieu aqueux puisqu'il a tendance à réagir avec la molécule d'eau de par sa polarité.

Chapitre VIII : Equilibre en solution

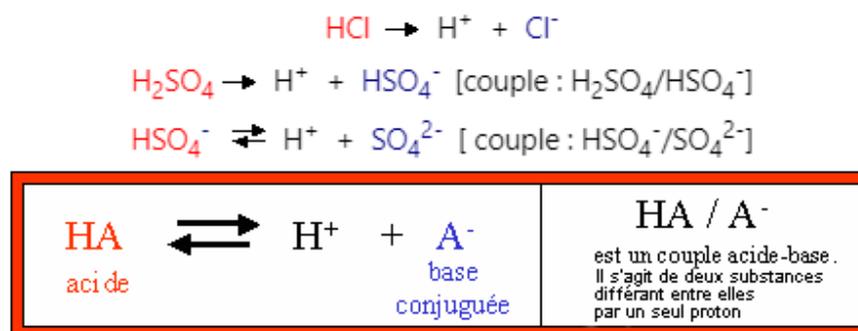
- Elle ne permet pas d'expliquer le comportement basique de certaines substances ne renfermant pas d'atomes nécessaires à la production d'ions hydroxyde, comme dans le cas du NH_3 ou du CaCO_3 .
- Elle ne permet pas d'expliquer des réactions entre des acides et des bases qui se produisent ailleurs qu'en milieu aqueux.

I-2-Définitions de Bronsted-Lowry

Acide

Un acide est une substance, qui peut être une molécule ou un ion, capable de libérer un proton (H^+).

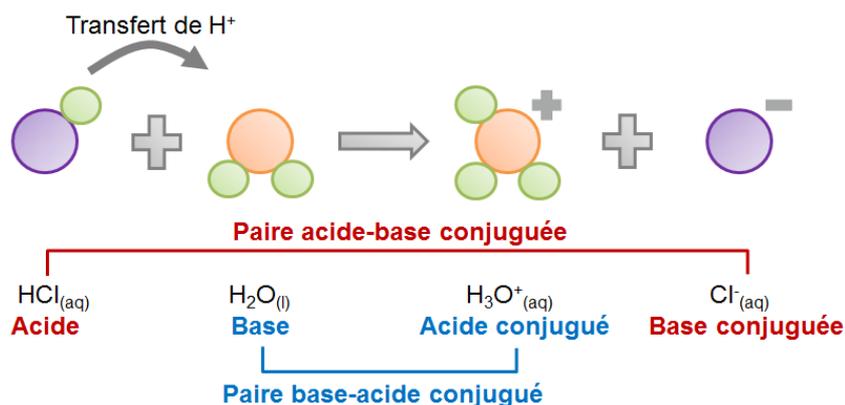
Exemple :



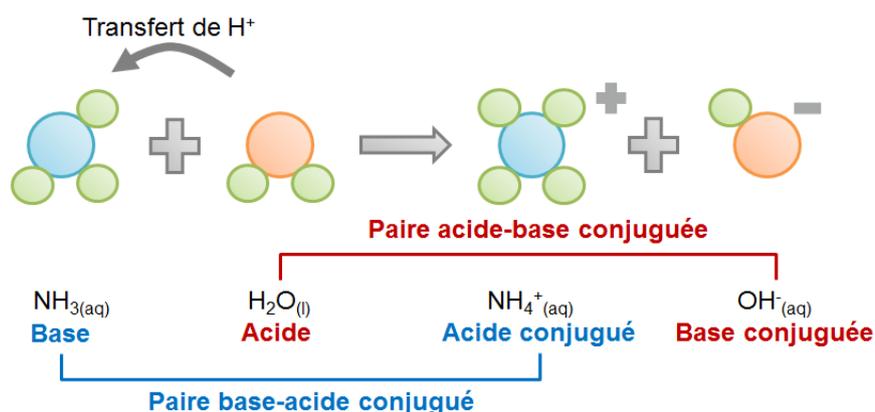
Base

Une base est une substance (molécule ou ion) capable de capter (fixer) un proton (H^+).

Exemple :



Cette théorie est basée sur le transfert d'un proton plutôt que sur la structure des molécules impliquées, chaque acide libérant un proton doit être accompagné d'une base capable de recevoir ce proton.



D'après cette théorie, n'importe quelle substance peut agir comme une base en autant qu'au même moment une autre substance se comporte comme un acide.

Remarque :

En présence de l'acide chlorhydrique, l'eau est une base puisqu'elle recevra le proton perdu par l'acide. Toutefois, en présence de l'ammoniac, l'eau joue le rôle d'un acide étant donné la perte d'un proton au profit de l'ammoniac. Une telle substance qui, comme l'eau, peut jouer les deux rôles selon la réaction considérée est une **substance amphotère**.

I-3-Définition de Lewis

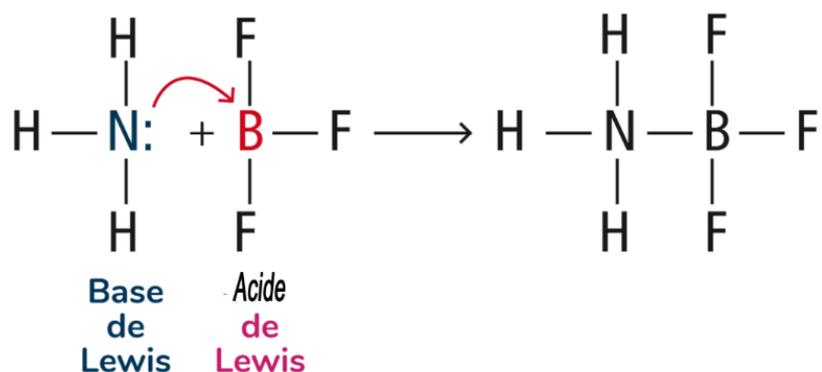
Acide

Toute espèce qui peut accepter une paire d'électrons offerte par une autre espèce chimique lors d'une réaction. Un acide de Lewis est un accepteur d'électrons (électrophile).

Base

Toute espèce qui possède une paire d'électron non-liante et qui peut offrir une paire d'électrons à une autre espèce chimique lors d'une réaction. Une base de Lewis est donc un donneur d'électrons (nucléophile).

Exemple :



I-4-Calcul du pH

L'échelle pH est utilisée pour déterminer le degré d'acidité d'une substance. Elle représente la concentration des ions H^+ dans une solution.

Plus une substance contient d'ions H^+ , plus elle est acide. Plus elle contient d'ions OH^- , plus elle est basique.

L'échelle pH est divisée en échelons de 0 à 14, 0 étant le degré d'acidité le plus élevé alors que 14 est le degré d'acidité le plus faible.

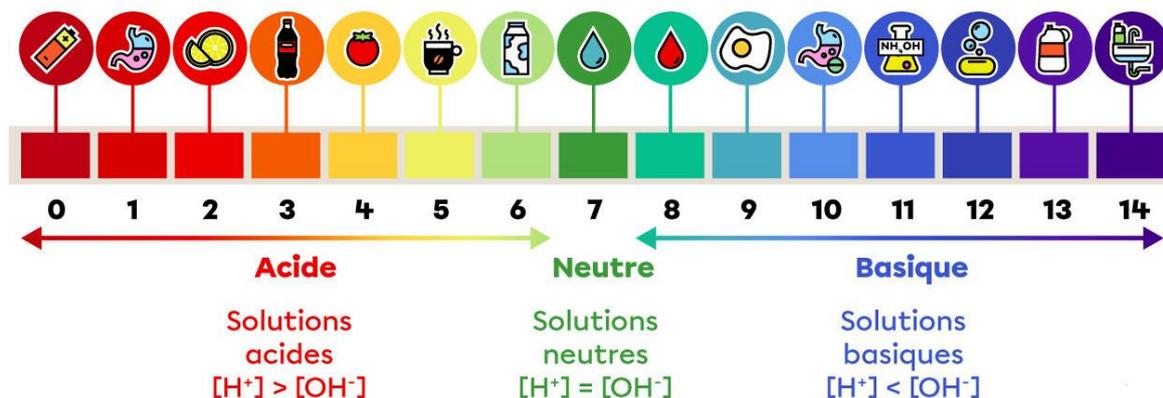


Figure VIII-1 : Acidité et basicité de certains éléments

Les substances peuvent être également classées selon leur force. Un acide dont le pH se rapproche de 0, comme l'acide chlorhydrique, est un acide fort, alors que celui dont le pH se rapproche de 7, comme le café, sera considéré comme un acide faible. Pour les bases, une substance dont le pH est près de 14, comme l'hydroxyde de sodium, sera classé comme une base forte, alors qu'une base ayant un pH se rapprochant de 7 sera considérée comme une base faible, comme l'eau de mer.

Le pH est une échelle logarithmique, c'est-à-dire que lorsqu'une solution devient dix fois plus acide, son pH diminue d'une unité. Si une solution devient 100 fois plus acide, son pH diminuera de deux unités.

Exemple :

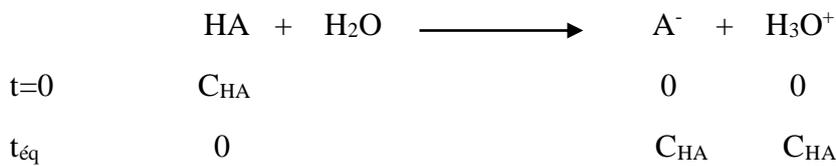
Le jus de citron, qui a un pH de 2, est 100 fois plus acide que le jus de tomate, dont le pH est 4. Le savon, dont le pH est 10, est 10 fois plus basique que le bicarbonate de sodium, qui a un pH de 9.

Le pH est une mesure de la concentration en ions H_3O^+ d'une solution aqueuse :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

I-4-1-pH d'un acide fort

On introduit dans l'eau, une concentration C_{HA} ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) d'acide fort HA : la dissociation est totale :

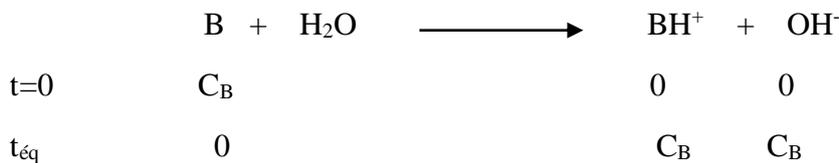


$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log C_{HA}$$

I-4-2-pH d'une base forte

On introduit dans l'eau, une concentration C_B ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) d'une base forte B : la dissociation est totale :



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

$$\text{pH} = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \quad \text{avec } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

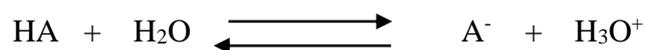
$$\text{pH} = -\log \frac{K_e}{C_B} \quad ([\text{OH}^-] = C_B)$$

$$\text{pH} = -(\log 10^{-14} - \log C_B)$$

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

I-4-3-pH d'un acide faible

On introduit dans l'eau, une concentration C_{HA} ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) d'un acide faible HA : la dissociation est partielle : c'est un équilibre chimique :



Trois équations serviront pour nous permettre de calculer le pH :

1- Loi d'action de masse :

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

2- Neutralité électrique de la solution : charge positive = charge négative. En négligeant l'auto-ionisation (auto-protolyse de l'eau) :

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

3- Concentration de l'espèce A au cours de la dissociation. A est formé de plusieurs éléments :

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Comme l'acide est faible, il est très peu dissocié. On néglige $[\text{A}^-]$ devant $[\text{HA}]$. On obtient alors :

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}]$$

En remplaçant :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}}}$$

D'où :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \cdot C_{\text{HA}})^{1/2}$$

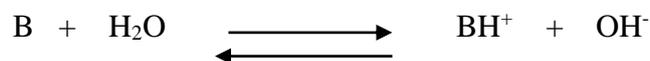
$$\text{pH} = -\log (K_a)^{1/2} \cdot (C_{\text{HA}})^{1/2}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C_{\text{HA}}$$

sachant que $\text{p}K = -\log K$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_{\text{HA}}$$

I-4-4-pH d'une base faible



1- Loi d'action de masse :

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

2- Neutralité électrique de la solution : charge positive = charge négative. En négligeant l'auto-ionisation (auto-protolyse de l'eau) :

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$$

3- Concentration de l'espèce A au cours de la dissociation. A est formé de plusieurs éléments :

$$C_{\text{B}} = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$$

Comme la base est faible, il est très peu dissocié. On néglige $[\text{BH}^+]$ devant $[\text{B}]$. On obtient alors :

$$C_{\text{B}} = [\text{B}]$$

En remplaçant :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{B}]} \quad \text{donc : } K_b \cdot [\text{B}] = [\text{OH}^-]^2 = \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Sachant que : $K_a \cdot K_b = K_e$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_e^2}{K_a \cdot C_B}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{K_e \cdot K_a}{C_B} \right)^{1/2}$$

$$\text{pH} = -\log (K_e^{1/2} + \log K_a^{1/2} - \log C_B^{1/2})$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C_B \quad \text{ou} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C_B$$

*Autre façon:

Si on travaille avec $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = (K_b \cdot C_B)^{1/2}$$

$$\text{pOH} = -\log (K_b \cdot C_B)^{1/2}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log C_b)$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log C_b)$$

I-5--Solution Tampon

On prend l'exemple de l'acide acétique :

La constante d'acidité de l'acide acétique (CH_3COOH) :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \cdot \frac{C_{\text{HA}}}{C_B}$$

$$\text{pH} = -\log K_a + \log \frac{C_B}{C_{\text{HA}}}$$

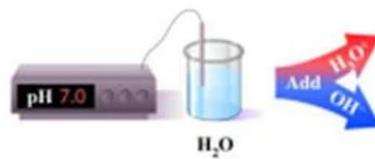
$$\text{pH} = -\log K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \quad \text{ou}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \quad (\text{Equation de Henderson-Hasselbalch})$$

Si la solution est composée d'une base faible et de son acide conjugué ou d'un acide faible et de sa base conjuguée, on parlera de : mélange tampon. Ce mélange aura comme caractéristique de garder un pH très stable. Ce type de solution est utilisé pour étalonner les pH-mètres. Le pH varie peu lorsque l'on y ajoute une faible quantité d'acide ou de base, ou lorsqu'on la dilue légèrement.

Illustration du pouvoir tampon

Faible pouvoir tampon:
l'ajout d'un acide ou
d'une base provoque
une forte variation de pH



Pouvoir tampon élevé:
l'ajout d'un acide ou
d'une base ne provoque pas
ou presque pas
de variation du pH

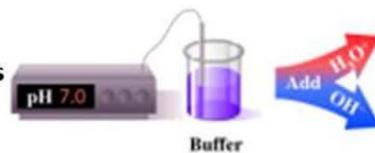


Figure VIII-2 : Pouvoir tampon

I-5-1-Méthodes de préparation de solution tampon

Elle peut être préparée de trois manières différentes :

- par mélange simple d'un acide faible et de sa base conjuguée.
- par action d'un acide fort sur une base faible.
- par action d'une base forte sur un acide faible.

Exemple :

Exemples de solutions tampons:

- mélange équimolaire de CH_3COOH et CH_3COONa
- mélange équimolaire de NH_3 et NH_4Cl

Remarque :

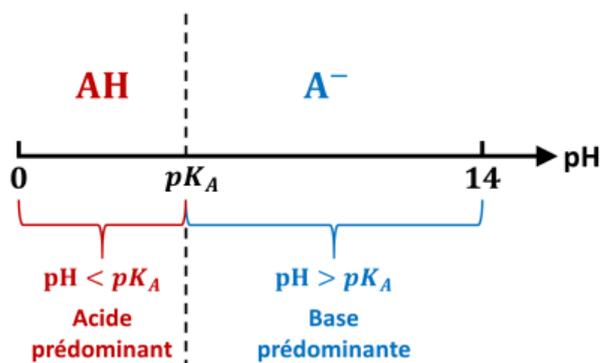
-Nombre de médicaments, notamment l'aspirine, sont préparés sous une forme tamponnée, pour améliorer leur efficacité ou pour éviter des dégâts dus à la variation de pH lors de leur ingestion.

-De nombreux milieux naturels sont tamponnés : le sang, la salive, les sucs gastriques, le lait...

I-6-Diagramme de prédominance acide/base

Le diagramme de prédominance d'un couple acide-base AH/A⁻ est un axe gradué en fonction du pH de la solution sur lequel on fait apparaître les domaines de pH dans lesquels l'espèce basique et l'espèce acide prédominent. La valeur frontière de prédominance est le pK_a du couple :

- Si pH < pK_a : [AH] > [A⁻]
- Si pH > pK_a : [AH] < [A⁻]
- Si pH = pK_a : [AH] = [A⁻]



I-7-Force des acides et des bases

Plus le pK_a d'un couple est élevé (ou sa constante K_a petite), plus l'acide est faible et la base forte. Inversement, plus le pK_a d'un couple est faible (ou sa constante K_a forte), plus l'acide est fort et la base faible.

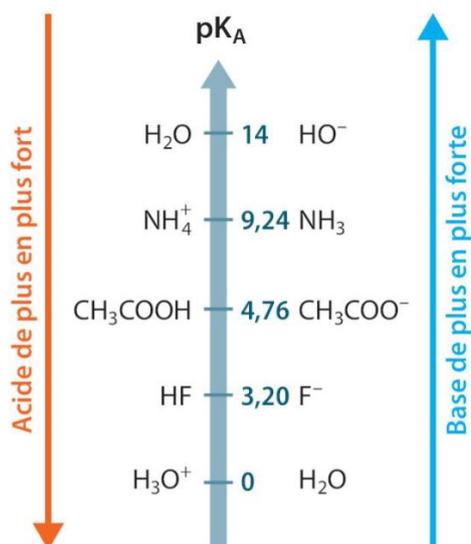


Figure VIII-2 : Echelle des pK_A

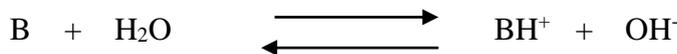
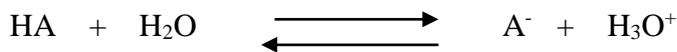
Chapitre VIII : Equilibre en solution

Pour les composés dont la valeur de K_a est supérieure à 55,5, l'on peut considérer que la réaction est complète dans le sens de l'acide et impossible dans celui de la base. L'acide est fort et la base conjuguée est de force nulle

Pour les composés dont la valeur de K_a est comprise entre 55,5 et plus grande que $1,8 \cdot 10^{-16}$, l'on peut considérer que la réaction aboutit à un état d'équilibre. Ces composés sont des acides et bases faible.

I-8-Neutralisation

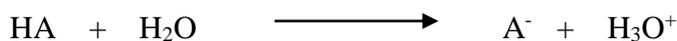
Lorsqu'on mélange une solution d'acide HA avec une solution de base B, les ions H_3O^+ de l'un réagissent avec les ions OH^- de l'autre pour donner de l'eau. On dit qu'il y a réaction de neutralisation.



La neutralisation est totale lorsque les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- sont égales. On dit qu'il y a **équivalence**.

I-8-1-Acide fort – Base Forte

Dissociation totale de l'acide et de la base :



Supposons que les concentrations ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et les volumes (L), avant le mélange, soient : C_1 et V_1 pour l'acide et C_2 et V_2 pour la base.

Après le mélange, dans le volume total $V_1 + V_2$, on met en présence : C_1V_1 de H_3O^+ et C_2V_2 de OH^- .

- Si $C_1V_1 < C_2V_2$: les C_1V_1 moles de H_3O^+ sont neutralisés par C_1V_1 moles de OH^- .

Il reste en excès : $C_2V_2 - C_1V_1$ moles de OH^- .

$$\text{D'où } [OH^-] = \frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad \text{pOH} = -\log \frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1 + V_2}$$

$$\text{Soit : } \text{pH} = 14 + \log \frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1 + V_2}$$

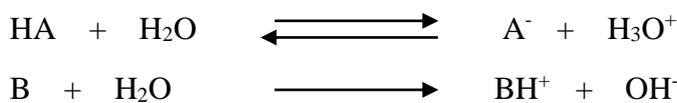
- Si $C_1V_1 = C_2V_2$, la neutralisation est totale. Le pH est celui de l'eau pure : $\text{pH} = 7$
- Si $C_1V_1 > C_2V_2$: les ions H_3O^+ sont en excès sur les ions OH^- .

C_2V_2 mole de OH^- neutralisent les C_2V_2 mole de H_3O^+ . Il reste : $C_1V_1 - C_2V_2$ moles de H_3O^+ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_1 + V_2} \text{ et } \text{pH} = -\log \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

I-8-2-Acide faible- Base forte

Dissociation partielle de l'acide et totale de la base :



Les C_1V_1 moles d'acide de la solution sont en partie à l'état HA et en partie à l'état A^- .

Les C_2V_2 moles de base sont à l'état d'ions OH^- .

- Si $C_2V_2 < C_1V_1$: seule une partie de l'acide (C_1V_1 moles de H_3O^+) est neutralisée.

Pour déterminer la concentration en ions H_3O^+ de la solution, il faut écrire les équations générales suivantes :

- Loi d'action de masse : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
- Conservation des éléments dans l'acide :

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = \frac{C_1V_1}{V_1 + V_2}$$

Et dans la base :

$$[\text{BH}^+] = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

- Neutralité électrique de la solution :

$$[\text{A}^-] = [\text{BH}^+]$$

Donc :

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

Soit :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

En remplaçant $[\text{HA}]$ et $[\text{A}^-]$ par leurs valeurs, on en déduit :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_2V_2}{C_1V_1 - C_2V_2}$$

- Si $C_1V_1 = C_2V_2$, le raisonnement précédent n'est plus applicable. La neutralisation est complète, tout l'acide HA est dissocié et la loi d'action de masse n'a plus de signification.

Comment serait la nature du milieu à ce point ?

- BH^+ , conjugué de B (base forte) : inactif.
- A^- , conjugué de HA (acide faible) : base faible.

Le milieu est donc basique. Son pH est celui d'une base faible :

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \log C)$$

avec :

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

Et

$$C = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

Au point d'équivalence d'un mélange acide faible-base forte, le milieu est basique.

- Lorsque $C_2V_2 > C_1V_1$: nous avons un mélange de deux bases : B (forte) et A^- (faible). Le milieu devient fortement basique.

I-8-3-Acide fort- Base faible

L'étude de la neutralisation d'une base faible par un acide fort est symétrique de celle de l'acide faible-base forte. Il suffit de remplacer base par acide et acide par base.

- Avant la neutralisation totale : $C_1V_1 < C_2V_2$, on a la relation suivante :

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{C_1V_1}{C_2V_2 - C_1V_1}$$

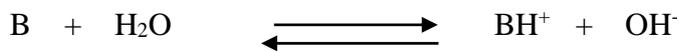
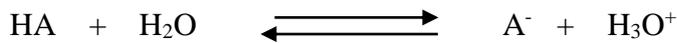
- A la neutralisation totale : $C_1V_1 = C_2V_2$: le pH est celui de l'acide faible BH^+ , de constante :

$$K_a = \frac{K_e}{K_b}$$

- Au-delà de l'équivalence, on a un mélange de deux acides : HA et BH^+ . Le milieu est donc acide.

I-8-4-Acide faible- Base faible

Dissociation partielle de l'acide et de la base :



Ceci conduit à:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \text{ soit : } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a' \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \text{ soit : } \text{pH} = \text{p}K_a' + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Comme les deux équilibres ont lieu dans la même solution, le pH est le même. Par suite, on peut écrire :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left\{ \text{p}K_a + \text{p}K_a' + \log \frac{[\text{A}^-][\text{B}]}{[\text{HA}][\text{BH}^+]} \right\}$$

À l'équivalence, il y a égalité des quantités d'acide et de base :

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$$

Et la neutralité électrique s'écrit, sachant que les ions de l'eau sont en quantité négligeable devant celles des ions formés :

$$[\text{A}^-] = [\text{BH}^+]$$

A l'équivalence, l'expression de pH devient :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}K_a')$$

Remarque :

Le pH à l'équivalence est indépendant de la concentration. Ce type de milieu, dont le pH ne varie pas par dilution est appelé quelquefois : tampon partiel.

I-9-Courbe de neutralisation

Un dosage par titrage acido-basique est une méthode de dosage consistant à mettre en œuvre une transformation acido-basique, appelée réaction de titrage, afin de déterminer la quantité de matière (ou la concentration) inconnue en acide ou en base contenu(e) dans une solution aqueuse.

I-9-1-Dosage pH-métrique

Lors d'un dosage pH-métrique, on trace la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{titrante}})$ représentant les variations du pH de la solution dans le bécher, en fonction du volume de la solution titrante versée.

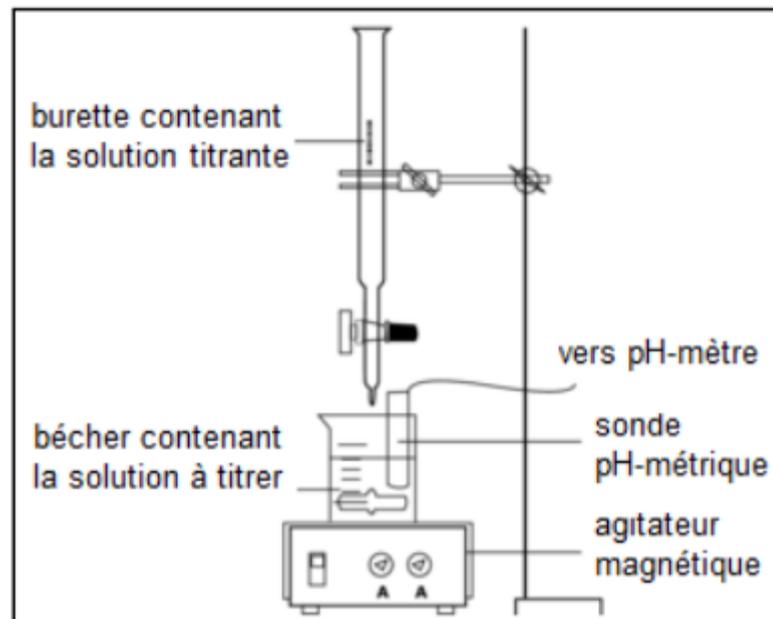
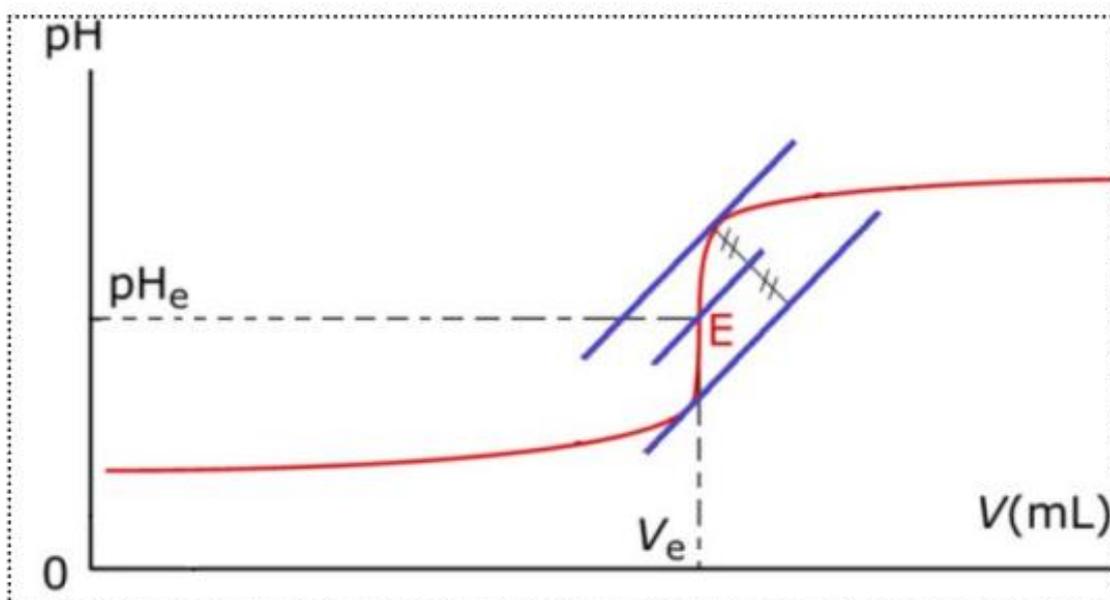


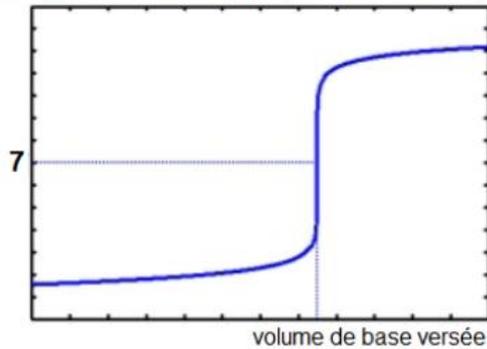
Figure VIII-3 : Schéma d'un montage pH-métrique

On remarquera la tangente d'inflexion verticale lorsque la neutralisation est complète et le saut de pH qui en résulte. Le volume à l'équivalence se repère grâce à la méthode des tangentes.

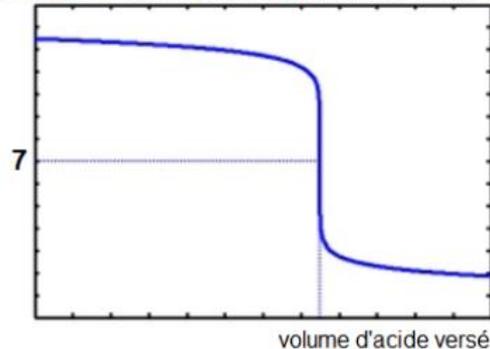


I-9-1-1-Allure des courbes de dosage

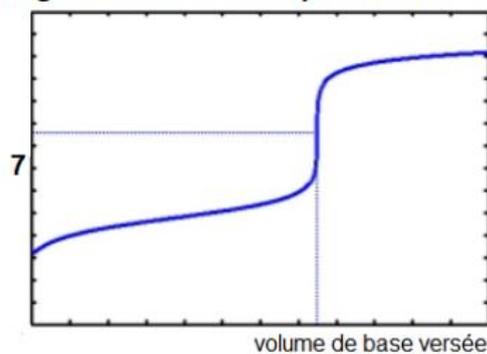
Titrage d'un acide fort par une base forte



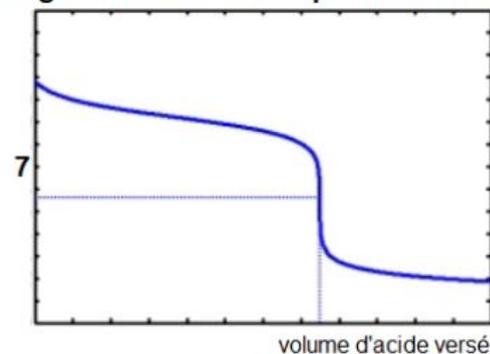
Titrage d'une base forte par un acide fort



Titrage d'un acide faible par une base forte

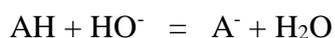


Titrage d'une base faible par un acide fort



I-9-1-2-Demi-équivalence

On appelle demi-équivalence, l'état qui correspond à l'introduction d'une quantité de réactif titrant moitié de celle qui est nécessaire pour l'équivalence



A la demi équivalence, on a versé une quantité d'ions HO^- qui a réagi avec la moitié de l'acide AH initial : il reste encore une moitié d'acide AH et il s'est formé une moitié d'ions A^- .

On a donc un milieu qui contient autant d'acide AH que de base A^- .

D'après la relation de Henderson : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

A la demi-équivalence, on a $[\text{A}^-] = [\text{A}] \longrightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log 1 = \text{pK}_a$

Remarque :

Autour de la demi-équivalence du titrage d'un acide faible par une base forte (ou d'une base faible par un acide fort), le pH de la solution est égal au pK_a du couple acide-base faible, ces solutions sont des exemples de solutions tampons. Elles sont constituées d'un mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée.

I-10-Dosage colorimétrique

C'est un dosage qu'on effectue avec l'ajout d'un indicateur coloré. Le volume à l'équivalence se repère par un changement de couleur de l'indicateur coloré. L'indicateur doit, cependant, être convenablement choisi afin qu'il soit adapté au dosage effectué.

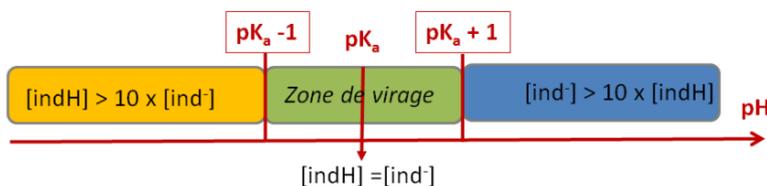
Indicateur coloré

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide/base dont la forme acide (notée indH) et la forme basique (notée ind⁻) ont des couleurs différentes, soit :

- Si [indH] > 10 x [ind⁻] : l'indicateur coloré à la teinte de sa forme acide
- Si [ind⁻] > 10 x [indH] : l'indicateur coloré à la teinte de sa forme basique

La relation de Henderson-Hasselbalch donne : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{ind}^-]}{[\text{indH}]}$

si $[\text{indH}] = 10 \times [\text{ind}^-]$	si $[\text{ind}^-] = 10 \times [\text{indH}]$
$\frac{[\text{ind}^-]}{[\text{indH}]} = \frac{1}{10}$	$\frac{[\text{ind}^-]}{[\text{indH}]} = 10$
$\log \frac{[\text{ind}^-]}{[\text{indH}]} = \log \frac{1}{10} = \log 0,1 = -1$	$\log \frac{[\text{ind}^-]}{[\text{indH}]} = \log 10 = 1$
$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{ind}^-]}{[\text{indH}]} = \text{pK}_a - 1$	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{ind}^-]}{[\text{indH}]} = \text{pK}_a + 1$



Remarque :

La zone virage en pratique peut être légèrement différente à celle théorique (comprise entre $\text{pK}_a - 1$ et $\text{pK}_a + 10$).

I-10-1-Choix de l'indicateur coloré

Les indicateurs colorés permettent de déterminer l'équivalence dans un dosage acido-basique. Pour cela, il faut impérativement que la zone de virage de l'indicateur soit la plus étroite possible et qu'elle « encadre » la zone de l'équivalence : le pH à l'équivalence doit se trouver dans l'intervalle de pH de virage de l'indicateur.

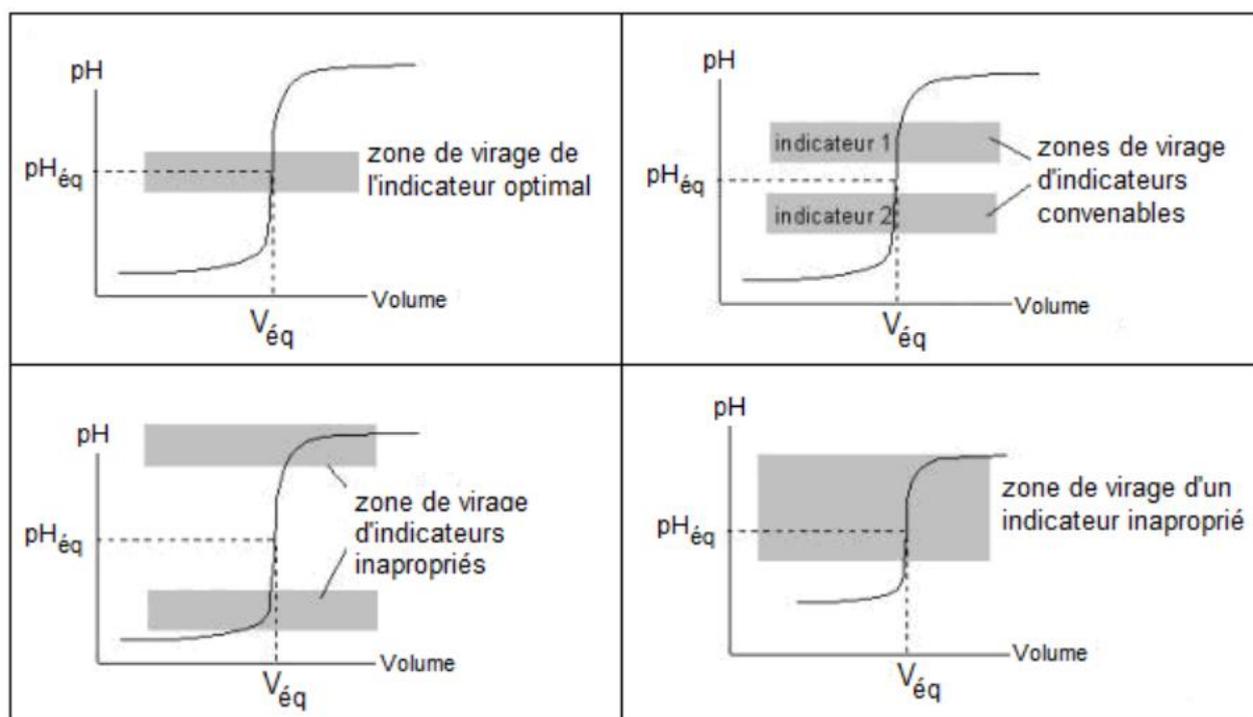
Le tableau ci-dessous donne quelques exemples montrant que les zones de virage des indicateurs sont très variées :

Tableau VIII-1 : Indicateurs colorés selon leur zone de virage

Indicateur	Domaine pH	pKa	Forme acide	Forme basique
violet de méthyle	0.0-1.6	0.8	jaune	bleu
bleu de thymol	1.2- 2.8	1.6	rouge	jaune
jaune de méthyle	2.9- 4.0	3.3	rouge	jaune
hélianthine	3.1- 4.4	4.2	rouge	jaune
vert de bromocresol	3.8- 5.4	4.7	jaune	bleu
rouge de méthyle	4.2- 6.2	5.0	rouge	jaune
rouge de chlorophenol	4.8- 6.4	6.0	jaune	rouge
bleu de bromothymol	6.0- 7.6	7.1	jaune	bleu
rouge de phénol	6.4- 8.0	7.1	jaune	rouge
mauve de crésol	7.4- 9.0	8.3	jaune	mauve
bleu de thymol	8.0- 9.6	8.9	jaune	bleu
phénolphthaléine	8.0- 9.8	9.7	incolore	rose
thymolphthaléine	9.3-10.5	9.9	incolore	bleu
jaune d'alizarine	10.1-12.0	11.0	jaune	rouge

-Un choix incorrect entraînera une détermination erronée du volume équivalent.

-L'indicateur est une espèce acido-basique, son introduction va donc perturber le système étudié. Il faut donc prendre soin de l'introduire en faible quantité pour ne pas déplacer l'équivalence.



Zones de virage de l'indicateur coloré lors de titrages acido-basiques

II-Les sels en solution

Un sel en solution passe à l'état d'ions libres. Pour les sels solubles, la concentration d'ions en solution peut être importante. Cependant, si on continue à dissoudre du sel solide, il arrive un moment où la solution devient saturée. Toute addition supplémentaire reste à l'état solide : elle précipite.

II-1-Solubilité

Une quantité maximale (g ou mole) de soluté dissous dans 1 litre de solution saturée selon des conditions précises de température, de nature du solvant et du soluté.

La solubilité, notée "s" s'exprime le plus souvent en g/L ou en mol/L.

Une solution est saturée si elle contient une quantité de soluté égale (ou supérieure) à la solubilité. Il y a donc précipitation.

Par convention, un composé est dit soluble si sa solubilité est supérieure à 0,1 mole par litre de solution

Un composé sera dit "peu soluble" si sa solubilité est inférieure à 0,1 mole par litre de solution. Le terme "insoluble" sera utilisé pour des composés très peu solubles.

Exemple :

- NaCl : $S \approx 6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. NaCl est dit composé très soluble.
- AgCl : $S \approx 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. AgCl est dit composé très peu soluble

II-2-Produit de solubilité

On a en présence, le solide en équilibre avec ses ions dissous. Soit A^+B^- la formule du sel peu soluble. L'équilibre de dissolution est hétérogène :

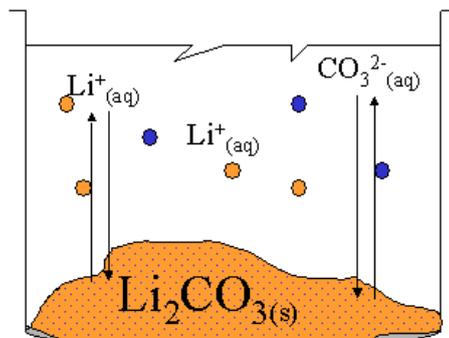


L'application de la loi d'action de masse :

$$[A^+] [B^-] = K_s$$

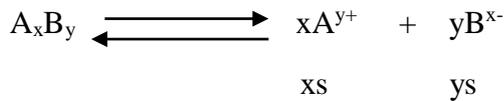
On appelle la constante d'équilibre K_s : produit de solubilité (elle ne dépend que de T).

Exemple :



Généralisation

Pour un solide de formule A_xB_y :

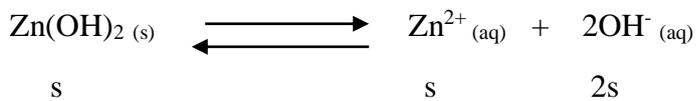


$$K_s = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$$

$$K_s = (xs)^x (ys)^y$$

$$s = \sqrt[x+y]{\left(\frac{K_s}{x^x y^y}\right)}$$

Exemple :



$$K_s = [Zn^{2+}] [OH^-]^2$$

$$K_s = s \cdot 4s^2 = 4s^3$$

Dans les tables des produits de solubilité, nous savons que $K_s = 4,5 \cdot 10^{-17}$ à 25°C.

$$4,5 \cdot 10^{-17} = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\left(\frac{K_s}{4}\right)} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

II-3-Déplacement de l'équilibre de solubilité

II-3-1-Influence de la température



Si $\Delta H > 0$:

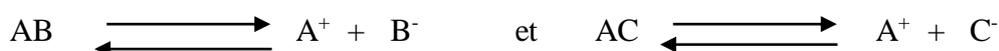
Si T augmente : déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique : sens direct : la dissolution augmente : K_s augmente : la solubilité augmente.

Si $\Delta H < 0$:

Si T augmente : déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique : sens indirect : la dissolution diminue : K_s diminue : la solubilité diminue.

II-3-2-Effet d'ion commun

Soit



A^+ : ion commun

L'ajout de AC dans la solution augmente la concentration de A^+ (ion commun) au niveau de l'équilibre.

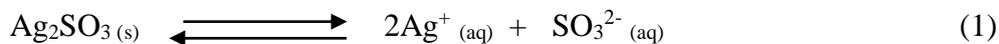
Donc il y a perturbation de l'équilibre qui va évoluer dans le sens de la diminution de la concentration de A^+ : sens indirect, ceci va augmenter la précipitation de AB. Par conséquent, il y a diminution de la solubilité de AB.

On dit qu'il y a recul de la solubilité par effet d'ion commun.

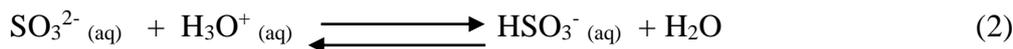
II-3-3-Effet du pH

Les sels peu solubles, d'acides faibles, deviennent solubles dans les acides forts. L'anion est, en effet, basique et il s'élimine de la solution par action sur H_3O^+ .

Exemple : Ag_2SO_3 .



L'ion SO_3^{2-} , conjugué de HSO_3^- , est basique. En milieu acide fort, il donne la réaction de l'équilibre :



Quand le pH diminue: $[H_3O^+]$ augmente : l'équilibre (2) se déplace dans le sens direct : $[SO_3^{2-}]$ diminue

Par conséquent : l'équilibre (1) se déplace dans le sens direct : solubilité augmente

D'une façon générale, la solubilité des sels d'acides faibles augmente quand le pH diminue. Il en est de même de la solubilité des hydroxydes.

Exemple :



$$K_s = [Fe^{3+}] [OH^-]^3$$

$$K_s = [Fe^{3+}] \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]} \right)^3$$

$$s = [Fe^{3+}] = K_s \left(\frac{[H_3O^+]}{K_e} \right)^3$$

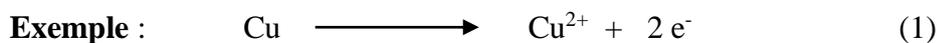
Si pH diminue : $[H_3O^+]$ augmente : la solubilité augmente.

Si pH augmente : $[H_3O^+]$ diminue : la solubilité diminue.

III-Les équilibre d'oxydo-réduction

III-1-Définition :

Oxydation : réaction au cours de laquelle un élément perd des électrons.



Réduction : réaction au cours de laquelle un élément gagne des électrons.



Oxydant : un composé capable de capter des électrons.

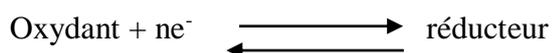
Réducteur : composé capable de céder des électrons.

Exemple :

Réaction (1) : Cu : réducteur et Cu^{2+} : oxydant

Réaction (2) : Ag^+ : oxydant et Ag : réducteur

L'oxydation et la réduction sont des réactions réversibles :



L'espèce ox et réd forme un couple d'oxydo-réduction (redox) : Ox/Red

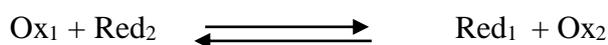
Exemple :

Réaction (1) : couple Ox/Red : Cu^{2+}/Cu

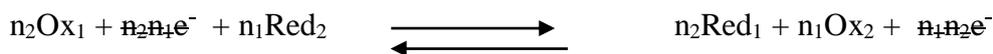
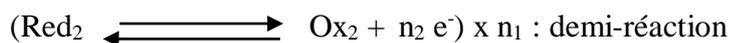
Réaction (2) : couple Ox/Red : Ag^+/Ag

III-2-Réaction d'oxydo-réduction

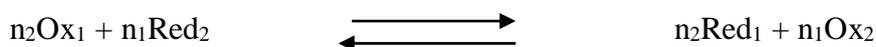
Elle fait intervenir deux couples redox car elle consiste en un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple :



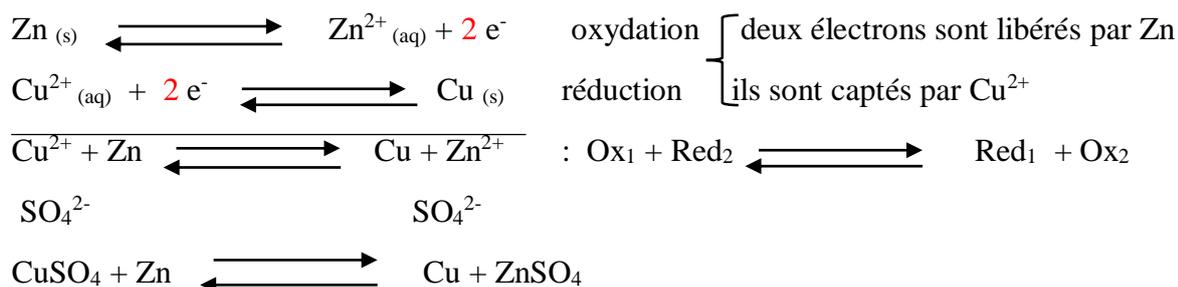
Plus en détail :



ceci revient à:



Exemple : $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} \text{SO}_4^{2-}{}_{(aq)}$



III-3-Nombre d'oxydation (n. o.)

Le nombre d'oxydation d'un atome est la charge fictive portée par cet atome si les électrons de liaison étaient attribués aux éléments les plus électronégatifs.

Pour déterminer le nombre d'oxydation, quelques règles sont à mentionner :

- Le nombre d'oxydation d'un atome à l'état libre est nul.

Exemple : n.o. (Cu) = 0 ; n.o. (Al) = 0

- Le nombre d'oxydation d'un atome à l'état d'ion monoatomique est égal à la charge de l'ion (charge fictive ou réelle).

Exemple: n.o. (Fe^{3+}) = 3; n.o. (Na^+) = 1; n.o. (Cl^-) = -1

- Le nombre d'oxydation de l'oxygène et de l'hydrogène sont respectivement -2 et +1.
- La somme des n.o., dans un groupement d'atomes, (molécule ou ion) est égale à la charge de ce groupement.

Exemples :

$$1) \text{NH}_3 : \Sigma \text{n.o.} = \text{n.o. (N)} + 3 \text{n.o. (H)} = 0$$

$$\text{Donc : n.o. (N)} = -3$$

$$1) \text{SO}_4^{2-} : \Sigma \text{n.o.} = \text{n.o. (S)} + 4 \text{n.o. (O)} = -2$$

$$\text{Donc: n.o. (S)} = +6$$

$$2) \text{ On cherche le n.o. du Mn dans le KMnO}_4 (\text{K}^+, \text{MnO}_4^-)$$

$$\text{n.o. (K)} + \text{n.o. (Mn)} + 4 \text{n.o. (O)} = 0$$

$$1 + x - 8 = 0 \text{ d'où : n.o. (Mn)} = 7$$

Exceptions

Le n.o. de l'oxygène = +2 dans OF_2 (F plus électronégatif que O) et >2 dans les peroxydes et superoxydes.

Le n.o. de l'hydrogène = -1 dans les hydrures ioniques (H plus électronégatif que le métal, exemple : Na^+H^-).

III-3-1-Application du nombre d'oxydation

Un élément dont la charge est élevée aura tendance à capter des électrons. Il aura un pouvoir oxydant élevé.

En utilisant le nombre d'oxydation, on définira l'oxydo-réduction de la façon suivante :

Oxydation : augmentation du n.o.

Réduction : diminution du n.o.

Donc, au n.o. le plus élevé correspond le pouvoir oxydant le plus grand.

Au n.o. le plus faible correspond le pouvoir réducteur le plus grand.

Exemple :

Action, en solution, du permanganate de potassium sur le sulfate de fer 2, en milieu acide.

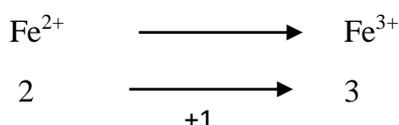
Il s'agit de déterminer les coefficients de la réaction :



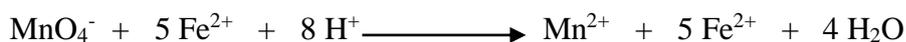
Les deux éléments Mn et Fe subissent l'oxydoréduction. Le manganèse est réduit de Mn (7) à Mn (2) :



Le fer (2) est oxydé à l'état Fe (3) :



La compensation de la diminution de n.o. dans la réduction par l'augmentation du n.o. dans l'oxydation, entraîne qu'il faut 5 Fe²⁺ pour 1 MnO₄⁻.



III-4-Potentiel d'oxydoréduction

Potentiel standard

Les différents pouvoirs d'oxydoréduction des couples d'éléments ont été mesurés empiriquement et classés dans des tables. Il s'agit du potentiel standard de réduction (E°).

Par convention : E° (H⁺/H₂) = 0 volt.

Ces potentiels standards sont mesurés selon les conditions particulières de pression : 1 bar, de concentration : 1 mol·L⁻¹ et de température : 25°C.

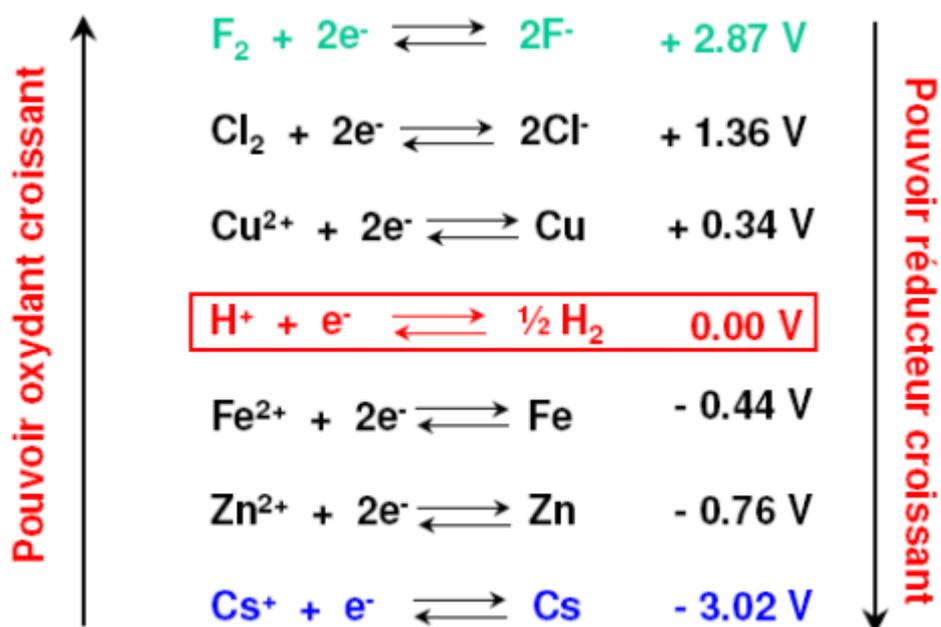


Figure VIII-4 : pouvoir oxydant et réducteur de certaines réaction d'oxydo-réduction

Supposons les deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 , de potentiels respectifs E_1° et E_2° , tels que : $E_1^\circ < E_2^\circ$.

En utilisant la règle du « gamma », il est possible de prévoir le sens de la réaction. En plaçant les couples sur une échelle de potentiel, l'oxydant le plus fort (Ox_2) réagira avec le réducteur le plus fort (Red_1) pour donner Red_2 et Ox_1 .

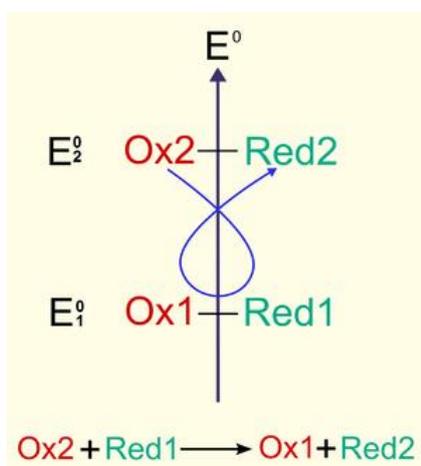
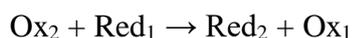
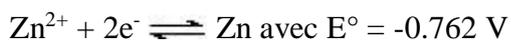
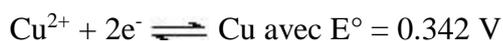
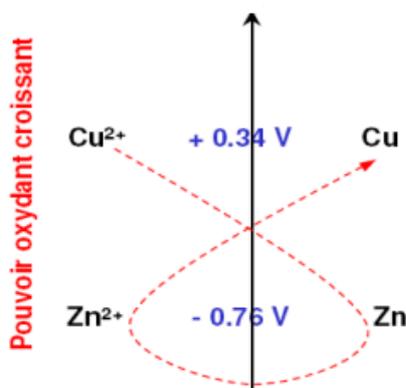


Figure VIII-5 : Règle du gamma

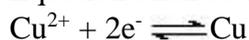
Exemple :



L'oxydant le plus fort des 2 couple est Cu^{2+} , le réducteur le plus fort est Zn. Seule une réaction entre Cu^{2+} et Zn est possible.



Equation bilan de la réaction :



III-5-Pile électrochimique

La pile est réalisée avec deux couple redox reliés par un pont salin. Chaque demi-pile constitue une électrode. Ainsi :

Zn^{2+}/Zn : Zn cède les électrons : pôle négatif.

Cu^{2+}/Cu : Cu capte les électrons : pôle positif.

L'électrode de Zinc se dissout : $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Il y a un dépôt sur l'électrode de Cuivre : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

Rôle du pont salin :

- Ferme le circuit électrique.
- Assure l'électroneutralité : migration de SO_4^{2-} dans la solution de Zn^{2+} et migration de Na^+ dans la solution de Cu^{2+} .

L'ensemble se comporte comme un générateur de courant électrique (électrons circulent de la lame de Zinc vers la lame de Cuivre). L'énergie fournie par la pile est égale au travail du déplacement des électrons de la réaction globale :



$$W = - n.F.E$$

Avec :

Chapitre VIII : Equilibre en solution

n : nombre de moles d'électrons échangés

F : 1 Faraday = 96500 Coulombs/mol d'électrons

E : f.e.m. : force électromotrice de la pile en Volts

Le travail W de cette réaction redox est transformé en énergie électrique fournie au milieu extérieur ou sous forme de force électromotrice E .

$$W = \Delta G$$

Pour toute réaction redox, on peut associer une pile équivalente (réalisable en pratique ou pas) avec :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\text{Si : } \Delta G^\circ = - n.F.E^\circ$$

E° : f.e.m. standard de la pile à l'équilibre (à $\Delta G = 0$)

On a donc :

$$E^\circ = RT \ln K / nF$$

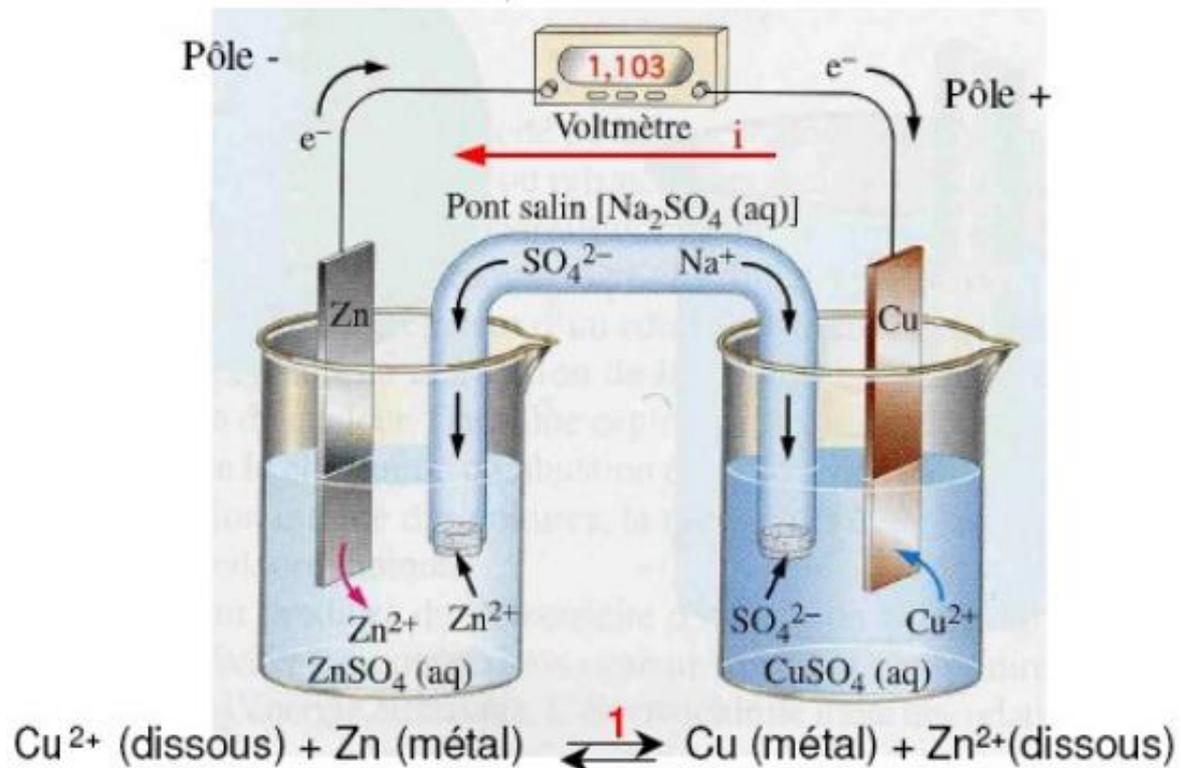


Figure VIII-6 : Montage d'une pile de Daniell

III-6-Loi de Nernst

Soit la demi pile : $a\text{Ox} \rightleftharpoons b\text{Red}$

L'équation de Nernst s'écrit :

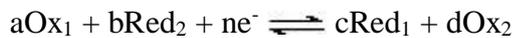
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Comme $\ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \times \ln 10$

On en déduit le terme $(RT/F) \cdot \ln 10 = 0.059$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Pour un système redox :



L'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}$$

Cette équation donne la force électromotrice d'une pile, en démontrant la différence de potentiel entre les deux électrodes.

Chapitre IX :
Eléments de cinétique
chimique

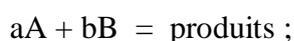
I-Cinétique chimique

On appelle cinétique chimique l'étude de l'évolution dans le temps des systèmes chimiques. Car, lors d'une réaction chimique, le passage d'un état initial à un état final ne se fait pas instantanément. Il demande un temps plus ou moins long. Et les lois de la cinétique chimique permettent de déterminer la vitesse propre à une réaction chimique.

À la base de la cinétique chimique, il y a la mesure de la durée de formation d'une quantité donnée de produit et de la disparition d'une quantité donnée de réactif.

II-Loi de vitesse d'une réaction

Pour une réaction impliquant 2 réactifs, A et B ; tel que :



Les mesures expérimentales ont montré que la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs affectés chacune d'un exposant :

$$v = k[A]^p [B]^q$$

La constante de proportionnalité k est appelée : constante de vitesse, elle dépend de la température.

Remarque :

Ne pas confondre $k(T)$ constante de vitesse et $K(T)$ la constante d'équilibre.

III-Ordre d'une réaction

Les exposants p et q sont : les ordres partiels de réaction. L'ordre est généralement un petit entier positif, mais peut aussi être nul, négatif ou fractionnaire. On dit que la réaction est d'ordre p par rapport à A et d'ordre q par rapport à B.

La somme : $p + q$ est : l'ordre global de la réaction. Les ordres de réactions ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

IV-Energie d'activation

Plusieurs facteurs cinétiques agissent sur la vitesse de la réaction, exemple : la nature du solvant, la concentration, les catalyseurs et la température.

Presque toutes les réactions chimiques se produisent plus rapidement lorsqu'on élève la température. L'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction ou d'un processus.

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

A : facteur pré-exponentiel

Chapitre IX : Eléments de cinétique chimique

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

T : Température absolue (en K)

E_a : énergie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

L'énergie d'activation est l'énergie qui doit être apportée au système chimique pour que la réaction ait lieu. Elle est supérieure ou égale à 0 et indépendante de la température.

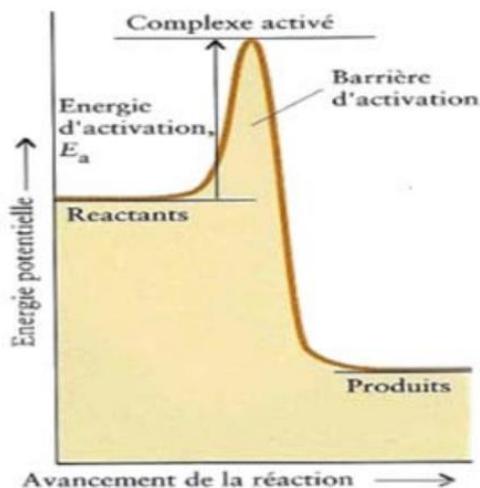
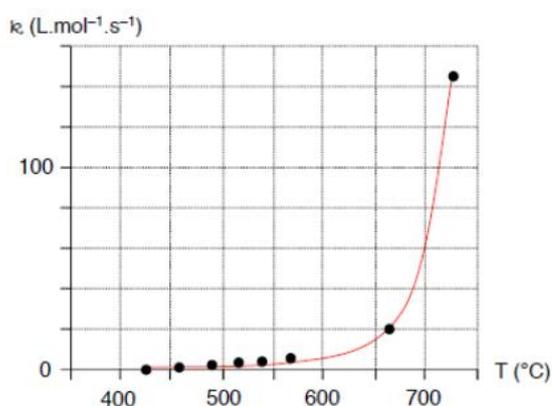


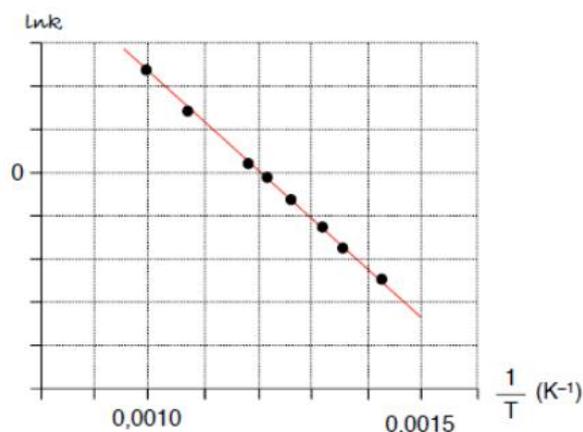
Figure IX-1 : Représentation de l'énergie d'activation d'une réaction chimique

IV-1-Détermination de k est de l'énergie d'activation

On peut déterminer la valeur de k en effectuant une même réaction à différentes températures. On obtient ainsi une série de mesurer rassemblant $k = f(T)$.



Il est aussi possible de déterminer l'énergie d'activation de la réaction par linéarisation en traçant la courbe d'évolution $\ln(k) = f(1/T)$. La loi d'Arrhenius donne $\ln(k) = \ln(A) - (E_a/R) \cdot 1/T$ ce qui correspond à une droite $y = ax + b$. Pour $x = 0$, on a $y = b = \ln(A)$ et la pente de la droite, est égale à $-E_a/R$.



IV-2-Détermination de l'ordre de réaction et de k

La méthode des vitesses relatives permet de déterminer l'ordre de réaction par rapport à chacun des réactifs. Pour ce faire, on compare les vitesses initiales à $T = \text{cte}$ pour une même réaction en faisant varier la concentration initiale d'un seul réactif à la fois. Si on double la concentration d'un réactif, la réaction est :

- d'ordre 0 si on n'observe aucun effet sur la vitesse.
- d'ordre 1 si la vitesse double.
- d'ordre 2 si la vitesse quadruple.

Lorsqu'on connaît l'ordre de réaction de chacun des réactifs, il devient possible de calculer la constante de vitesse k.

V-Réaction d'ordre 1

Soit une transformation chimique modélisée par la réaction chimique d'équation :



La concentration du réactif A impliqué dans une transformation chimique suit une loi de vitesse d'ordre 1 si sa vitesse de disparition évolue proportionnellement à sa réaction :

$$V = V_d = k [A]^1$$

V_d : vitesse de disparition du réactif A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

k : constante de vitesse (s^{-1})

[A] : concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

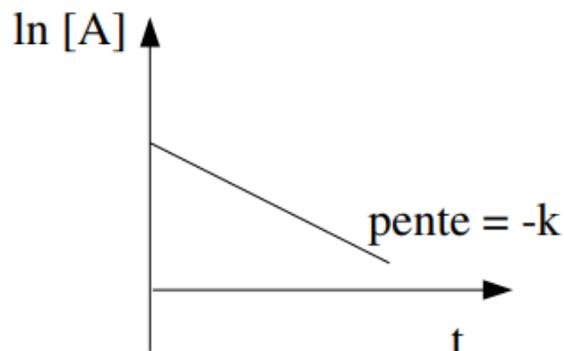
$$V = - \frac{d[A](t)}{dt}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt$$

$$\ln([A]/[A]_0) = -kt$$

Si $t = t_{1/2}$: demi-vie

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0,693/k \quad (\text{unité de } k : \text{s}^{-1})$$



Remarque :

Pour une réaction chimique : $aA \longrightarrow B + C$

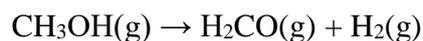
La vitesse de disparition sera :

$$V_d = -\frac{1}{a} \frac{d[A](t)}{dt} \quad \text{donc } V_d = -\frac{d[A](t)}{dt} = a \times k \times [A(t)]^1 = k' \times [A](t)$$

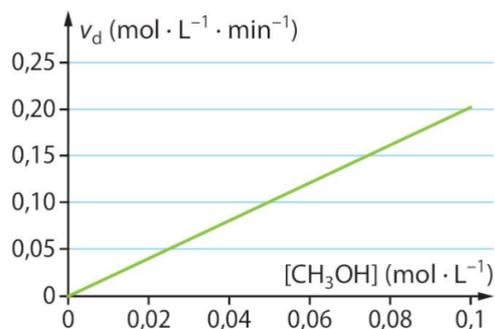
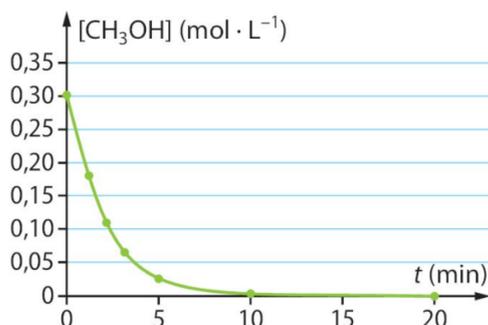
La concentration du réactif A en fonction du temps sera :

$$[A](t) = [A]_0 e^{-k't} \quad \text{avec } k' = a \times k$$

Exemple :



L'évolution de la concentration en méthanol au cours du temps suit une décroissance exponentielle (**graphe 1**). L'évolution de la vitesse de disparition en fonction de la concentration est une fonction linéaire : il y a proportionnalité entre les deux grandeurs (**graphe 2**). La réaction chimique modélisant la transformation du méthanol suit une loi de vitesse d'ordre 1.



VI-Réaction d'ordre 2

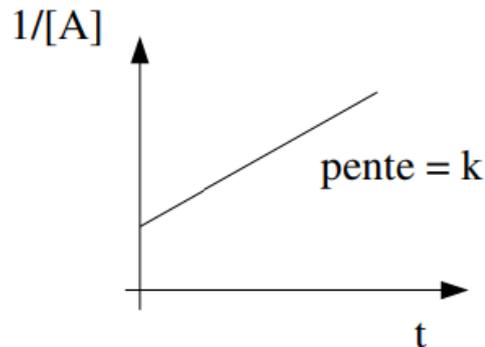


$$V = - (d[A]/dt) \quad V = k [A]^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} - d[A]/[A]^2 = \int_0^t k dt$$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

$$t_{1/2} = 1/(k[A]_0) \quad \text{unité de } k: \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



VII-Application biomédicale : Pharmacocinétique :

C'est l'étude de la façon dont un principe actif (PA) d'un médicament pénètre dans l'organisme. Les paramètres pharmacocinétiques d'un médicament, tels que la biodisponibilité (F), le volume de distribution (Vd), la clairance métabolique (Cl), la clairance rénale ou totale et la demi-vie d'élimination ($t_{1/2}$), sont fournis afin de choisir la meilleure stratégie d'administration et d'adapter les posologies pour son administration en future.

Quatre phase sont distinguées telles que :

- Absorption ;
- Distribution ;
- Métabolisme ;
- Elimination.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- R. Ouahès et B. Dévallez, Chimie générale, OPU, 1988, Alger.
- P. Arnaud, Cours de chimie générale, DUNOD, 2013, Paris.
- G. Dévoré, Cours de chimie, VUIBERT, 1969, Paris.
- <https://www.alloprof.qc.ca/fr/> consulté le 06/04/2022
- <https://www.lelivrescolaire.fr/> consulté le 06/04/2022
- <https://journals.openedition.org/bibnum/> consulté le 08/04/2022
- <http://www.bibnum.education.fr/> consulté le 09/04/2022
- <https://fr-academic.com/dic.nsf/frwiki/888987> consulté le 19/04/2022
- <https://energie-nucleaire.net/> consulté le 22/04/2022
- <http://www.chimie-industrielle.eb2a.com/> consulté le 13/05/2022
- <https://www.techno-science.net/> consulté le 21/05/2022
- <http://www.lachimie.net/> consulté le 23/05/2022
- <https://www.encyclopedie-environnement.org/> consulté le 02/06/2022
- <http://e.m.c.2.free.fr/> consulté le 26/06/2022
- <http://www.chim.lu/> consulté le 26/06/2022
- <https://www.nagwa.com/fr/> consulté le 05/05/2022
- <https://chemistrytalk.org/> consulté le 04/07/2022
- <https://www.universalis.fr/> consulté le 12/07/2022
- <https://www.pdfprof.com/> consulté le 21/07/2022
- <https://monde.ccdmd.qc.ca/> consulté le 27/07/2022
- <https://fr.khanacademy.org/> consulté le 02/08/2022
- <https://pharmacomedicale.org/> consulté le 26/08/22