

### 3.3 Limites de réaction

#### 3.3.1 Rendement

On part de réactifs pour former des produits, qu'obtient-on en fin de réaction ?

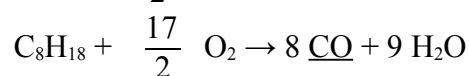
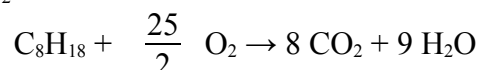
Plusieurs cas se présentent :

- on n'a que des produits
- on a un mélange de réactifs et de produits

Quelle quantité obtient-on par rapport aux prévisions ?

Pourquoi une réaction ne se produit pas nécessairement à 100% ?

- beaucoup de réactions sont *incomplètes*, parce qu'elles sont *équilibrées*. (Chapitre. 10)  
ex :  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$   
(l'équilibre chimique est lié à la température de réaction)
- A + B peut donner C ou D, se sont des réactions *concurrentes*.
- A + B peut donner C, qui lui même peut réagir avec A pour donner D, se sont des réactions *consécutives*.
- Les deux types de réactions précédentes peuvent se passer simultanément.  
Ex : réactions de combustion de composés organiques « brûler », réaction avec  $\text{O}_2$  (air)  
« essence » (mélange d'hydrocarbures :  $\text{C}_n\text{H}_m$ ) représente ici l'octane  $\text{C}_8\text{H}_{18}$   
famille des alcanes :  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$



L> très toxique

on part d'un litre d'octane  $\rho = 0,702 \text{ g.cm}^{-3}$

-> au départ (1) : rendement *théorique* en  $\text{CO}_2$

$$m = 702 \text{ g} \quad n_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = \frac{702}{114} = 6,16 \text{ mol}$$

$$M = 114 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$6,16 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \rightarrow 8 \cdot 6,16 = 49,26 \text{ mol CO}_2$$

$$\times 44 = 2167 \text{ g CO}_2 = \mathbf{2,167 \text{ kg CO}_2}$$

En pratique : on obtient 1880g  $\text{CO}_2$

$$\text{Rendement en CO}_2 = \frac{1880}{2167} \cdot 100 = 86,7 \%$$

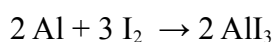
$$\text{Rendement (en produit)} = \frac{\text{quantité de produit obtenue}}{\text{quantité de produit théorique}} \cdot 100$$

La *quantité* peut être exprimée en *masse*, en *mole* ou en *volumes* (pour les gaz)

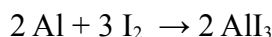
Un rendement de **100%** correspond à une **réaction complète**.

#### 3.3.2 Réactifs limitants

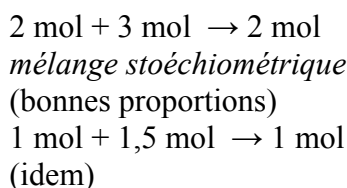
- Soit la réaction :



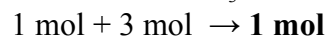
- Lecture : deux moles d'aluminium (métal) réagissent avec trois moles d'iode (non-métal) pour former deux moles d'iodure d'aluminium



Si on engage



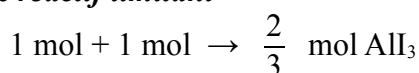
Réaction complète : rendement de 100% de  $\text{AlI}_3$



réactif en défaut      réactif en excès

1 mol de Al réagira avec 1,5 mol de  $\text{I}_2$  = excès d'  $\text{I}_2$

Le réactif en **défaut** est appelé **réactif limitant**



réactif en excès      réactif en défaut

$\frac{2}{3}$  mol de Al ont réagi

excès =  $\frac{1}{3}$  mol Al

Vérification via **bilan matière**

Avant      1 mol Al + 1 mol  $\text{I}_2$   
                 27 g      254 g

Après       $\frac{2}{3}$  mol  $\text{AlI}_3$

**Conseil** : c'est le réactif en **défaut** (limitant) qui détermine la quantité de produits formés

ex : 30 g Al + 350 g  $\text{I}_2$  on obtient 325 g  $\text{AlI}_2$

Rendement : 86%

### 3.3.3 Conversion (du réactif) et sélectivité (en produit)

**Conversion** (taux de conversion) **du réactif**  $\rightarrow \%$

$\frac{\text{quantité de réactif transformée}}{\text{quantité de réactif engagée}} \cdot 100$
---

**Sélectivité** (en produit)  $\rightarrow \%$

$\frac{\text{quantité de produit formée}}{\text{quantité maximale de ce produit qui aurait pu se former au départ du réactif TRANSFORMÉ}} \cdot 100$
--

Ex :

(I)  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  réaction complète

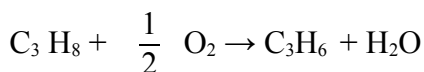
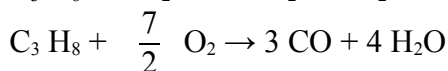
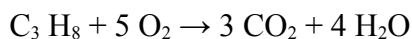
exp.    36,5g    60g      58,5g    18 g  
         1 mol    **1,5 mol**    1 mol    1 mol  
                 **excès**

$M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$

À la fin : il reste 20 g de NaOH

Conversion du NaOH =  $40/60.100 = 66,7\%$   
 du HCl = 100%

(2) Oxydation du *propane* (alcane avec  $n = 3$ )  $C_3H_8$



propène

$C_nH_{2n} = \text{Alcènes}$

3 mol  $C_3H_8$   
 $O_2$  en excès  $\rightarrow$  IN  $\rightarrow$  REACTEUR  
 Catalyseur (chap. XI)  $\rightarrow$  OUT  $\rightarrow$  Exp. (via analyse chromatographique en phase gazeuse: GC)  
 1,2 mol  $C_3H_8$   
 0,6 mol  $C_3H_6$   
 1,3 mol CO  
 2,3 mol  $CO_2$

1) Conversion de propane ?  $\frac{3-1,2}{3} = \frac{1,8}{3} = 0,6 = \text{rapport } 60\%$

2) Rendements en produits (par rapport  $C_3H_8$  *engagé*)

3 mol  $C_3H_8$  donne 9 mol  $CO_2$ , 9 mol CO et 3 mol  $C_3H_6$

$$R_{CO_2} = \frac{2,3}{9} = 0,256 \rightarrow 25,6 \%$$

$$R_{CO} = \frac{1,3}{9} = 0,144 \rightarrow 14,4 \%$$

$$R_{C_3H_6} = \frac{0,6}{3} = 0,2 \rightarrow 20 \%$$

3) Sélectivité en produits (par rapport  $C_3H_8$  converti)

$$S_{CO_2} = \frac{2,3}{5,4} = 0,427 \rightarrow 42,7 \%$$

$$S_{CO} = \frac{1,3}{5,4} = 0,24 \rightarrow 24 \% \quad \Sigma = 100$$

$$S_{C_3H_6} = \frac{0,6}{1,8} = 0,333 \rightarrow 33 \%$$

On peut vérifier que

$$S_i = \frac{R_i}{\text{conv. réactif}}$$

## Chapitre 4 : Les réactions chimiques (II) Principaux types de réactions

### 4.1 la périodicité des propriétés chimiques

*Question :*

Quelle est l'**origine** du tableau périodique de Mendelév ?

↳ constat de données expérimentales : si on range les éléments par ordre croissant de masse (atomique), les mêmes propriétés réapparaissent **périodiquement**  
 ↳ classement en lignes/colonnes

*périodes familles ou groupes*

*Cause ?* Structure électronique des atomes (Chapitre VII)

↳ Conséquences majeures sur le **réactivité** de éléments

### 1.1 Groupes 1 et 2

Groupe 1 ALCALINS	Groupe 2 ALCALINOS-TERREUX
Li – Na – K – Rb – Cs cations $M^+$ Métaux très réactionnels	Be – Mg – Ca – Sr – Ba cations $M^{2+}$ Métaux un peu moins réactionnels
<u>Composés</u>	
avec $O_2$ $H_2O$ $M_2O \rightarrow MOH$ oxyde hydroxyde $H_2$ hydrure $MH$ $X_2$ halogénure $X^- MX$ réaction avec l'eau $M + H_2O \rightarrow \text{hydroxyde} + H_2$	$H_2O$ $MO \rightarrow M(OH)_2$ oxyde hydroxyde $H_2$ hydrure $MH_2$ $MX_2$ idem

Règle générale : les éléments appartenant à un même groupe possèdent des propriétés fort semblables.

### 1.2 Les halogènes (groupe 17) et les gaz rares (groupe 18)

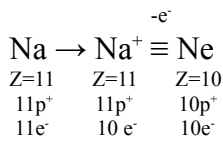
Groupe 17 : halogènes : F – Cl – Br – I

- anions  $X^-$
- Non-métaux diatomiques  $X_2$
- $F_2 - Cl_2 - Br_2 - I_2$
- très réactionnels, surtout les plus légers (fluor >>> chlore > brome > iode)

Groupe 18 : Gaz rares : He, Ne, Ar, (Kr, Xe, Rn)

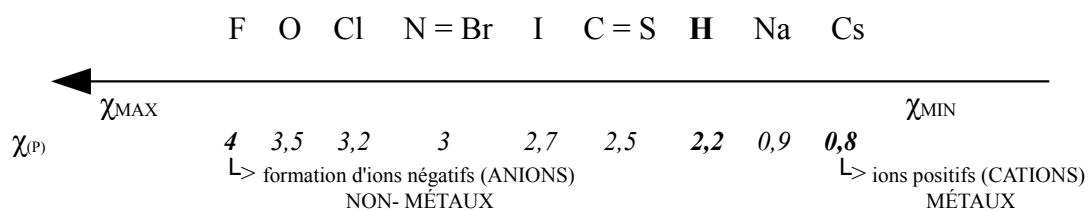
- très peu réactionnels, quasi inertes
- très stables

### 1.3 le concept d'électronégativité



Constat : tendance marquée des éléments pour former des ions isoélectroniques avec le gaz rare le plus proche

- Concept d'**électronégativité** : mesure de la tendance qu'a un atome dans un composé, à attirer vers lui les électrons
- Échelle empirique de PAULING -  $\chi_{(P)}$



(fig.2.12 p.79 Atkins-Jones)

### 4.2 Réactions de précipitation

#### 4.2.1. Solubilité et précipitation

- composé *soluble* (parce que **solvatation**)
- composé *insoluble* ( $< 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ )

Solvatation ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  hydratation)

- composé IONIQUE  $\rightarrow$  séparation en *ions solvatés* (hydratés) [« sel » dans eau :  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ ]
- composé MOLÉCULAIRE  $\rightarrow$  solvatation de molécules entières [« sucre » dans eau]

Composé ionique : pourquoi se dissout-il ?  $\rightarrow$  dans le solide : attractions électrostatiques entre ions de signes contraires.

#### Loi de Coulomb

$$F = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{dépend du milieu})$$

$\epsilon_0$  = permittivité électrique du vide (+/- de l'air)

dans un autre milieu :  $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$        $\epsilon_r \rightarrow$  permittivité électrique *relative* = **constante diélectrique**

Pour l'eau :  $\epsilon_r = 80$  (très grande)

$$F_{\text{dans eau}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} = \frac{F_{\text{vide/air}}}{80}$$

$$\begin{array}{l} \text{Ex : } \text{NaCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}} \\ \quad \quad \quad \text{L} > [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+ \text{ (cfr. Chap. 7)} \\ \quad \quad \quad \text{(Liaisons chimiques de « coordination »)} \end{array}$$

Conséquence de la présence d'ions dans une solution (la solution devient **conductrice** du courant électrique)

- les électrolytes *solides* sont rares
- dans les électrolytes *liquides*, on distingue :
  - les **solutions**
  - les **sels fondus** ( $T > T_{\text{fusion}}$ )

Non-électrolyte :  $\alpha = 0$  : pas d'ions

$$\text{HCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}^+ + \text{Cl}^-$$

- $\text{CH}_3\text{COOH}$  (acide acétique (vinaigre), électrolyte faible)  $\alpha \ll 1 \approx 0,01$  ou moins
- méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) : non-électrolytes :  $\alpha = 0$

- l'eau très pure ne comporte quasi par d'ions, elle est **isolante**
- L'eau de ville est riche en **ions** et est donc **conductrice**

↳  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$   
 ( $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$  sont responsables de la *dureté de l'eau*, ils créent des précipités de carbonates en présence de  $\text{CO}_3^{2-}$ )

$$\underline{\text{AgCl}} + \text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{NO}_3^-_{\text{aq}} \text{ (ce n'est pas du NaNO}_3\text{)}$$

Réaction de précipitation → Formation d'un composé insoluble au départ d'une solution d'électrolytes.

$\text{Na}^+_{\text{aq}}, \text{NO}_3^-_{\text{aq}} \rightarrow$  **ions spectateurs** : présents et restent inchangés, ils ne participent pas à la réaction.

Ex 2 : Précipitation du chromate de plomb  $\text{PbCrO}_4$  (pigment jaune)

Équation moléculaire :  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{PbCrO}_4 + 2 \text{KNO}_3$

↓  
Équation ionique :  $\text{Pb}^{2+}_{\text{aq}} + 2 \text{NO}_3^- + 2 \text{K}^+_{\text{aq}} + \text{CrO}_4^{2-}_{\text{aq}} \rightarrow \text{PbCrO}_4 + 2 \text{NO}_3^- + 2 \text{K}^+_{\text{aq}}$

↓  
Équation ionique réduite :  $\text{Pb}^{2+}_{\text{aq}} + \text{CrO}_4^{2-}_{\text{aq}} \rightarrow \text{PbCrO}_4$

#### 4.2.4. Règles de solubilité (F69)

**Solubles :**

- Composés des éléments du groupe 1 (alcalins) +  $\text{NH}_4^+$  (ammonium)
- $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  SAUF  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$
- $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$
- sulfates, SAUF calcium, strontium, baryum, (groupe 2 alcalino-terreux), argent, plomb (II), mercure)

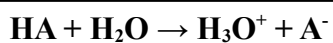
**Insolubles :**

- carbonates, chromates, phosphates, oxalates ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )
- sulfures SAUF groupe 1, 2 et ammonium
- hydroxydes et oxydes SAUF groupes 1 et 2 (cfr : Chapitre 8 : aspect quantitatif)

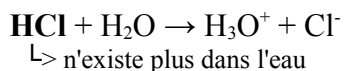
### 4.3 Les réactions acides-bases (voir Chap. XII)

#### 4.3.1. Acides et bases en solution aqueuse

a) **Acide**  $\rightarrow$  définition d'ARRÉHNIUS : Un acide est une substance hydrogénée qui en solution dans l'eau libère des protons ( $\text{H}^+$ ) qui se combinent à des molécules d'eau  $\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$  (ion *hydronium*)



$\rightarrow$  Acide fort  $\alpha = 1$  : dissociation totale ( $\rightarrow$ )



si on engage 1 mol HCl dans 1L d'eau

$$C_{\text{HCl}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

engagée

Dans la solution, on a

$$1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ d'H}_3\text{O}^+ = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

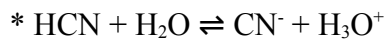
$$1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ de Cl}^- = [\text{Cl}^-]$$

(voir Chap.10)

$$\text{HCl} = \text{acide fort} \quad C_{\text{HCl}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]$$

Il y a environ 10 acides forts (chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, nitrique, sulfurique, perchlorique, chlorique)

Acide **faible** :  $\alpha \ll 1$  dissociation partielle  $\rightleftharpoons$  équilibre chimique



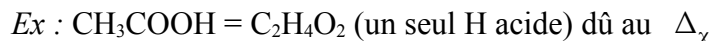
$\hookrightarrow C_{\text{HCN}} = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-]$  (dissocié + non-dissocié)

$$[\text{CN}^-] = \alpha C_{\text{HCN}}$$

$$[\text{HCN}] = (\alpha - 1) C_{\text{HCN}}$$

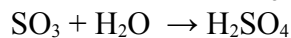
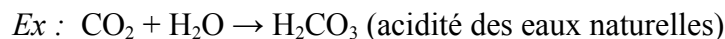
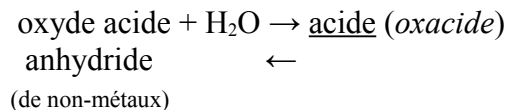
ex :  $\alpha = 0,0001$

\* Acides organiques : faibles (groupement/fonction *carboxyle*  $\text{COOH}^-$ , acide)



$\text{HCOOH} \ll \text{H}_2\text{CO}_2$  » acide formique

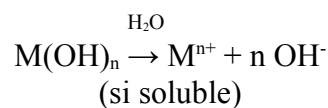
\* Certains **oxydes** sont acides (« oxydes acides »)



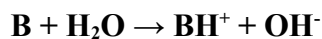
$\rightarrow$  responsables des pluies acides, grand impact sur l'environnement



b) **base**  $\rightarrow$  définition d'ARRÉHNIUS : substance qui, en solution aqueuse produit des ions hydroxyde ( $\text{OH}^-$ )

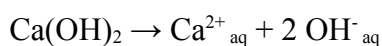


Généralisation :



Définition de BRONSTED : base = accepteur de  $\text{H}^+$ , acide = donneur de  $\text{H}^+$

Bases fortes : hydroxydes alcalins, alcalino-terreux (solubles)



$$[\text{OH}^-] = 2 C_{\text{Ca(OH)}_2}$$

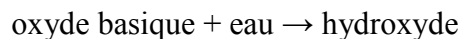


## Bases faibles

*exemples* : ammoniac, amines, méthylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), réagit partiellement avec l'eau pour donner du méthylammonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ )

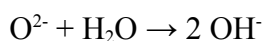
Aussi :  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  responsables de mauvaises odeurs)

Certains oxydes sont des bases : oxydes basiques



Exemple : hydratation de la chaux vive (réaction très violente)

N.B. : l'ion oxyde ( $\text{O}^{2-}$ ) est une base forte (Chapitre 12)



( $\text{O}^{2-}$  n'existe pas dans l'eau)

### 4.3.2. Caractère acido-basique dans le tableau périodique

À gauche (métaux, on trouve les éléments (métaux) qui donnent des oxydes basiques et à droite on trouve les éléments (non-métaux) qui donnent des oxydes acides. Les oxydes amphotères (comportement intermédiaire) sont ceux des éléments : Be, B, Al, Ga, Ge, Sn, Sb, Pb, Bi (correspond +/- aux semi-métaux, mais léger décalage vers la gauche), comportement soit acide, soit basique, en fonction du partenaire.

#### ***Résumé des différents types d'oxydes :***

- oxydes *ACIDES* (non-métaux) réagissent avec l'eau pour former des oxacides et avec les bases pour former des sels
- oxydes *BASIQUES* (métaux) réagissent avec l'eau pour former des hydroxydes et avec les acides pour former des sels
- oxydes *AMPHOTÈRES* réagissent comme des oxydes acides ou basiques en fonction du réactif avec lequel ils réagissent
- oxydes *NEUTRES* « anhydrides formels » ne réagissent pas dans l'eau, ni avec les acides et les bases (ex : CO, HCOOH, NO)

N.B. : certains cas sont plus complexes

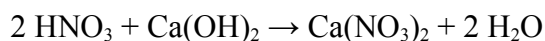
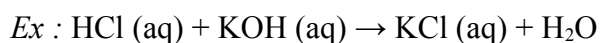


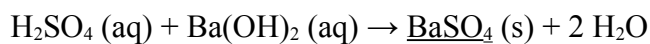
### 4.3.3. Réactions de neutralisation

*neutralisation :*

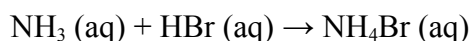


Les sels solubles sont tous des ***électrolytes forts*** ; dissociés à 100% en ions en solution aqueuse.





↓

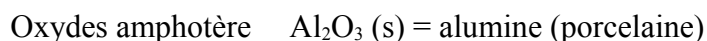
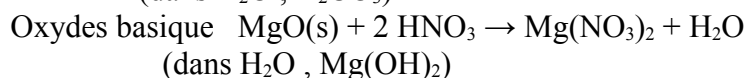
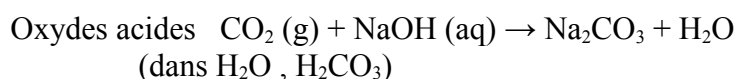


**Sel** = Association du **cation** venant de la **base** et de l'**anion** venant de l'**acide**.

En réalité, la réaction acide-base se ramène souvent à la formation d'eau. (*cfr.* Chap.XII)



*Ex* : Au départ d'oxydes



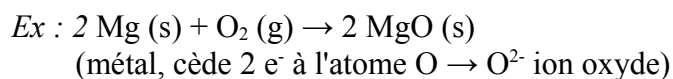
- réagit comme oxyde basique  
+ acide :  $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 6 \text{HNO}_3 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$   
(nitrate d'aluminium)
- réagit comme oxyde acide  
+ base :  $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 2 \text{NaOH} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$   
(tétrahydroxoaluminate de sodium)  
(*cfr.* Tables de nomenclature)

N.B. : Toutes ces réactions se déroulent **sans variation du nombre d'oxydation**.

#### 4.4 Réactions d'oxydoréduction (REDOX)

##### 4.4.1. Oxydation et réduction

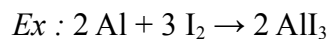
Quand un métal est exposé à l'air → « s'oxyde », il se transforme en oxyde.



- Mg est oxydé
- O est réduit

**OXYDATION** : perte d'électron(s)  
**RÉDUCTION** : gain d'électron(s)

N.B. : « oxydation » n'implique pas nécessairement réaction avec l'oxygène !



(oxydé en  $\text{Al}^{3+}$ ) (réduit en  $\text{I}^-$ )

#### 4.4.2. Concept du nombre d'oxydation et sa détermination

**a) Définition** : N.O. = charge  *fictive* \* représentant le nombre d'électrons  *formellement*  perdus (N.O. Positif) ou gagnés (N.O. Négatif) par rapport à l'atome neutre.

\* surtout dans les composés moléculaires

N.O. : chiffre romain

Ex : CaO    Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    (ions monoatomiques, N.O. = charge de l'ion)  
(+II)(-II)    (+III) (-II)

**b) Détermination des N.O.** → règles de base (*cf*: Atkins)

1. Éléments dans leur « *forme élémentaire* » :  
H<sub>2</sub>   O<sub>2</sub>   N<sub>2</sub>   Cl<sub>2</sub>   Na   Fe   P<sub>4</sub>   S<sub>8</sub>
2. Dans une molécule ou un ion polyatomique, la somme des N.O. de tous les éléments doit être égale à la charge totale (zéro si neutre).
3. Métaux alcalins dans un composé → + I  
Métaux alcalino-terreux dans un composé → + II
4. Les N.O. Sont déterminés en fonction des *électronégativités* des atomes concernés : l'atome le plus électronégatif attire à lui les électrons, il devient donc  *négatif*  (N.O. négatifs)  
→ Fluor : - I  
→ Oxygène : toujours - II, *sauf*: 1) F<sub>2</sub>O    O : + II  
2) dans les peroxydes, ion O<sub>2</sub><sup>2-</sup>    O : - I  
(*ex*: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

N.B. : idem pour le soufre : S<sup>2-</sup> : -II  
S<sub>2</sub><sup>2-</sup> : -I (*ex*: FeS<sub>2</sub> *PYRITE*)

→ Hydrogène : avec les métaux → H : - I  
avec les non-métaux → H : + I    (voir *électronégativité*)

*ex* : NaH = *hydrure* de sodium ; H<sub>2</sub>S = *sulfure* d'hydrogène

→ halogènes autres que F : - I *sauf* dans les combinaisons avec l'oxygène ou avec un autre halogène plus électronégatif (c-à-d placé plus haut dans le groupe).

Ex (1) :    SO<sub>2</sub>        SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>        NH<sub>4</sub><sup>+</sup>        Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (*dichromate*)  
(+IV)(-II)    (+VI)(-II)    (-III)(+I)    (+VI)(-II)

Ex (2) : composés du carbone (+IV = N.O. maximal pour C, voir tableau périodique)  
CO<sub>2</sub>    CH<sub>4</sub>    CO    CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*dichlorométhane*)  
(+IV)(-II)    (-IV)(+I)    (+II)(-II)     $\chi^H < \chi^C < \chi^{Cl}$   
N.O. C = O  
Cl = -I  
H = +I

→ BrCl : chlorure de brome ( $\chi^{Cl} > \chi^{Br}$ )

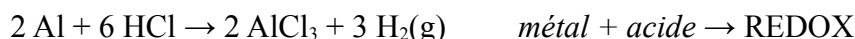
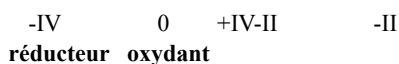
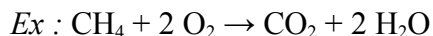
→ ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> : N.O. Cl = + VII (N.O. max de Cl, l'ion Cl<sup>7+</sup> n'existe pas !!! charge fictive !!)

#### 4.4.3. Oxydants et réducteurs

Réaction REDOX : échange d'électrons entre un élément qui s'oxyde (oxydé par action de l'**oxydant**) et un élément qui se réduit (réduit par action d'un **réducteur**).

**Oxydant** = espèce qui provoque l'oxydation, il capte les électrons, elle est **réduite** (son N.O. diminue)

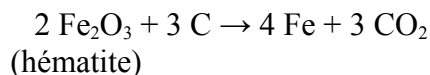
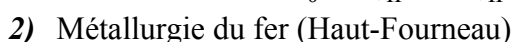
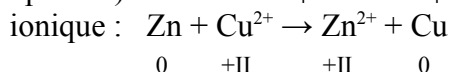
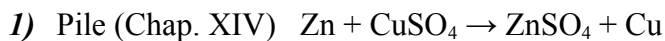
**Réducteur** = espèce qui provoque la réduction, elle est **oxydée** (son N.O. augmente)



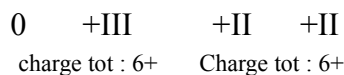
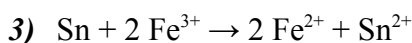
#### 4.4.4. Équilibrage de réactions redox simples

Principe : Nombre total d'électrons cédés par le réducteur = nombre total d'électrons captés par l'oxydant.

Ex :



	Au départ	Type de réaction	Au final	Nombre d'électrons échangés
C	0	oxydation	+IV	12
Fe	+III	réduction	0	12



#### 4.4.5. Équilibrage des réactions REDOX en solution

##### 4.4.5.1. Étapes

1. calcul des N.O. → identifier les espèces réduites ou oxydées
2. Écrire les équations partielles caractéristiques des 2 « demi-réactions » (oxydation et réduction)
3. Équilibrer les équations partielles :
  - pour tous les éléments sauf H et O
  - en traduisant la variation de N.O. en un nombre d'électrons échangés.

(= *bilan du nombre d'électrons*)

4. Respecter le principe de conservation des charges en impliquant :
- soit des  $H^+$  (en milieu *acide*)
  - soit des  $OH^-$  (en milieu *basique*)

(= *bilan des charges*)

5. Respecter le principe de conservation de la matière en ajoutant des molécules d'*eau*

(= *bilan matière*)

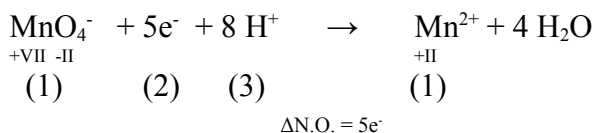
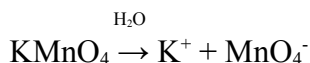
6. Réaction globale : faire la somme des équations partielles
- dans le même milieu
  - en multipliant éventuellement les équations pour que le nombre d'électrons échangés soit le même

#### 4.4.5.2. Exemples d'équations partielles

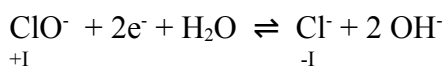
N.B. : Écriture conventionnelle : dans le sens de la réduction



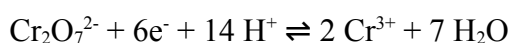
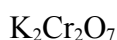
Ex 1 : permanganate (de potassium)



Ex 2 : hypochlorite (de sodium) [un des constituants de l'eau de Javel] en milieu basique



Ex 3 : dichromate (de potassium) en milieu acide

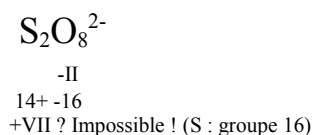


#### Principaux oxydants

- $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$
- $S_2O_8^{2-}$  (persulfate)  $\rightarrow 2SO_4^{2-}$

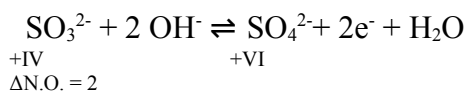
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- $\text{O}_3$  (*ozone*)  $\rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{PbO}_2 / \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+}$
- $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2 \rightarrow \text{X}^-$
- $\text{XO}_3^-$  (*halogénates*)  $/ \text{H}^+ \rightarrow \text{X}_2$  ou  $\text{X}^-$

Quel est le N.O. Du soufre dans  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ?

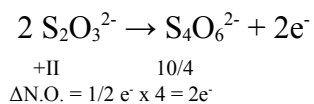
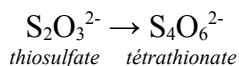


« persulfate » est en réalité : peroxydisulfate (8 O : 6 (-II) et 2 (-I) : peroxy  $\text{O}_2^{2-}$ ) [Chap.VIII]

Réducteur en milieu basique : sulfite



Réducteur : thiosulfate

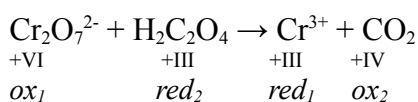
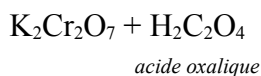


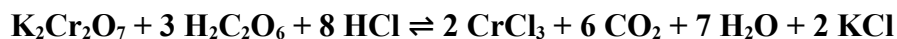
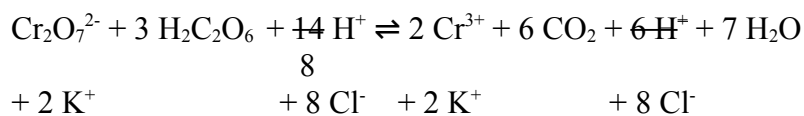
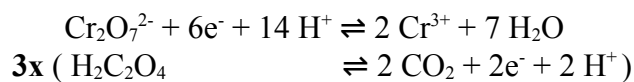
Autres réducteurs

- métaux alcalins, alcalino-terreux
- Al, Zn, Fe, Cr...
- composés hydrogénés de non-métaux
  - $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$        $\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_4$  (P)
  - III                      *phosphine*
  - $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2$
- $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+$

#### 4.4.5.3. Réaction redox globales : somme d'équations partielles

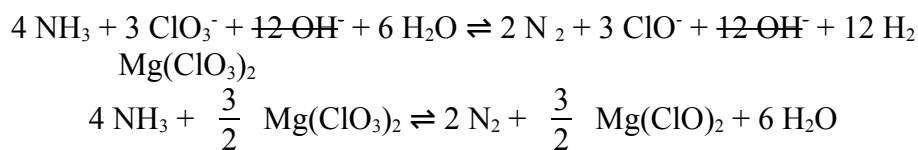
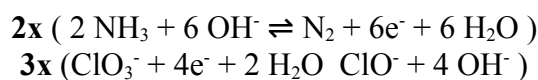
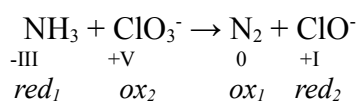
Ex 1 : en milieu acide :






Ex 2 : en milieu basique :

$\text{NH}_3 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$  en milieu NaOH  
 $\rightarrow$  hypochlorite +  $\text{N}_2$



## Chapitre 5 : Propriétés des gaz

Introduction : les états de la matière

<i>solide</i>	<i>liquide</i>	<i>gaz</i>
		
Empilement d'atomes ou de molécules (d'ions) qui ne se déplacent pas (rares exceptions : électrolytes solides)	Molécules en interaction mais <i>mobiles</i>	Molécules séparées et en mouvement permanent. Elles occupent spontanément tout le volume disponible.
<b>Incompressibles</b>		<b>Compressibles</b>
<i>Volume et forme définis</i>		<i>Volume défini mis forme adaptable</i>

### 5.1 La Pression

Définition :  $P = \frac{F}{S} = \frac{\text{force}}{\text{surface}} = \frac{N}{m^2} = N \cdot m^{-2} = Pa \text{ (Pascal)}$

Origine de la pression : collisions de molécules avec les parois et entre elles

Mesure : Colonne barométrique (TORRICELLI) [unité : Torr]

1 « atm » (atmosphère) = 76 cm Hg = 760 mm de Hg = 760 Torr

$\rho_{Hg} = 13,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$P_{\text{atm. « normale »}} = 101\,325 \text{ Pa} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \text{ [} 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar]}$

### 5.2 Loi des gaz

a) Loi de BOYLE (-MARIOTTE)

À température et quantité de matière constantes,  $P \cdot V = C^{te}$

→ la pression est inversement proportionnelle au volume  $P \sim \frac{1}{V}$   $y = \frac{1}{x} \rightarrow \text{hyperbole}$

1 mol à 0°C	P (atm)	V(L)
	1	22,4
	2	11,2
	4	5,6
	8	2,8

b) Loi de CHARLES

Pour une quantité donnée de gaz à pression constante, le volume varie linéairement avec la température :

$$V \sim T \quad V = C^k \cdot T \quad \left[ \frac{V}{T} = C^{te} \right]$$

limite absolue [ZERO ABSOLU] → **température absolue** → en Kelvin (K) [échelle toujours positive]



### c) Principe d'AVOGADRO

#### Expérience

→ Dans les mêmes conditions de température et de pression, un nombre donné de molécules de n'importe quel gaz occupe toujours le même volume.

→ le *volume molaire* (volume d'une mole) de tous les gaz « parfaits » (comportement « idéal ») est une constante.

→ À 0 °C, P = 1 atm  $V_m = 22,4 \text{ L}$  « conditions TPN, température, pression normale »

À 25 °C, P = 1 atm  $V_m = 24,4 \text{ L}$

À 0 °C, P = 1 bar  $V_m = 22,7 \text{ L}$

d) Loi des gaz parfaits : somme des observations antérieures

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

$R = c^{\text{te}}$  des gaz parfaits (SI : **8,31 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>** ou **0,082 L.atm.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>**)

Pour une quantité donnée de gaz :

$$\frac{P \cdot V}{T} = C^{\text{te}} = n \cdot R$$

→ on retrouve  $V_m$  via cette formule  
condition TPN (0 °C, 1 atm), 1 mol

$$\frac{1 \cdot 8,31 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

### **5.3 Volume molaire et masse volumique**

( $V_m$ ) gaz environ 1000 fois plus élevés que ceux des liquides et des solides  
 $\rho_{\text{gaz}}$  très faibles, souvent exprimées en g.L<sup>-1</sup> ou g.dm<sup>-3</sup>

$\rho_{\text{gaz}} = f(\text{nature du gaz})$

$V_m = \text{constante}$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{n \cdot V_m}$$

connaître  $\rho$  → déterminer la masse molaires  $M$  (g.mol<sup>-1</sup>)

- quand la température augmente,  $V_m$  augmente,  $\rho_{\text{gaz}}$  diminue
- un gaz chauffé devient moins dense

Conséquence « l'air chaud monte » application : montgolfières.

### **5.4 Mélanges de gaz**

Rappel : les gaz sont toujours miscibles en toutes proportions.

Ex : air N<sub>2</sub> (78%) + O<sub>2</sub> (21%) + Ar (env. 1%) + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>

→ Dans un mélange de gaz (qui ne réagissent pas entre eux), les gaz « s'ignorent »  
 → ils se comportent comme s'ils étaient tout seuls

$$P_{tot} = P_A + P_B + \dots = \sum P_i$$

**Loi de Dalton**

$P_i$  = Pressions partielles

$$P_{tot} = P_A + P_B$$

$$(n_A + n_B) \cdot \frac{RT}{V} = n_A \cdot \frac{RT}{V} + n_B \cdot \frac{RT}{V}$$

Relation entre  $P_i$  et  $P_{tot}$  ?  $\frac{P_A}{P_{tot}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_{tot}} = X_A$

$X_A$  = fraction molaire de A dans le mélange

$$P_i = X_i \cdot P_{tot} \quad 0 < X_i < 1 \quad X_i = 1 \rightarrow \text{espèce pure}$$

Ce concept s'applique aux solutions (mélanges homogènes)

$$X_{solvant} + X_{soluté(s)} = 1$$

### 5.5 Modèle cinétique des gaz

a) 4 hypothèses :

- 1) Les molécules d'un gaz sont animées de mouvements aléatoires incessants ( $f(T^\circ)$ )  
 → Température d'un gaz = mesure de la vitesse moyenne des molécules → *cfr.* Zéro absolu
- 2) Les molécules se déplacent en ligne droite jusqu'à ce qu'elles se heurtent mutuellement ou heurtent une paroi.
- 3) Les molécules sont infiniment petites  
 → Leur volume « propre » (volume occupé par les molécules) est très faible
- 4) Aucune interaction entre molécules sauf les collisions (pas de réaction chimique)

b) vitesse moyenne

→ Dans un gaz à une pression et une température données : distribution de vitesses : distribution de MAXWELL – BOLTZMANN (*cfr.* Atkins)

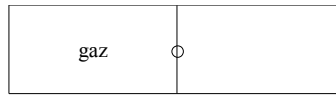
Quand la température augmente, la vitesse augmente et la distribution est plus étendue.

c) vitesse moyenne

$$\bar{v} \sim \frac{T}{M} \rightarrow \boxed{\bar{v} \sim \sqrt{\frac{T}{M}}} \quad \text{si} \quad T \cdot 2 \rightarrow \bar{v} \cdot \sqrt{2}$$

Loi de GRAHAM pour l'effusion moléculaire → fuite d'un gaz à travers un petit orifice

→ Les molécules les plus rapides ( $v_{moy\ max}$ ) ont statistiquement plus de chance de passer dans le compartiment de droite



$$\rightarrow t_{\text{effusion}} \sim \sqrt{M}$$

Ex : Application à l'enrichissement de l'uranium en  $^{235}\text{U}$  (peu abondant) par rapport au  $^{238}\text{U}$  (le plus abondant)

Minerai d'U  $\rightarrow$  gaz  $\text{UF}_6$  ( $^{235}\text{UF}_6$ ;  $^{238}\text{UF}_6$ )

Pratique :  $\frac{(t_{\text{eff}})_A}{(t_{\text{eff}})_B} = 1,004 \rightarrow$  cascade de séparations successives  $\pm 4000 \sim 17$  ha

### 5.6 Gaz réels

$\rightarrow$  Loi des « gaz parfaits » : loi « limite »

- molécules petites : volume occupé par elles est considéré comme négligeable
- aucune interaction entre molécules

$\rightarrow$  Ces hypothèses ne sont strictement valables que si la pression est *suffisamment* faible

$\rightarrow$  **Comportement « idéal » d'un gaz parfait :  $P = 0$  (vide)**

$\rightarrow$  si la pression augmente, les forces intermoléculaires deviennent significatives  $\rightarrow$  « *gaz réel* »

Loi des gaz réels : équation de Van Der Waals.

$$\left( P + a \cdot \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$b = \text{covolume} =$  volume propre des molécules ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$a, b =$  constantes (dépendantes de la nature du gaz)

(la pression est modifiée par l'effet des interactions entre molécules)

**Conclusion** : Le modèle (*simplifié*) des gaz « *parfaits* » est d'autant plus vrai que :

1) la pression est basse

2) la  $T \gg T^{\circ}_{\text{ébullition}}$

## Chapitre 6 : La thermochimie

**6.1. Énergie, chaleur et enthalpie****6.1.1. Sources d'énergie**

Biomasse (*renouvelable [annuel]*) → Carburants fossiles (gaz, charbon, dérivés du pétrole) [*non-renouvelables*]  
 →  $\text{CO}_x$  (+  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  ...)

? Hydrogène ?  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Alternatives :

- énergie nucléaire (*Fission* : éléments lourds (U) ; *Fusion* : éléments légers (D+T))
- énergie solaire
- énergie éolienne

Ces alternatives sont des choix scientifiques et politiques

**6.1.2. Formes d'énergie**

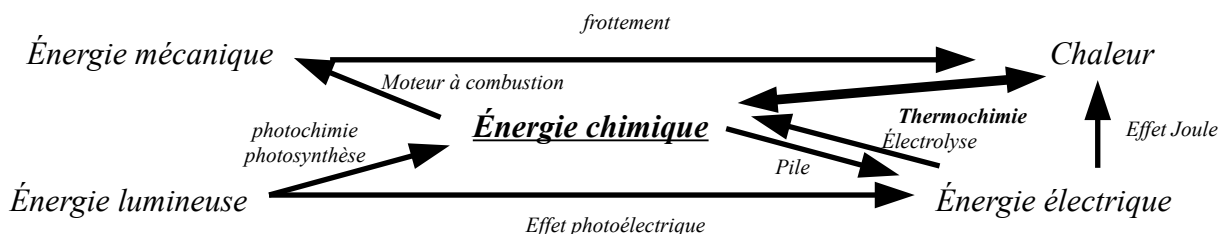
**Énergie** → Capacité à effectuer un travail → « utile » ; capacité de libérer de la chaleur « souvent inutile » → « pertes d'énergie »

**Travail**

- mécanique ( $E_p \rightarrow \int F \cdot dx$  ,  $E_c$ )
- électrique → « potentiel électrique »  $\int q \cdot d$
- chimique : formation de molécules « *énergie chimique* » = « énergie interne »

**6.1.3. Transferts et conservation de l'énergie**

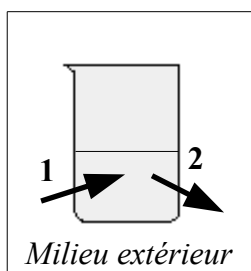
L'énergie est stockée sous *différentes formes* → transferts d'une forme à l'autre



→ Principe de la conservation de l'énergie = **premier principe de thermodynamique**  $E_{\text{tot}} = \text{constante}$

La *thermochimie* est l'étude des échanges de chaleur (dégagée/absorbée) accompagnant les réactions chimiques

#### 6.1.4. Transferts de chaleur

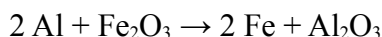


Le milieu extérieur est a priori l'univers, en pratique, on utilise un *calorimètre* : système isolé

**1** : Transfert de chaleur milieu extérieur → système (absorbe la chaleur ; réaction **endothermique**)

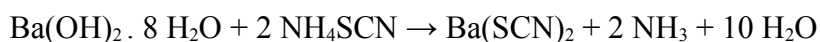
**2** : Transfert système (libère de la chaleur ; réaction **exothermique**) → milieu extérieur

Ex : exothermique



Al a une très grande affinité pour l'oxygène → métallurgie : « aluminothermie » (très exothermique)

Ex : exothermique

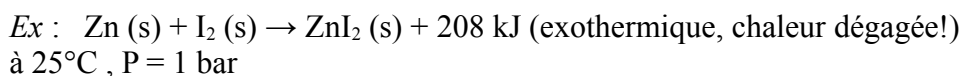


application : mélanges 'auto-réfrigérants', autre exemple :  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  dans l'eau

Transfert de chaleur (propriété *extensive*, sa valeur dépend de la taille de l'échantillon ; ex. masse)  
→ entre zones de  $T^\circ$  différentes (propriété *intensive* ; ex. Toutes les grandeur molaires (M, etc.)

#### 6.1.5. Notion de l'enthalpie

a) Définition : *enthalpie* ( $H$ ) = mesure de l'énergie du système qui peut être libéré sous forme de chaleur (« contenu enthalpique »)



$\Delta H$  : variation d'enthalpie

Définition : enthalpie : quantité de chaleur échangée (absorbée/dégagée) à pression constante.

$\Delta H = q_p$  constante

(si réaction à volume constant → autre notion – *cfr.* BAC 2)

b) L'enthalpie est une fonction d'état : sa valeur ne dépend que de l'état initial et de l'état final,  
 $\Delta H$  ne dépend pas du « chemin parcouru » → analogie avec l'*altitude*

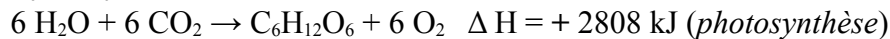
Pour toute fonction d'état  $X$  :  $\Delta X = X_f - X_i$

Réaction chimique  $R \Rightarrow P$

$i \quad f$

$$\Delta H = H_p - H_R$$

H = fonction d'état  $\rightarrow \Delta H_{aller} = -\Delta H_{retour}$



vient du soleil

c) Référence (arbitraire) pour l'échelle d'enthalpie (cfr. altitude :  $k = 0 \rightarrow$  niveau de la mer)

$H = 0J$  pour tous les corps purs simples dans leur *état d'agrégation le plus stable* \*, sous une pression de référence de 1 bar

Rappel : 1 bar =  $10^5$  Pa (1 atm = 101 325 Pa)

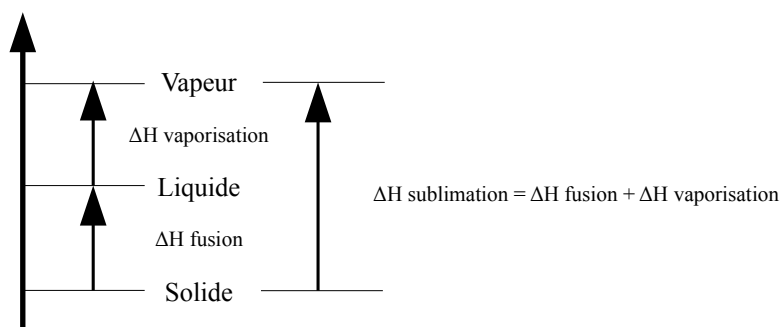
Tables de valeurs d'enthalpie  $\rightarrow P = P_{ref}$ ,  $T = 25^\circ C$  (298 K)

\* État d'agrégation le plus stable ?

- $H_2(g)$ ,  $O_2(g)$ , Fe (s)  
 $O_3(g)$  (ozone)  $\rightarrow$  moins stable
- C  $\rightarrow$  graphite  $C_{gr}$  (mine de crayon)  
 $\rightarrow$  diamant  $C_{diamant}$   
 $\rightarrow$  fullerènes  $C_{60}$

Existence de plusieurs formes moléculaires différentes d'un même élément  $\rightarrow$  phénomène d'*allotropie* : existence de plusieurs « formes allotropiques »

d) Enthalpie de changement d'état (physique)



L'enthalpie est fonction de la température

$H_2O$  : Tables :  $(\Delta H_{vap}) 25^\circ C =$   
 $(\Delta H_{vap}) 100^\circ C =$

## 6.2. Enthalpie des transformations chimiques

### 6.2.1. Équations thermochimiques

= équation stœchiométrique accompagnée de la variation d'enthalpie → **enthalpie de réaction**  $\Delta H_r$



Q dégagée → EXO  $\Delta H_r = - 890 \text{ kJ}$  (pour une mole de  $\text{CH}_4$ )



Remarques :

- $\Delta H \rightarrow$  propriété *extensive* kJ  
Tables → valeurs *molaires* (propriété *intensive* [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ])
- $890\,000 \text{ J} = E = mc^2$   
 $\Delta H \rightarrow \Delta E \rightarrow \Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} \rightarrow$  ici  $\Delta m \sim 10^{-11} \text{ kg}$ , environ 1 ng

ceci est négligeable par rapport aux masses engagées mais prouve que la *Loi de la conservation de la matière* de Lavoisier n'est pas *rigoureusement exacte*.

### 6.2.2. Enthalpie standard (état de référence) de réaction

- L'état standard se rapporte aux composés purs sous  $P = 1 \text{ bar}$

*Attention :* La température ne fait pas partie de la définition de l'état standard

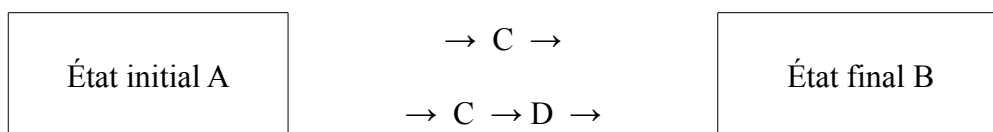
- *Enthalpie standard de réaction* :  $R_{\text{état standard}} \rightarrow P_{\text{état standard}}$   
 $\Delta H_r^0 =$  enthalpie de la réaction qui conduit des réactifs dans leur état standard en produits dans leur état standard.

N.B. : BAC 1 → on est toujours à  $25^\circ\text{C}$

→ on est toujours dans les conditions standard

### 6.2.3. Loi de Hess : calcul indirect des chaleurs de réaction

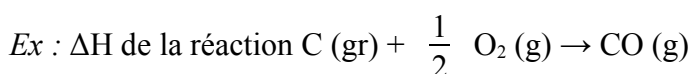
Conséquence immédiate de la notion de *fonction d'état*



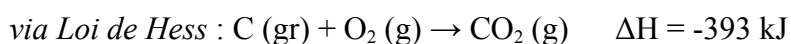
$$\Delta H_{A \rightarrow B} \neq f(\text{chemin parcouru/nombre d'étapes}) = H_B - H_A$$

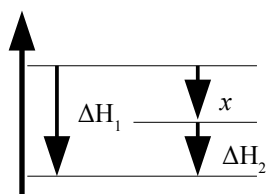
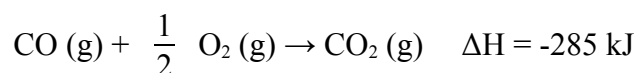
Loi de Hess → L'enthalpie de la réaction globale est la somme des enthalpies des réactions des différentes étapes conduisant des mêmes réactifs aux mêmes produits.

Intérêt → accès à des  $\Delta H_r$  pour des étapes « théoriques » (pas faisables expérimentalement)



pas mesurable directement car problème de sélectivité → d'office mélange  $\text{CO} + \text{CO}_2$





$$x = -393 + 285 = -108 \text{ kJ}$$

→ Accès à des données thermodynamiques qui ne sont pas accessibles directement par l'expérience

#### 6.2.4. Enthalpies de combustion (réaction d'un « combustible » avec l'oxygène)

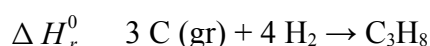
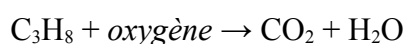
Ex : méthane, charbon, essence, ... composé organique (C-O-H)

Principe → toujours les mêmes produits :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

Intérêt ?

1) Calcul indirect de  $\Delta H_r^0$  au départ des  $\Delta H_r^0$  des réactifs et des produits

Ex : propane



Par la Loi de Hess :

$$\Delta H_c^0 \text{ H}_2 \text{ (g)} = -286 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_c^0 \text{ C (gr)} = -394 \text{ kJ/mol} \quad \text{Intensive}$$

$$\Delta H_c^0 \text{ C}_3\text{H}_8 \text{ (g)} = -2220 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_c^0 \text{ R} = -2326 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_c^0 \text{ P} = -2220 \text{ kJ} \quad \text{Extensive}$$

$$\Delta H_r^0 = -2326 + 2220 = -106 \text{ kJ}$$

$\Delta H_f^0$  (formation) du propane (cfr.

2) Mesure de la valeur d'un carburant

2 expressions possibles :

- Enthalpie spécifique (kJ/g)
- Densité d'enthalpie (kJ/L)

Intérêt ? → selon l'utilisation du carburant

\* par unité de masse : « meilleur carburant » =  $\text{H}_2$ ! → critique pour les applications spatiales (fusées)

\* Par unité de volume : « meilleur carburant » = essence (octane) → critique dans le transport automobile



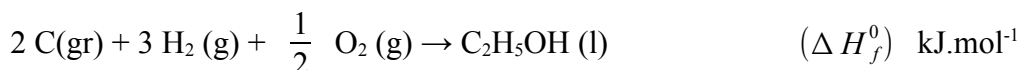
### 3) Valeur énergétique des aliments (carburant du corps humain)

#### 6.2.5. Enthalpies standard de formation

a) définition :  $\Delta H_f^0$  = enthalpie de la réaction de formation d'un composé au départ des corps purs simples dans leur état le plus stable et sous P = 1 bar

Tables  $\Delta H_f^0$  à 25°C

Ex 1 : éthanol – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (l)  $\Delta H_f^0$  ?



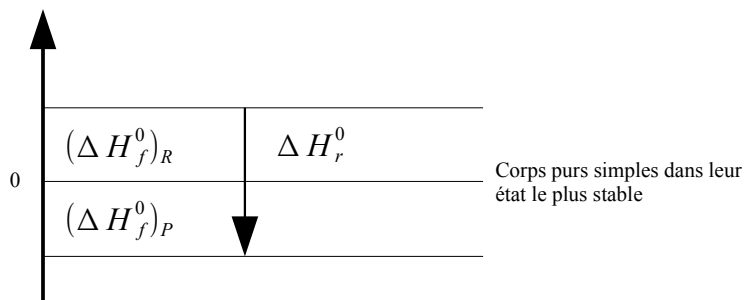
Pour les corps purs simples dans leur état le plus stable :  $\Delta H_f^0 = 0$

C<sub>grB</sub>  $\Delta H_f^0 = 0$       C<sub>diamant</sub>  $\Delta H_f^0 = +1,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ex 2 : Nitrate d'ammonium (Explosif)



b) calcul de n'importe quel  $\Delta H_r^0$  au départ des  $\Delta H_f^0$  des réactifs et des produits



#### Loi de Hess

$$\Delta H_r^0 = (\Delta H_f^0)_P - (\Delta H_f^0)_R$$

!!! Par rapport à la formule basée sur  $\Delta H_c^0$  (Chapitre 6.2.4.) : *inverse* !

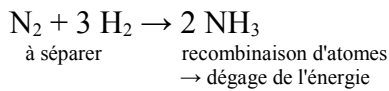
#### 6.2.6. relation avec les enthalpies de liaison et de dissociation (lien avec Chapitre 7, 8, 9)

définition : Enthalpie (« énergie ») de liaison : donnée en valeur absolue, définie dans le sens de la *dissociation* de la liaison

$\Delta H_L(E_L)$  = variation d'enthalpie associée à la dissociation d'une liaison chimique  
signe de  $\Delta H_L$  :

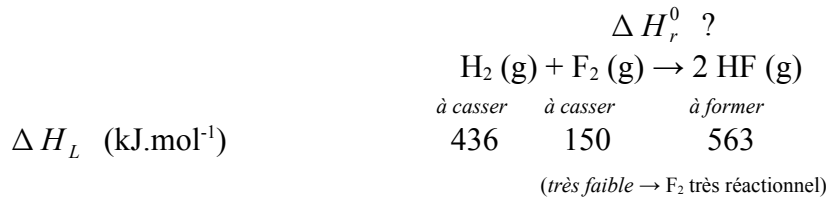
- on casse les liaisons (endo)  $> 0$
- on forme les liaisons (exo)  $< 0$

→ Réaction chimique ?

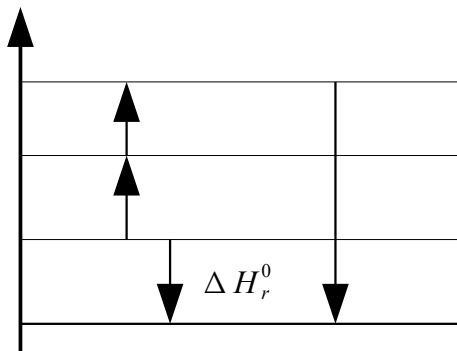


exprime le bilan énergétique de la réorganisation des  $e^-$  entre les atomes  $\leftarrow \Delta H_r^0$  de cette réaction  $= \Delta H_f^0$

Ex : synthèse de HF (acide fluorhydrique) au départ de  $\text{H}_2 + \text{F}_2$



$\Delta H_L$  (kJ.mol<sup>-1</sup>)



$$\Delta H_r^0 = 436 + 150 - 1126 = -540 \text{ kJ (pour 2 mol de HF)}$$

$$(\Delta H_f^0)_{\text{HF}} = -270 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Vocabulaire :  $\Delta H_{\text{atomisation}}$  (transformation de substances en *atomes gazeux*)

- pour un gaz diatomique :  $\Delta H_{\text{atom}} = \Delta H_{\text{dissociation}} = \Delta H_L$
- pour un solide monoatomique :  
ex :  $\text{Na (s)} \rightarrow \text{Na (g)} \quad \Delta H_{\text{atom}} = \Delta H_{\text{sublimation}}$

## Chapitre 7 : Structure électronique et période des propriétés

Feux d'artifice → émission de lumière de couleur → reflet de la structure électronique des éléments concernés

→ c'est en analysant la lumière émise par les atomes que l'on a compris leur structure interne (début XIX<sup>ème</sup>)

### 7.1 Méthodes d'observation des atomes : échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement

#### 7.1.1. La lumière : aspect ondulatoire et corpusculaire

##### a) nature ondulatoire

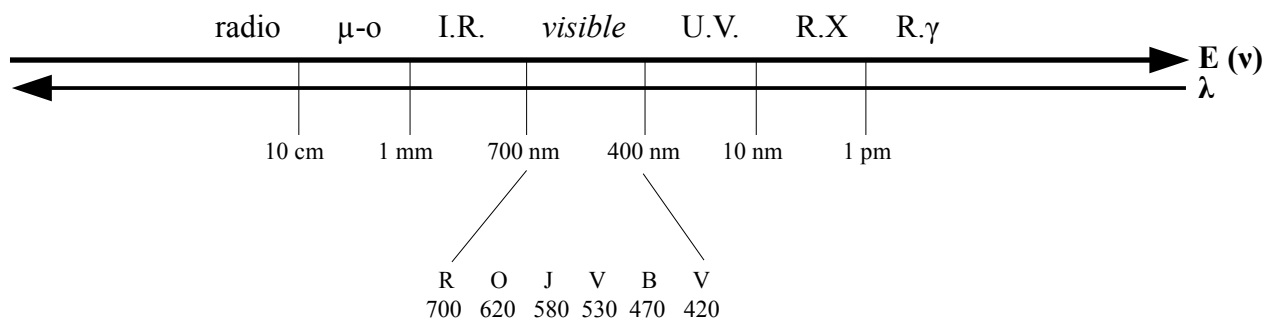
*Lumière* (onde constituée de 2 champs oscillants perpendiculairement l'un à l'autre et à la direction de propagation : électrique et magnétique) : radiation électromagnétique

→ onde caractérisée par sa *longueur d'onde* :  $\lambda$

$$\lambda \cdot \nu = c$$

$\nu$  : fréquence       $c$  = vitesse de la lumière = 300 000 km.s<sup>-1</sup> = 3.10<sup>8</sup> m.s<sup>-1</sup> (vide)

→ domaines de rayonnement électromagnétique



##### b) nature corpusculaire

→ Mécanique classique (Newtonienne) : 17<sup>ème</sup> siècle → un objet peut avoir a priori n'importe quelle énergie

→ Pour les très petits objets (monde microscopique → e<sup>-</sup>) ce n'est pas vrai → mécanique « quantique » restrictions sur les valeurs

→ MAX PLANCK → « *seules certaines valeurs de l'énergie sont possibles dans les échanges entre la matière et le rayonnement* » → échange par « paquets » (*quanta* d'énergie lumineuse)

→ « *quantum* » = la plus petite énergie lumineuse échangeable

→ Postulat de PLANCK :  $E = h \cdot \nu$        $h$  : constante de PLANCK = 6,626.10<sup>-34</sup> J.s

→ l'énergie est « quantifiée » : c'est-à-dire qu'elle est limitée à certaines valeurs (→ *valeurs discrètes*) → Explication de l'effet photoélectrique par EINSTEIN

La lumière parvient à arracher des électrons au métal si l'énergie est suffisante

- $$\text{lumière} \rightarrow E_i = h \cdot \nu = E_0 + \frac{m v^2}{2}$$

incidente
travail  
d'extraction
énergie cinétique de l'électron

- si on modifie l'intensité lumineuse  $\rightarrow$  le nombre d'électrons émis change

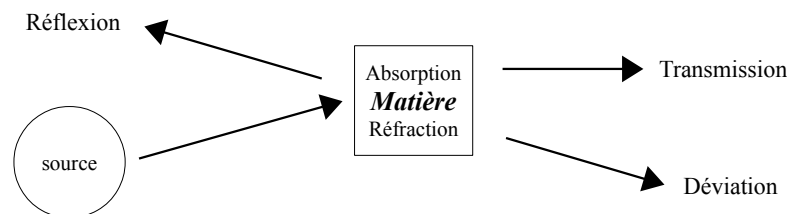
EINSTEIN  $\rightarrow$  Explication : collision entre les électrons et des « grains de lumière » : **photons** (quantum d'énergie)

Il faut que  $E_i >$  « seuil » =  $E_0$

$\rightarrow$  Les échanges d'énergie entre la lumière incidente et la métal ne se font que par multiples entiers de quanta

Si l'intensité augmente, le nombre de photons augmente et le nombre d'électrons émis augmente

### c) interactions lumière-matière



### 7.1.2. Spectres atomiques et niveaux d'énergie

a) Spectroscopie  $\rightarrow$  analyse de la lumière émise ou absorbée par la matière

*instrument* : spectro(photo)mètre

Analyse de la lumière = « analyse spectrale »  
IR UV visible

b) Spectres : 2 types :

- continus : toutes les fréquences : *ex* : lumière solaire (« blanche »)
- discontinus : seules certaines fréquences : *ex* : feux d'artifice, analyse qualitative dans les flammes

Obtention des spectres : Principe : séparation des fréquences via dispersion à travers un prisme car  $n = f(\lambda)$   $n$  : indice de réfraction

### c) spectre de l'atome d'hydrogène

$H_2(g) \rightarrow H(g) \text{ excités } (E \uparrow) \rightarrow \text{lueur rouge} \rightarrow \text{lumière émise par les atomes de H excités qui retournent à l'état fondamental}$   
courant électrique  
(« tube à décharge »)  
= flux d'électrons

Observation expérimentale  $\rightarrow$  spectre de « raies » (discontinu)

IR – visible – UV

H notamment  $\lambda = 656 \text{ nm} \rightarrow$  rouge

*la plus intense*

$\rightarrow$  raies spectrales réparties par groupes  $\rightarrow$  « séries spectrales »

Ex : série de BALMER

$\rightarrow$  Conclusion : seules certaines fréquences sont émises  $\rightarrow$  niveaux d'énergies « discrets » (bien définis)

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$$

$\rightarrow$  dans l'atome, l'électron ne peut exister que dans certains états d'énergie (niveaux)

### 7.1.3. Propriétés ondulatoires de la matière : relation de « de BROGLIE »

Lumière  $\rightarrow$  nature ondulatoire + corpusculaire

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{photon}$$

Matière  $\rightarrow$  corpusculaire + ondulatoire  
m                       $\lambda$

- Postulat de *de Broglie* (1924) : Dualité onde-particule : À chaque électron de quantité de mouvement  $mv$  est associée une longueur d'onde  $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$
- Preuve expérimentale : Expériences de *Davisson-Germer* (1927)  $\rightarrow$  Observation de phénomènes de *diffraction* ( $\rightarrow$  interférences) avec des faisceaux d'électrons

### 7.1.4. Modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène

Hypothèse : les électrons circulent autour du noyau sur des *orbites circulaires*  $\rightarrow$  rayon  $r$

Questions :

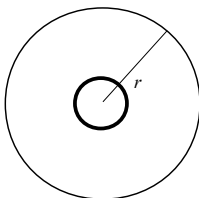
1) Quel est le rayon des orbites ?

2) Énergies associées ?

$\rightarrow$  "Modèle planétaire de l'atome"

3 étapes

1) Équilibre des forces :  $\sum \vec{F} = m \cdot \vec{a}$



$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)_e}{r^2} = \frac{mv^2}{2} \quad (1)$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r} = \frac{mv^2}{2} \quad (2)$$

Noyau  $Z p^+$   
(A-Z) n  
charge :  $+Ze$

2) Énergie :  $E_{\text{tot}} = E_p + E_c$

$E_p$  : électrique

$$E_c : \frac{mv^2}{2}$$

$$E_p = \int F \cdot dr = \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} dr = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

$$E_{tot} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + \frac{mv^2}{2} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r}$$

$$\boxed{E_{tot} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r}} \quad (3)$$

3) Niels Bohr introduit une "restriction quantique"

Exp → spectres de raies (discontinus) → toutes les orbites (énergies) ne sont pas permises → seules sont permises les orbites dont la circonférence est égale à un nombre entier de  $\lambda$  associées à l'électron

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv}$$

$$\boxed{mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar} \quad (4)$$

$mvr$  : moment angulaire = quantification du moment angulaire orbital de l'électron

En combinant (1) et (4) → r

$$r = \frac{n^2}{Z} \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$

$$\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = a_0 \quad : \text{rayon de Bohr de la première orbite de l'atome d'hydrogène}$$

$$a_0 = 53 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 53 \text{ pm} = 0,53 \text{ \AA} \quad (1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m})$$

$$\text{\AA vérifier : (3) } \rightarrow E_{tot} = -k \frac{Z^2}{n^2} \quad k = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Commentaires :

$$1) \text{ Eq (3) } E_{tot} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r}$$

- E est d'autant plus négative que r est petit → orbite plus stable
- E = 0 → r = ∞ → atome ionisé = **ion**

2) Spectres de raies → transitions  $\Delta E = h\nu$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -k \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad n_1 < n_2$$

$$\Delta E = h\nu \rightarrow \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{-k}{h} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \frac{k}{h} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\frac{k}{h} : \text{Constante de Rydberg} \quad R = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ Hz (s}^{-1}\text{)}$$

## 7.2 Introduction au modèle quantique de l'atome

Modèle de Bohr : modèle "classique" (Newton) + restriction quantique

### 7.2.1. Principe d'incertitude de Heisenberg (1927, Prix Nobel 1932)

→ Masse  $m$  en mouvement avec une vitesse  $v$

on ne peut pas connaître simultanément avec exactitude sa position et sa quantité de mouvement (c'est-à-dire sa vitesse)

→ Produit des incertitudes sur : la position et la quantité de mouvement

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar} \rightarrow \Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m}$$

$\Delta p : mv$

→ dans le monde macroscopique :  $m \uparrow \rightarrow \Delta x \cdot \Delta v \downarrow \downarrow$  pas d'influence

microscopique :  $m \downarrow \rightarrow \Delta x \cdot \Delta v \uparrow \uparrow \uparrow$

Mais fréquences des raies spectrales connues avec précision :  $\Delta v \downarrow \downarrow \rightarrow \Delta x \uparrow \uparrow \uparrow$

Électrons : si on connaît avec précision leur vitesse (énergie), on ne sait plus exactement où ils sont !!!

→ Conception "probabiliste" du mouvement dosé

→ on peut seulement connaître la *probabilité de présence* de l'électron à un endroit donné par rapport au noyau

N.B. → comparaison avec le mouvement d'un papillon autour d'une lampe

### 7.2.2. Fonction d'onde et équation de Schrödinger

*Idee* :  $e^-$  = particule à laquelle est associée à une onde

→ "Mécanique ondulatoire"

→ L'amplitude de l'onde associée à l'électron est donnée par une fonction mathématique = *fonction d'onde* (= orbitale)

→ Expression des fonctions d'onde ? → résolution d'une équation : équation de Schrödinger

→ La fonction d'onde n'a pas de signification physique mais son *carré* détermine la densité électronique et aussi la probabilité de trouver l'électron à un endroit donné

Fonction d'onde :  $\psi \rightarrow$  Densité :  $\psi^2$  (nombre d'électrons/m<sup>3</sup>)  $\rightarrow \int \psi^2 \cdot dV = 1$  (100% de probabilité)

### 7.2.3. Orbitales atomiques et nombres quantiques

Résolution de l'équation de Schrödinger → "orbitales atomiques"

→ fonctions mathématiques qui permettent de définir une région de l'espace où l'on a une certaine chance de trouver l'électron

→ les restrictions quantiques apparaissent naturellement sous forme de nombre qui ne peuvent prendre que certaines valeurs : "*nombres quantiques*"

→ les orbitales atomiques sont caractérisées par 3 nombres quantiques

Symbole	Nom	Valeurs possibles	Signification
n	principal	Entier non nul : 1, 2, 3, 4...	→ caractérise la "couche" électronique (n = 1, n = 2...) → cela renseigne sur la taille (r) et l'énergie (E)

			de la couche
l	Secondaire (azimutal)	De 0 à (n-1)	→ caractérise la "sous-couche" électronique → renseigne sur la <i>forme</i> de l'orbitale l = 0 : orbitale s ; l = 1 : orbitale p ; l = 2 : orbitale d ; l = 3 : orbitale f
m <sub>l</sub>	magnétique	De -l à +l (entier y compris 0) total : (2l+1) valeurs possibles	→ caractérise l'orientation de l'orbitale dans l'espace

→ formes ? (Atkins : orbitales)

s (l = 0) : sphérique

p (l = 1) : 2 lobes de part et d'autre du noyau → "plan nodal" (noeud) au niveau du noyau ( $p_x, p_y, p_z$ )

d (l = 2) : 5 orbitales ( $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$ ) ( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ )

f (l = 3) : 7 orbitales

#### Notation

#### Résumé

n = 1   l = 0   m<sub>l</sub> = 0   1 orbitale   1 s

n = 2   l = 0   m<sub>l</sub> = 0   2 s

          l = 0   m<sub>l</sub> = 0, +/- 1   2 p

(... etc ...)

#### 7.2.4. Le spin de l'électron

#### Expérience :

- Comparaison des v des raies spectrales avec les valeurs calculées sur base de l'équation de Schrödinger → petits écarts
- Expérience de Stern et Gerlach  
→ l'électron est animé d'un mouvement de *précession* (rotation autour de lui-même) *cfr* : Terre autour du soleil  
→ propriété supplémentaire : le *spin* de l'électron  
s : quantifié   s = 1/2 en valeur absolue  
→ orientation  $m_s = +1/2$  (spin up) ,  $-1/2$  (spin down)  
 $m_s$  : 4<sup>ème</sup> nombre quantique : nombre quantique magnétique de spin

### 7.3 La configuration électronique

#### 7.3.1. L'atome d'hydrogène : état fondamental et état excité

a) H Z = 1   1e<sup>-</sup> → se place dns l'orbitale la plus stable c'est-à-dire de plus basse énergie

n = 1 → l = 0   m<sub>l</sub> = 0 → "1s" avec 2 "états de spin" différents caractérisés par  $m_s = +/- 1/2$

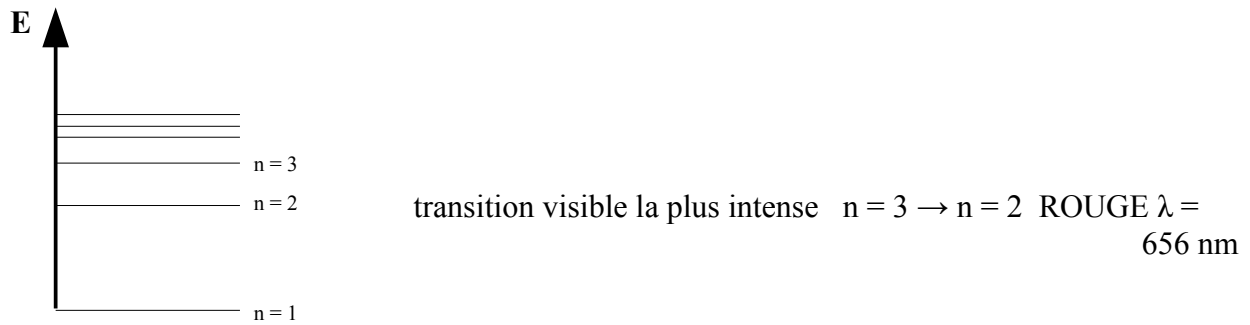
= **état fondamental** de l'atome d'hydrogène → "configuration électronique" : 1s<sup>1</sup> 1s : orbitale , 1e<sup>-</sup>)

b) H "excité" → état de plus haute énergie

→ émission de lumière accompagnant le retour à l'état fondamental

Spectre de raies → plusieurs longueurs d'onde émises





c) Ionisation de  $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ =$  transition de  $n = 1$  vers  $n = \infty$

$$E = -k \frac{Z^2}{n^2} \quad n = \infty \quad E = 0 \quad \text{l'électron n'appartient plus à l'atome}$$

→ "énergie d'ionisation"  $E_i$

atome H :  $Z = 1 \quad n = 1 \rightarrow E = -k = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J (SI)} \rightarrow 13,6 \text{ eV (électron-volt)}$

- conversion :  $1 \text{ eV (en C)} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Tables de  $E_i \rightarrow$  valeurs "molaires" (pour 1 mol d'atomes H)  
 $\rightarrow E_i = 2,18 \cdot 10^{-18} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1,31 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,31 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 7.3.2. Configuration électronique des atomes et des ions polyélectroniques : "Principe de construction"

a) Ordre d'énergie des orbitales

- fonction de  $n \quad E = -k \frac{Z^2}{n^2}$   
 $n = 1 < n = 2 < n = 3 \text{ etc...}$
- Si plusieurs électrons : attraction de chaque électron par le noyau  
répulsion des électrons entre eux  
→ solution finale (approchée)  
pour une couche donnée : Énergie  $s < p < d < f$   
mais attention, à partir de  $n = 3$  : problème de recouvrements entre les énergies d'orbitales de  $n$  différents.  
→ notamment :  $3d$  et  $4s$  sont très proches en énergie

b) Principe d'exclusion de Pauli

Pauli (1925) : Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas se trouver dans le même "état quantique", c'est-à-dire ne peuvent pas posséder les 4 mêmes nombres quantiques.

→ Conséquence : dans une orbitale donnée ( $n, l, m_l$  sont fixés), on ne peut placer que 2 électrons au maximum → qui diffèrent par la valeur de  $m_s$  ( $+1/2$  ou  $-1/2$ ) → de **spins antiparallèles**

→ Ce principe limite le nombre d'électrons par couche.

n = 1	1s	2e <sup>-</sup>
n = 2	2s (1) 2p (3)	8e <sup>-</sup>
n = 3	3s (1) 3p (3) 3d (5)	18e <sup>-</sup>
n = 4	4s (1) 4p (3) 4d (5) 4f (7)	32e <sup>-</sup>

En général : nombre max d'électrons dans une couche de n donné =  $2n^2$

### c) Principe de construction des atomes

→ remplissage des couches (n) et sous-couches (l, m<sub>l</sub>) par ordre croissant d'énergie des orbitales

→ règle de Klechkowsky

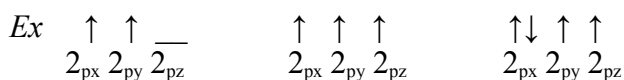
n		Diagonales → (n+1) constant
1	1s	
2	2s 2p	
3	3s 3p 3d	
4	4s 4p 4d 4f	
5	5s 5p 5d 5f	
6	6s 6p 6d	
7	7s 7p	

Remplissage par ordre croissant de (n+l) avec priorité à la plus petite valeur de n

→ conséquences : 4s remplie avant 3d  
5s remplie avant 4d  
6s remplie avant 4f

### d) Règle de Hund

Dans les orbitales de même énergie, les électrons se placent préférentiellement dans des **orbitales différentes** avec leur **spin parallèle**



### 7.3.3. Configuration électronique et tableau périodique

**1<sup>ère</sup> période : 2 éléments   n = 1**

$1s^1 \quad \uparrow$	H
$1s^2 \quad \uparrow\downarrow$	He

2<sup>ème</sup> période : 8 éléments  $n = 2$

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$		

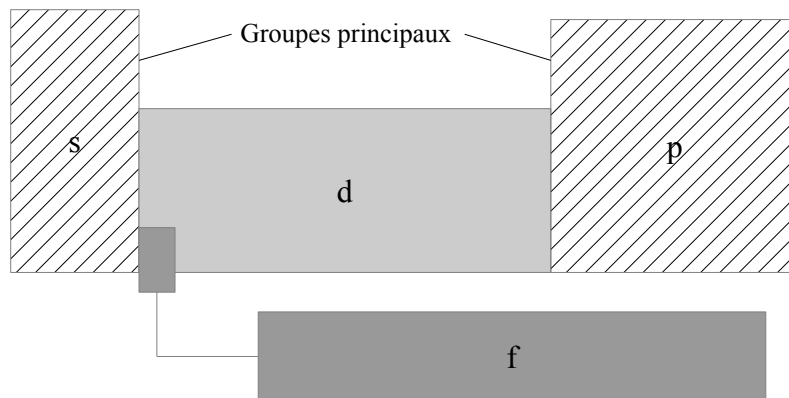
$1s^2 \rightarrow$  couche interne  $\rightarrow$  "électrons de coeur"

$1s^2 \rightarrow$  couche interne  $\rightarrow$  "électrons de coeur"  
 $(2s, 2p) \rightarrow$  "couche de valence" (électrons de valence) ("fait le chimie")

Écriture : F [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>

- 3<sup>e</sup> période : remplissage de 3s et 3 p mais pas 3d  
8 éléments Na → Ar  
Z = 11      Z = 18
- 4<sup>e</sup> période : n = 4 (4s) 2 éléments Z = 19 K  
Z = 20 Ca  
→ remplissage de 3d (bloc "d" 1<sup>ère</sup> série de *transition*) : 10 éléments Z = 21 (Sc) → Z = 30 (Zn)  
→ puis 4p (6 éléments) Ga → Kr
- 5<sup>e</sup> période : remplissage de 5s, puis 4d, puis 5p → Xe
- 6<sup>e</sup> période: 6s, puis 4f (bloc f, 14 éléments *lanthanides*)
- 7<sup>e</sup> période (en cours de remplissage)

→ Structure du tableau périodique en "blocs"


$$Ex : \text{Mn } Z = 25 \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$$

NB : Il y a des exceptions à l'application stricte de la règle de Klechkowsky : pas grave !

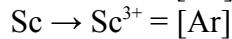
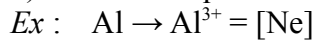
b) Ions : Atomes  $\rightarrow$  ions      perte d'électrons "*les plus externes*"  
Lesquels ?

→ À priori : ionisation dans l'ordre inverse du remplissage  
MAIS : exception importante : dans le bloc **d** retrait des électrons *ns* avant  $(n-1)d$

- Ions *négatifs* : ajout d'électrons sur la couche externe  $\rightarrow$  configuration du gaz rare qui suit

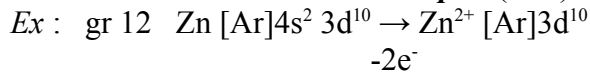
- Stabilité des cations ?

1) isoélectroniques à un gaz rare



2) Configuration électronique d'un "*pseudo gaz rare*"

= **Gaz rare + sous-couche d remplie** ( $10e^-$ )

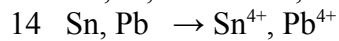
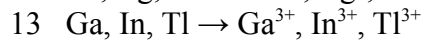


idem pour Cd



chimie du groupe 12 : chimie du type "alcalino-terreux" (groupe 2)

idem pour groupe 11  $\text{Cu, Ag, Au} \rightarrow \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$



3) Pour les éléments **les plus lourds** des groupes 13-14-15

$Z \uparrow \uparrow \uparrow \rightarrow e^- "s" \rightarrow$  orbites sphériques centrées sur le noyau

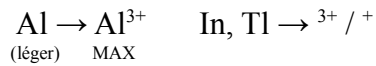
$\rightarrow$  ressemblent bien davantage l'augmentation de la charge nucléaire  $\rightarrow$  mieux retenus

$\rightarrow$  "*Effet de paire inerte*" ( $6s^2$ )  $\rightarrow$  conséquence : stabilité particulière de  $\text{nd}^{10}$

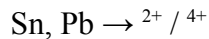
$\rightarrow$  Tendance à former des ions dont la charge est inférieure de 2 unités à la charge maximale prévue pour le groupe

Ex :

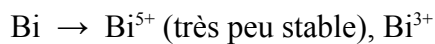
groupe 13



groupe 14



groupe 15



7.3.4.

7.4