

Les cours de Paul Arnaud

Chimie générale

9^e édition

Béatrice George

Maître de conférences à l'université de Lorraine

Fabrice Mutelet

Maître de conférences à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy

Isabelle Ziegler-Devin

Maître de conférences à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy

Avec la collaboration de

Françoise Rouquérol

Professeure émérite de l'université d'Aix-Marseille

Gilberte Chambaud

Professeure émérite de l'université de Marne-la-Vallée

Roland Lissillour

Professeur honoraire de l'université Rennes 1

Abdou Boucekkine

Professeur émérite de l'université Rennes 1

Renaud Bouchet

Professeur à l'INPG de Grenoble

Florence Boulc'h

Maître de conférences à l'université d'Aix-Marseille

Virginie Hornebecq

Maître de conférences à l'université d'Aix-Marseille

DUNOD

Illustration de couverture : © 2009 mtr/Shutterstock

© Dunod, 1988, 1991, 1993, 1998, 2001, 2007, 2013, 2016, 2023

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-085426-4

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

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Avant-propos de Paul Arnaud

Le livre, mode d'emploi

Il y a plusieurs façons d'utiliser l'outil qu'est un livre d'enseignement.

Peut-être allez-vous le lire méthodiquement, pour apprendre une partie, ou la totalité, de ce qu'il contient. Mais peut-être aussi y chercherez-vous seulement une aide occasionnelle sur des points particuliers, par exemple en complément d'un enseignement oral. Enfin, il vous arrivera certainement d'y rechercher un renseignement ponctuel sur un point précis.

1 Conseils à ceux qui voudront apprendre

Qu'il s'agisse de l'ensemble du livre ou de quelques chapitres, la principale erreur à éviter est de commencer la lecture par la première ligne qui se présente et de la poursuivre méthodiquement jusqu'à la dernière, en ne prêtant attention qu'à ce que l'on est en train de lire (comme on regarderait défiler un paysage par la fenêtre d'un train).

Ce livre ouvre un grand nombre de sujets. Il présente beaucoup de faits, de notions, de lois... Vous ne pourrez acquérir cet ensemble de connaissances, les faire vôtres et les fixer dans votre mémoire, que si vous faites l'effort indispensable de les organiser, de les structurer, de les relier les unes aux autres. Il ne faut pas vous contenter d'accumuler des connaissances fragmentaires dans des tiroirs indépendants.

Le texte que vous trouverez un peu plus loin (Introduction à la chimie) indique l'objectif final qui est visé, la progression qui sera utilisée pour y parvenir, et les étapes qui la jalonnent. Vous pourrez donc savoir dès le départ où vous aboutirez et par quel chemin il vous est proposé d'y aller. Les textes qui introduisent les chapitres vous aideront aussi à vous orienter.

J'espère que vous sentirez effectivement, au long des chapitres, la présence d'un fil conducteur et l'existence de tout un tissu de relations entre les sujets traités. Mais il dépend beaucoup de vous, et de votre façon de travailler avec ce livre, que vous arriviez à construire pour votre propre compte des connaissances solides, parce que bien organisées, et à leur donner du sens. Personne ne peut le faire à votre place.

Comment faire ?

Quand on projette de visiter un pays inconnu, on se procure un guide et on commence par repérer les régions et leurs caractères particuliers, l'emplacement des villes importantes, les grandes lignes de communication, à l'intérieur du pays et avec les pays voisins. Ensuite seulement, on entreprend une lecture plus méthodique, pour se documenter en détail.

Commencez par faire de même. Après avoir lu la présentation générale du contenu, examinez attentivement la table des matières, puis prenez le temps de feuilleter le livre. Repérez les parties qui le composent, leur importance relative ; lisez quelques passages. À ce stade, ne cherchez pas nécessairement à comprendre mais seulement à vous orienter, à vous familiariser avec le décor, à établir déjà un début de relation personnelle avec l'outil que vous avez en mains, et son contenu. Attachez-vous à voir l'organisation et les structures, plutôt que des faits particuliers.

Le même type d'approche globale sera à renouveler ensuite, pour chaque chapitre abordé. Jetez d'abord un coup d'œil général. Efforcez-vous de le situer par rapport à l'ensemble ; le texte introductif vous y aidera, ne manquez pas de le lire. Repérez aussi les principaux sous-titres, les mots nouveaux écrits en caractères gras¹.

Enfin, vérifiez, en vous reportant aux indications fournies au début de chaque chapitre, que vous possédez bien les connaissances préalables nécessaires. Sinon, vous risquez d'avoir l'impression, démoralisante, de ne pas comprendre. Si besoin en est, faites les retours en arrière qui s'imposeraient.

Voilà pour la préparation au travail. Comment, ensuite, travailler dans un livre ?

Efforcez-vous de rester en permanence en éveil et actif(ve), et de ne pas recevoir passivement les informations. La démarche essentielle est double : chercher les relations qui peuvent exister entre les informations qu'on apprend et celles qu'on connaît déjà (comme on ajoute des mailles à ce qui a déjà été tricoté).

Utilisez effectivement les renvois² qui sont insérés dans le texte. Ce n'est pas une perte de temps de s'y reporter, même si on pense savoir ce dont il s'agit.

Prenez des notes, car ce n'est pas seulement au cours qu'on doit en prendre. Faites vous-même, des résumés. Le meilleur aide-mémoire est celui que vous fabriquez vous-même, pour vous-même.

Annotez votre livre : soulignez, encadrez, portez en marge des remarques ou des renvois. Un livre est un outil de travail personnel ; n'ayez pas peur de le marquer de votre empreinte personnelle.

Très utile aussi est la fabrication de fiches, pour regrouper sur un même sujet des informations disséminées, avec des renvois entre les fiches concernant des sujets corrélés. Cette pratique est particulièrement recommandable si vous avez plusieurs sources d'information (cours oral, autres livres).

Si vous ne comprenez pas, ne dites pas trop vite « je verrai plus tard ». Lisez d'abord un ou deux paragraphes de plus ; ils contiennent peut-être l'explication qui vous manquait. Si ce n'est pas le cas, recommencez attentivement et patiemment votre lecture, plusieurs fois si nécessaire, à partir du dernier paragraphe que vous pensez avoir bien compris. La compréhension dépend parfois d'un seul mot, auquel on n'a pas d'abord prêté attention. S'il y a des renvois à d'autres parties du texte, ne manquez pas de vous y reporter. Enfin, si la difficulté persiste, faites une marque dans la marge pour y revenir plus tard, après avoir éventuellement cherché ou demandé des explications complémentaires. Ne faites jamais une impasse définitive.

1. Les mots écrits en caractère gras seront repris dans l'index et renverront au chapitre où ils ont été définis.

2. Les renvois sont signalés entre crochets. [1.2.1] signifie par exemple : voir la section 2.1 du chapitre 1.

Questions dans le texte

Elles visent à vous rendre, ou vous garder, actif(ve), et font partie intégrante du texte. Y répondre, ou au moins essayer d'y répondre, n'est donc pas facultatif. Ne les sautez pas ; il arrivera qu'elles contiennent, ou vous fassent découvrir, une information nécessaire pour la suite.

Mots clés

Leur liste, à la fin de chaque chapitre, est celle des principales notions ou définitions qui ont été présentées. Il vous sera utile de vous demander, à propos de chacun d'eux, si vous voyez très clairement ce dont il s'agit et si vous seriez capable de formuler (par écrit) une phrase simple, claire, précise (et exacte !) sur le sujet. Ces mots clés devront être présents dans le résumé que vous ferez pour votre usage personnel.

Savoirs et savoir-faire

Les objectifs que vous devrez réellement atteindre dépendent de la situation dans laquelle vous vous trouvez (par exemple : passer tel examen, ou tel concours). Vous devrez vous informer à ce propos auprès de vos enseignants, ou en prenant connaissance des épreuves de sessions antérieures. Les objectifs indiqués ici définissent de façon assez générale les capacités minimales que l'on devrait atteindre à ce niveau d'étude de la chimie. Ils vous permettront de savoir à quoi, et sous quelle forme, peuvent servir les connaissances acquises.

Exercices en fin de chapitre

Ils vous donneront la possibilité de vérifier, d'appliquer ou d'approfondir vos connaissances à propos des principales notions du chapitre, et plus particulièrement celles qui sont nécessaires pour la suite de la progression. Ne négligez pas cette occasion de vous auto-évaluer et de mieux assurer ce que vous aurez appris.

Qu'il s'agisse des questions ou des exercices, ne vous reportez pas trop vite aux réponses fournies. Cherchez, réfléchissez, et ne donnez pas votre langue au chat trop rapidement. Cette activité de réflexion est une des formes de travail les plus efficaces. Même si vous ne trouvez pas, il est important d'avoir (réellement) cherché.

Enfin, prenez l'habitude d'évaluer la vraisemblance des résultats numériques auxquels vous parvenez ; leur ordre de grandeur est-il raisonnable ?

2 Conseils à ceux qui chercheront un renseignement

Le premier problème est de trouver le renseignement cherché. La table des matières peut vous y aider, s'il s'agit d'un sujet suffisamment vaste pour y être mentionné explicitement. L'index alphabétique permet une recherche beaucoup plus fine ; en principe, tous les points abordés, même brièvement, y figurent.

Le second problème est de comprendre l'information donnée par un paragraphe détaché de son contexte. En cas de difficulté (par exemple, présence de mots dont vous ne connaissez pas le sens), faites une lecture rapide à partir de ce début du chapitre et, éventuellement, remontez encore davantage en utilisant la liste des connaissances préalables requises, figurant au début de tous les chapitres. Vous pourrez également chercher à nouveau dans l'index alphabétique ces mots qui vous poseraient un problème.

J'espère que ce livre, et ces quelques conseils, vous permettront de travailler utilement, de rentabiliser vos efforts et d'acquérir des bases solides en chimie. Vos enseignants sont évidemment les mieux placés pour vous apporter l'aide personnelle qui pourrait vous être nécessaire. Les discussions avec des camarades peuvent aussi être très utiles et enrichissantes.

À Thierry, Raphaël et Yannick

À mes petits-enfants



Paul Arnaud

Avant-propos de la 9^e édition

Cette neuvième édition du livre *Chimie physique* de la série des cours de Paul Arnaud s'inscrit dans la continuité de la huitième édition. Nos efforts se sont portés tout particulièrement sur certains chapitres qui ont été entièrement revus et qui abordent des thématiques généralement mal accueillies ou appréhendées par les étudiants comme la thermodynamique chimique, la cinétique, les équilibres en solution aqueuse... L'ouvrage s'adresse aux étudiants des premières années d'études supérieures (L1/L2, PASS/LAS, classes préparatoires, BUT...).

Cet ouvrage permet avant tout d'approfondir des notions qui auraient pu être abordées superficiellement. Une bonne compréhension du cours peut être vérifiée au travers de la réalisation des exercices proposés. Enfin, nous avons conservé le mode d'entraînement par QCM introduit dans la 8^e édition car il répond aux exigences de certains concours.

Nous souhaitons que cette nouvelle édition réponde aux attentes tant des étudiants que des enseignants. N'hésitez pas à nous adresser vos remarques ou suggestions permettant d'améliorer cet ouvrage.

Béatrice George

beatrice.george@univ-lorraine.fr

Fabrice Mutelet

fabrice.mutelet@univ-lorraine.fr

Isabelle Ziegler-Devin

isabelle.ziegler@univ-lorraine.fr

Françoise Rouquérol

francoise.rouquerol@univ-amu.fr

Gilberte Chambaud

gilberte.chambaud@u-pem.fr

Roland Lissillour

roland.lissillour@wanadoo.fr

Abdou Boucekkine

abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr

Renaud Bouchet

renaud.bouchet@lepmi.grenoble-inp.fr

Florence Boulc'h

florence.boulch@univ-amu.fr

Virginie Hornebecq

virginie.hornebecq@univ-amu.fr

Table des matières

Avant-propos de Paul Arnaud : Le livre, mode d'emploi	III
Avant-propos de la 9 ^e édition	VII
Introduction à la chimie	1
1 Atome et élément : premiers modèles de l'atome	9
1 Naissance de la théorie atomique moderne	10
2 Découverte des particules fondamentales	13
3 Masses atomiques	21
Testez-vous	25
Entraînez-vous	26
Réponses aux QCM	28
2 Structure du noyau atomique	29
1 Radioactivité naturelle	30
2 Radioactivité artificielle	33
3 Origine de la radioactivité	36
4 Énergie nucléaire	38
Testez-vous	44
Entraînez-vous	45
Réponses aux QCM	45
3 Organisation des électrons dans les atomes	46
1 Échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement. Spectroscopie	47
2 Atome d'hydrogène. Faits expérimentaux	50
3 Quantification et dualité onde-particule	51
4 Modèle de l'atome de Bohr	52
5 Modèle quantique	54
6 Équation de Schrödinger	57
7 Les quatre nombres quantiques	64

8	La fonction polyélectronique	65
9	Niveaux d'énergie	65
10	Configuration électronique	68
11	Niveaux d'énergie dans les atomes	73
	Testez-vous	74
	Entraînez-vous	76
	Réponses aux QCM	78
4	Classification périodique des éléments	79
1	Origines de la classification périodique des éléments	80
2	Classification périodique moderne	82
3	Classification périodique et configuration électronique	85
4	Classification périodique et formation des ions	88
5	Classification périodique et rayons atomiques	97
	Testez-vous	103
	Entraînez-vous	104
	Réponses à QCM	106
5	La liaison chimique : du modèle de Lewis au modèle quantique	108
1	Liaison entre deux atomes	109
2	Modèle de Lewis de la covalence	111
3	Orbitales atomiques hybridées	121
4	Modèle quantique des orbitales moléculaires	127
	Testez-vous	145
	Entraînez-vous	146
	Réponses à QCM	149
6	Géométrie des molécules	151
1	Géométrie moléculaire	152
2	Modèle VSEPR	154
3	Stéréoisomérisation	159
4	Visualiser les molécules	161
	Testez-vous	162
	Entraînez-vous	163
	Réponses aux QCM	165

7	Moment dipolaire – Magnétisme – Forces intermoléculaires	166
1	Moment électrique moléculaire	167
2	Magnétisme moléculaire	172
3	Interactions de faible énergie	173
	Testez-vous	182
	Entraînez-vous	184
	Réponses aux QCM	185
8	États de la matière	187
1	Introduction aux différents états de la matière	188
2	Notion de quantité de matière	190
3	État gazeux	193
4	État liquide	204
5	États solides	207
	Testez-vous	211
	Entraînez-vous	212
	Réponses aux QCM	214
9	Structure des cristaux	216
1	Structure du cristal parfait	217
2	Cristaux réels	240
3	Détermination expérimentale des structures cristallines	241
4	Relations entre la structure des cristaux et leurs propriétés physiques : exemple du diamant et du graphite	244
	Testez-vous	246
	Entraînez-vous	247
	Réponses aux QCM	248
10	Matière et énergie : introduction à la thermodynamique	249
1	Notions de système et d'environnement	250
2	Échange de matière et d'énergie entre un système et son environnement	250

3	États d'équilibre d'un système	251
4	Transformations d'un système	254
5	État stationnaire	256
6	Notion thermodynamique de phase	257
	Testez-vous	258
	Entraînez-vous	259
	Réponses aux QCM	259
11	Conservation de l'énergie – Premier principe de la thermodynamique	260
1	Conservation de l'énergie	261
2	Transfert d'énergie entre un système et son environnement	262
3	Expression, à l'aide de fonctions d'état, de la chaleur échangée par un système qui se transforme	270
	Testez-vous	272
	Entraînez-vous	273
	Réponses aux QCM	274
12	Prévision du sens des transformations spontanées	275
1	Transformations spontanées et non spontanées	276
2	Bilan des grandeurs extensives	280
3	Facteurs de l'énergie	280
4	Notion d'entropie	281
5	Enthalpie libre	283
	Testez-vous	287
	Entraînez-vous	288
	Réponses aux QCM	289
13	Caractérisation thermodynamique de la matière	290
1	Corps purs	290
2	Mélanges et solutions	296
	Testez-vous	304
	Entraînez-vous	306
	Réponses aux QCM	306

14	Changements d'état physique de la matière – Diagramme de phases	307
1	Changements d'état des corps purs	307
2	Équilibres diphasés	311
3	Diagramme de phases des espèces chimiques pures	318
4	Diagramme de phases des solutions diluées d'un soluté non volatil	324
5	Pression osmotique	327
	Testez-vous	329
	Entraînez-vous	331
	Réponses aux QCM	333
15	Approche quantitative des transformations chimiques : avancement de réaction	334
1	Approche qualitative	335
2	Approche quantitative	337
3	Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé	344
	Testez-vous	352
	Entraînez-vous	354
	Réponses aux QCM	355
16	Application des principes de la thermodynamique aux transformations chimiques	357
1	Application du premier principe de la thermodynamique	357
2	Évaluation indirecte d'énergies de transformation	372
3	Application du second principe de la thermodynamique	376
	Testez-vous	377
	Entraînez-vous	379
	Réponses aux QCM	380
17	Lois générales des équilibres chimiques	382
1	État d'équilibre chimique	382
2	Critère d'évolution spontanée d'un système chimique	384

3	Variation de l'enthalpie libre d'un système réagissant de façon isobare et monotherme, en fonction de l'avancement de réaction ξ	387
4	Loi des équilibres chimiques (loi d'action des masses) : constante (thermodynamique) d'équilibre	388
5	Déplacement des équilibres chimiques : principe de Le Chatelier	391
6	Règle des phases	399
	Testez-vous	401
	Entraînez-vous	403
	Réponses aux QCM	404
18	Réactions acidobasiques en solution aqueuse	406
1	Acides et bases	407
2	Détermination des concentrations molaires des constituants d'une solution acidobasique aqueuse	417
	Testez-vous	436
	Entraînez-vous	437
	Réponses aux QCM	439
19	Dissolution, équilibres de précipitation et de complexation en solution aqueuse	440
1	Dissolution des espèces chimiques dans l'eau	441
2	Limite de solubilité : équilibre de précipitation	448
3	Équilibres de complexation	456
	Testez-vous	466
	Entraînez-vous	468
	Réponses aux QCM	469
20	Réactions électrochimiques et réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse	471
1	Oxydants et réducteurs : rappels	472
2	Réaction électrochimique	481
3	Cellules électrochimiques	486
4	Applications	499

Testez-vous	510
Entraînez-vous	512
Réponses aux QCM	514
21 Introduction à la thermodynamique appliquée aux organismes vivants	515
1 Spécificité des organismes vivants	515
2 Rôle central de l'adénosine triphosphate dans les échanges d'énergie	521
3 Conclusion	523
Testez-vous	523
Entraînez-vous	524
Réponses aux QCM	525
22 Cinétique chimique : Réacteurs et mesure de la vitesse - Lois de vitesse	527
1 Introduction : objet et intérêt de la cinétique chimique	528
2 Les réacteurs de laboratoire	530
3 Mesure de la vitesse d'une réaction	534
4 Loi de vitesse courante d'une réaction	541
5 Cas particulier des désintégrations radioactives	550
Testez-vous	555
Entraînez-vous	557
Réponses aux QCM	558
23 Mécanismes réactionnels	559
1 Réactions simples et réactions complexes	560
2 Réactions élémentaires	560
3 Théorie des collisions	563
4 Les réactions complexes et leurs mécanismes réactionnels	567
5 Activation thermique	574
6 Activation photochimique	578
7 Catalyse	579
Testez-vous	586
Entraînez-vous	588
Réponses aux QCM	589

Table des matières

Conclusion	591
Réponses aux questions	593
Solutions des exercices	605
Annexes	631
Index	645

Introduction à la chimie

1 La chimie : transformation et réaction

La chimie s'attache à décrire, expliquer et prévoir les transformations de la matière qui peuvent s'observer lorsque des substances différentes sont en présence et qu'il se produit entre elles une réaction.

Si on plonge un clou en fer dans une solution d'acide chlorhydrique, il disparaît peu à peu, pendant que se dégagent de la solution des bulles d'un gaz qui est du dihydrogène. Il se forme par ailleurs, dans la solution, du chlorure de fer que l'on peut récupérer sous la forme de cristaux en évaporant l'eau. La nature de la matière a été modifiée : des substances ont disparu (le fer, l'acide chlorhydrique) et d'autres, qui n'existaient pas au début (le dihydrogène, le chlorure de fer), sont apparues. La transformation est de nature *chimique* ; il y a eu *réaction*.

Toutes les transformations observables dans ces conditions ne sont pas des réactions chimiques. Lorsqu'on dissout du sucre dans l'eau il y a « disparition » du solide mais la nature des substances en présence n'est pas modifiée. L'évaporation de l'eau permet de récupérer ce sucre ; il s'agit d'une transformation *physique* (passage de l'état solide à l'état dissous).

Toutefois tout ne réagit pas avec tout. Ainsi, le cuivre, qui est pourtant comme le fer un métal, ne réagit pas avec l'acide chlorhydrique. Le vinaigre et l'huile de la vinaigrette, apparemment, ne changent pas de nature au contact l'un de l'autre, alors que le même vinaigre produit visiblement une réaction, avec dégagement d'un gaz, au contact d'un morceau de calcaire.

D'autre part, certaines réactions possibles ne se produisent que dans des conditions (de température, de concentration, de catalyse...) bien déterminées. Ainsi le fer ne rouille pas dans l'air sec mais il rouille dans l'air humide (alors qu'*a priori* il ne s'agit pas d'une réaction avec l'eau, mais avec le dioxygène de l'air).

Un carburant et le dioxygène de l'air sont sans action apparente l'un sur l'autre, mais une combustion explosive se déclenche brutalement si une étincelle jaillit dans le mélange gazeux carburant-air (moteurs à allumage commandé) ou encore si ce mélange est fortement comprimé (moteurs diesel). Par ailleurs, la même réaction de combustion, chimiquement parlant, peut avoir lieu sans prendre l'allure d'une explosion, dans le « brûleur » d'une chaudière fonctionnant au fioul, ou encore, sans flamme, dans un appareil de chauffage « à catalyse ».

L'alcool ordinaire, chauffé, peut se transformer en éthylène et eau, mais seulement si on y a ajouté un peu d'acide sulfurique, retrouvé cependant intact à la fin de la réaction (on dit qu'il a joué le rôle de « catalyseur »).

2 Comprendre les réactions chimiques

Ces divers exemples montrent que la question de savoir si une réaction entre des substances données aura lieu ou non n'a pas toujours une réponse par « oui ou non » ; souvent la réponse est « cela dépend »...

Enfin, des réactions qui pourraient *a priori* donner plusieurs substances nouvelles n'en donnent qu'une. Ainsi, il existe plusieurs composés de l'oxygène et de l'hydrogène dont : l'eau (de formule H_2O) et le peroxyde d'hydrogène (appelé aussi « eau oxygénée », de formule H_2O_2), mais la réaction directe du dioxygène O_2 et du dihydrogène H_2 ne donne que l'eau (le peroxyde d'hydrogène doit être préparé autrement).

Il y a donc beaucoup de phénomènes à expliquer et à comprendre à propos des transformations de la matière dans les réactions chimiques :

- pourquoi, lorsque deux substances sont mises en contact, n'y a-t-il pas *toujours* une réaction ?
- pourquoi une réaction donne-t-elle un résultat *plutôt qu'un autre* ?
- pourquoi certaines réactions sont-elles *lentes* et d'autres *rapides* ?
- pourquoi certaines réactions sont-elles *spontanées*, alors que d'autres doivent être *amorcées* (« allumage » des combustions) ? etc.

En outre, la chimie, comme toute science, cherche aussi, au-delà de la description et de l'explication des faits, à prévoir :

- telle réaction est-elle *possible* dans telles conditions, et qu'en résultera-t-il ?
- quelles conditions permettraient-elles de la réaliser avec la plus grande vitesse, et le meilleur *rendement* ?
- quelles seraient les conditions capables *d'empêcher*, ou de ralentir, une réaction nuisible ? (prévention de la corrosion des métaux ou de l'altération de produits alimentaires, par exemple).

Pour résumer, la chimie a pour objectif de comprendre la réactivité, c'est-à-dire l'aptitude des corps à réagir et leur comportement au cours des réactions, afin de pouvoir agir et orienter les réactions. On peut alors se poser les questions suivantes :

- quand une réaction chimique est-elle possible ?
- que faut-il faire pour qu'une réaction chimique soit effective ?
- comment orienter une réaction chimique vers un produit donné ?

3 La place de la chimie

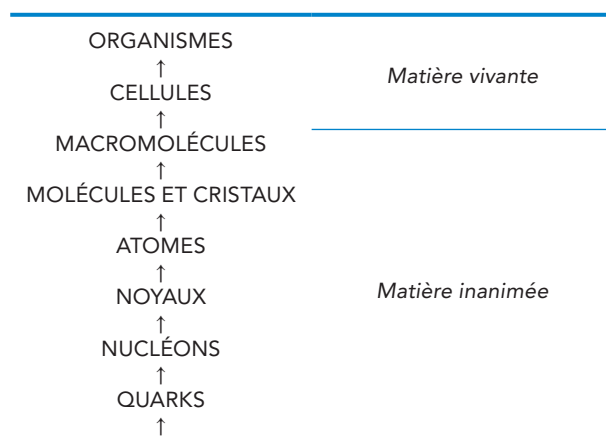
Le mot « chimie » désigne à la fois une science et une industrie. Par ces deux aspects elle est fortement impliquée dans les grands défis de la société et elle y intervient de multiples façons :

a) Comme science, elle contribue largement à notre connaissance et à notre compréhension des mécanismes et des lois de la nature. Laissant à la physique la structure des noyaux des atomes, la chimie s'intéresse à l'organisation des atomes entre eux et des molécules entre elles. Elle intervient sur l'évolution et sur les propriétés de ces édifices. Elle possède un fort pouvoir

explicatif du réel, s'étendant à de nombreux domaines (biologie, médecine, écologie, énergie, géologie, minéralogie...), y compris celui du vivant ; la croissance d'une plante ou le fonctionnement du cerveau, par exemple, relèvent essentiellement de processus chimiques.

Tableau I.1 Place de la chimie dans les niveaux d'organisation de la matière.

Outre son domaine propre, elle intervient de manière essentielle dans le fonctionnement des systèmes vivants.



b) Par ses réalisations concrètes académiques et industrielles, fruits de sa créativité et de celle des chimistes, la chimie est devenue une composante omniprésente de notre vie quotidienne et un élément majeur de l'activité économique dans les pays développés. Les tableaux I.2 et I.3 donnent une idée de l'importance que la chimie a prise dans nos sociétés modernes.

Tableau I.2 Principaux domaines d'application de la chimie.

À travers ses innombrables applications, la chimie nous habille, nous abrite dans nos maisons, nous protège, nous soigne, nous nettoie et nous embellit, nous nourrit, nous transporte, colore et égaye notre environnement, nous permet de communiquer...

Même si certaines de ses applications peuvent entraîner des nuisances, peut-on envisager de s'en passer ?

Santé, médecine	Médicaments – Anesthésiques – Contraceptifs – Cosmétiques – Outils de diagnostic
Matériaux	Métaux et alliages – Céramiques – Matières plastiques – Matériaux composites – Fibres textiles synthétiques – Élastomères (caoutchoucs) – Papiers et cartons – Nanomatériaux – Matériaux bio-inspirés
Agriculture	Produits phytosanitaires : insecticides, pesticides, fongicides – Engrais
Transports, énergie	Carburants, fioul, mazout, gaz, hydrogène, solaire, éolien, bioressources, piles et batteries
Divers	Savons et détergents (lessives, shampoings...) – Peintures et vernis – Colles et adhésifs – Colorants et pigments colorés – Explosifs – Parfums – Encre – Écrans à cristaux liquides – « Airbag » – Photographie – Ciments – Adsorbants, recyclage (cycle de vie), etc.

Tableau I.3 L'industrie chimique française en quelques chiffres (2019).

Principaux produits chimiques industriels	Oléfines, aromatiques, polyéthylène, chlorochimie, fertilisants, résines acryliques, thiochimie, peintures, encres, colles, détergents, parfums et cosmétiques, pharmacie
Chiffre d'affaires	75 milliards (6 ^e rang mondial, 2 ^e Europe)
Solde positif de la balance commerciale	5 milliards
Emplois	160 000 salariés
Une réalisation	Diminution de 63 % d'émission des gaz à effet de serre depuis 1990

c) Par son rôle dans la société, car la chimie doit faire face à tous les défis qu'affronte le monde actuel. Il serait vain de nier que le public a parfois une image assez négative de la chimie qu'il associe à toxicité, pollution et nuisances diverses. Les expressions « produit chimique » ou « molécule chimique » ont généralement une connotation péjorative. La vue fréquente sur des camions-citernes de l'indication « matière dangereuse » et aussi malheureusement les rares, mais spectaculaires, accidents survenant au voisinage de sites industriels ne peuvent il est vrai que renforcer cette opinion.

Il est pourtant vrai que la chimie n'a pas le monopole des substances toxiques. La nature en recèle d'innombrables (l'essence de fraise en contient une bonne centaine... sans parler des champignons vénéneux ou des venins, ou encore de l'amiante qui est cancérigène) et il est naïf d'opposer la nature et ce qui en vient, qui serait par principe « bon » et la chimie qui ne fournirait que des substances nuisibles et toxiques. Lorsque la chimie reproduit par synthèse une molécule naturelle (pénicilline, vanilline) celle-ci est strictement identique à l'originale et possède exactement les mêmes propriétés. En fait la toxicité est d'abord une question de dose (l'ingestion de 500 g de sel ordinaire est mortelle !). Plus généralement un grand nombre de médicaments sont bénéfiques lorsqu'ils sont administrés à la bonne dose et à bon escient mais ils peuvent devenir toxiques lorsqu'on s'en écarte. La chimie qui a permis de les synthétiser est-elle bonne ou mauvaise ? La chimie, en tant que science, n'est évidemment ni bonne, ni mauvaise. Ce qu'en font les hommes est une autre question et il ne serait pas honnête de l'en rendre responsable (rend-on les voitures responsables des accidents de la route et accuse-t-on la physique d'avoir conduit à l'invention de la bombe atomique ?).

Il n'est pas inéluctable que l'activité chimique industrielle soit polluante et la chimie elle-même peut fournir la solution du problème. Par son activité créatrice la chimie est au cœur des solutions nécessaires pour répondre aux grands défis de la société à l'horizon 2020 et au-delà :

- pour la santé et le confort ;
- pour la protection de l'environnement ;
- pour assurer la transition énergétique.

C'est la chimie qui est redevable, non seulement des progrès dans le domaine des médicaments et des diagnostics, mais aussi de la majeure partie de l'environnement confortable, pratique et hygiénique dans lequel nous vivons : matériaux composites qui améliorent les

performances des voitures, des avions et aussi des raquettes de tennis, de nos lunettes. Elle participe activement à la lutte contre la pollution sous la forme de procédés d'épuration ou de dépollution des eaux (l'exemple des pots d'échappement catalytique, pour réduire la pollution de l'atmosphère par les automobiles, est caractéristique). Le problème est économique et financier, voire politique, mais non scientifique.

4 Exercer (ou pratiquer) la chimie

Il existe aujourd'hui bien des façons d'être chimiste, qu'il s'agisse de participer à la recherche ou à la production. La chimie préparative avec la synthèse de nouveaux composés, constitue toujours un aspect important de la pratique de la chimie. La mise en œuvre de diverses méthodes physiques de séparation, d'identification ou de dosage utilisant un appareillage de très haute technicité qui fait largement appel à l'informatique, en est un autre aspect. La chimie analytique est une branche importante, très développée, de la chimie. Elle regroupe des techniques permettant d'identifier les constituants d'un mélange, éventuellement de les « doser » (en déterminer la proportion dans le mélange), de reconnaître la présence d'une substance particulière, ou au contraire de vérifier son absence. Des chimistes « analystes » sont au travail dans de nombreux laboratoires ou services chargés d'exercer des contrôles dans les domaines les plus variés : contrôles sanitaires (produits alimentaires, qualité de l'air et de l'eau, pollution, épuration), contrôles anti-dopages, laboratoire de police scientifique et de criminologie, expertises auprès des tribunaux, etc.

La mise au point des procédés industriels de fabrication, ainsi que le contrôle et le pilotage des unités industrielles de production offrent aux chimistes d'autres conditions de l'exercice de leur métier et cela dans de nombreux domaines.

La part de la chimie théorique, qui simule les phénomènes chimiques à partir de modèles et de calculs sur ordinateur, augmente elle aussi de jour en jour car c'est une aide précieuse et économique à la conception de nouveaux produits.

La très grande diversité des domaines dans lesquels la chimie joue un rôle entraîne l'existence d'un grand nombre de « chimies » plus ou moins spécialisées (tabl. I.4).

Toutes ces chimies spécialisées procèdent nécessairement de la chimie moléculaire (basée sur les synthèses d'édifices moléculaires plus ou moins complexes) ou de la chimie du solide (basée sur la construction d'édifices structurés sous forme de films ou de solides). Toutes sont fortement interdisciplinaires et font appel à des connaissances de base sur la structure, les propriétés, la réactivité de la matière, regroupées sous la dénomination « chimie générale ». Les lois fondamentales qui régissent les processus chimiques sont en effet toujours les mêmes qu'il s'agisse d'un réacteur industriel ou d'une cellule vivante, elles relèvent du domaine de la « chimie physique ».

Apprendre les bases de la chimie physique est donc un préalable indispensable à toute poursuite d'études, ou à toute activité, dans le domaine de la chimie.

Tableau I.4.

En raison de l'étendue du champ qu'elle couvre, et de la diversité de ses applications, la chimie s'est subdivisée progressivement en un très grand nombre de spécialités et sous-spécialités. Elles sont désignées soit par un nom composé (liste a), soit par un qualificatif ajouté au mot chimie (liste b) (ordre alphabétique).

a) Agrochimie, biochimie, carbochimie, cristallographie, électrochimie, géochimie, parachimie, pétrochimie, pharmacochimie, photochimie, nanochimie...

b) Chimie agricole, analytique, atmosphérique, biologique, des colorants, de coordination, industrielle, inorganique, interstellaire, macromoléculaire, des matériaux, minérale, nucléaire, organique, photographique, physique, du solide, des solutions, thérapeutique, tinctoriale...

5 La chimie physique

Personne n'a jamais vu de ses yeux les atomes et les molécules, ni pu observer directement, au sein de la matière, le déroulement d'une réaction chimique. Pourtant, les chimistes sont parvenus à décrire, avec une assez remarquable précision et une bonne certitude de ne pas faire de la « chimie-fiction », comment s'effectuent les réactions chimiques. Ils ont acquis des réponses très fines à la question de savoir quelle est l'origine des propriétés physiques ou chimiques de la matière, pourquoi les réactions ont lieu ou non dans des conditions données et ce qui détermine leur résultat. Les lois ainsi établies à partir de situations connues autorisent des prévisions valides pour des situations nouvelles.

La chimie physique, qui contient les fondements de cette connaissance, comporte deux grandes parties :

► L'organisation et les propriétés de la matière

Il s'agit de savoir « de quoi et comment » la matière est faite, de même que l'anatomie étudie comment est fait et organisé le corps humain. Partant des atomes et de leur structure (assemblages de particules simples), cette description se poursuit au niveau des molécules (assemblages d'atomes) et à celui des états de la matière (solide, liquide, gazeux), en particulier l'état solide et les matériaux (assemblage organisé d'atomes, d'ions ou de molécules).

► La réaction chimique, ses manifestations et ses lois

Il s'agit ici de savoir « comment cela fonctionne », de même que la physiologie étudie le fonctionnement des organismes vivants. Deux approches complémentaires sont possibles :

- une approche thermodynamique qui permet de *prévoir* si une réaction est possible et dans ce cas jusqu'où elle peut se poursuivre, à partir de *l'énergie* échangée par le système qui se transforme chimiquement ;
- une approche cinétique qui permet de suivre le *déroulement* de la réaction en fonction du *temps* afin d'en déduire les *mécanismes réactionnels se produisant* au niveau microscopique.

6 Deux approches, deux niveaux de description

Qu'il s'agisse de la structure de la matière ou de la réaction chimique, deux niveaux d'analyse et de description peuvent être adoptés :

- le niveau macroscopique, qui est celui de l'observable et du mesurable à notre échelle. Ces observations et ces mesures portent toujours sur des « collections » (ou ensembles) d'atomes, d'ions ou de molécules : une goutte d'eau contient 5 000 milliards de milliards d'atomes ! Les effets observés sont donc des effets moyens, ou statistiques. Les paramètres qui caractérisent à ce niveau les états de la matière (par exemple : pression, température) varient de manière continue ;
- le niveau microscopique, qui est celui des particules réelles (atomes, ions, molécules). « Microscopique » ne signifie pas ici que cette réalité est observable au microscope et il vaudrait mieux dire « nanoscopique ». Les informations à ce niveau ne peuvent en effet être obtenues que par des voies indirectes (comme par exemple la spectroscopie ou la cinétique), à partir de phénomènes observables convenablement interprétés. Le réel y est essentiellement discontinu. À ce niveau, la chimie est au cœur des nanosciences.

Il y a évidemment une correspondance entre ces deux niveaux de description, puisque les effets observables traduisent la résultante des comportements individuels des particules, qui constituent la seule réalité physique (tabl. I.5).

Tableau I.5 Grandes divisions de la chimie physique.

Dans chaque domaine, une approche macroscopique et une approche microscopique sont possibles ; elles sont complémentaires.

Structure et propriétés de la matière				Réaction chimique	
	Atomes (élément)	Édifices (espèces chimiques)	Relations pondérales (masse)	Thermodynamique (échanges d'énergie)	Cinétique (temps)
		Liaison chimique		Modélisation	
Niveau microscopique	Structure des atomes	Structure des molécules et des cristaux	Masses atomiques	Thermodynamique statistique	Mécanismes réactionnels
Niveau macroscopique	Spectroscopie Énergie d'ionisation Électronégativité	Propriétés physiques et chimiques de la matière	Masses molaires Stœchiométrie des réactions	Thermodynamique phénoménologique	Cinétique formelle (lois de vitesse)

Mais une différence importante les oppose cependant : à l'échelle des particules, les propriétés et les phénomènes obéissent à des lois probabilistes, alors que les mêmes propriétés et les mêmes phénomènes obéissent au contraire à un strict déterminisme à l'échelle de nos

observations : les mêmes causes produisent toujours les mêmes effets, et les évolutions peuvent être prévues. Un champ de recherche considérable se développe actuellement, celui de la modélisation multi-échelle qui permet de passer de l'échelle nanoscopique à l'échelle macroscopique.

Dans chaque domaine, une approche macroscopique et une approche microscopique sont possibles ; elles sont complémentaires.

7 Plusieurs itinéraires possibles

La table des matières, dont je vous conseille de prendre connaissance attentivement, pourra vous donner des indications détaillées sur l'organisation du livre, ainsi que sur le contenu de chaque chapitre.

Vous pouvez évidemment lire les chapitres dans l'ordre où ils sont proposés pour entrer dans la logique qui a présidé à la rédaction de cet ouvrage. Par contre, si vous souhaitez étudier un sujet particulier, vous trouverez au début de chaque chapitre la liste des préalables nécessaires pour aborder le sujet, qui sont supposés connus du lecteur et qui ne feront pas l'objet de rappels explicites ; pour chacun de ces préalables est indiqué l'endroit du livre où le sujet a été traité.

Atome et élément : premiers modèles de l'atome

Introduction

Avec ce chapitre, nous entrons dans l'étude de la structure de la matière, et ce sujet nous retiendra jusqu'au chapitre 5.

Les idées scientifiques sur cette question, qui relèvent évidemment de l'approche microscopique, ont beaucoup évolué depuis les premières conjectures formulées au début du XIX^e siècle. On pourrait dès lors penser que seules les idées les plus récentes ont de l'intérêt, mais nous nous attachons cependant à marquer les principales étapes de cette évolution.

Elles illustrent très bien la façon dont progresse la science, en utilisant des modèles successifs de plus en plus élaborés. Les conceptions sur l'atome ont en effet pris la forme d'un certain nombre de modèles (Dalton, Rutherford, Bohr, modèle quantique...), chacun étant conçu pour expliquer les faits expérimentaux connus à une époque. Un modèle nouveau devient nécessaire lorsque des faits nouveaux ne peuvent être expliqués par le modèle précédemment accepté. Ainsi, le pouvoir explicatif des modèles successifs a été de plus en plus grand, au prix, il est vrai, d'une complexité également de plus en plus grande. Cette démarche vous apparaîtra certainement au fil des chapitres à venir.

D'autre part, un modèle ne se substitue jamais entièrement à un autre ; il l'englobe, le complète et l'affine. Ainsi les premiers modèles de l'atome ont apporté des idées fondamentales qui n'ont pas été par la suite remises en cause et qui constituent de ce fait des points importants de ce chapitre : atomes différant par leurs masses, d'où la définition d'une échelle de masses atomiques ; existence dans la matière de charges électriques positives et négatives ; concentration de la matière dans des noyaux positifs ; relation entre la valeur de leur charge et la nature chimique de l'élément.

Il n'est nullement interdit, ou déshonorant, d'utiliser un modèle par ailleurs dépassé, s'il suffit à expliquer les faits auxquels on s'intéresse. Le modèle de Rutherford rend parfaitement compte de l'isotopie ; le modèle de Bohr [3] et le modèle de la liaison chimique qui lui correspond, le modèle de Lewis, [5] sont parfaitement suffisants pour rendre compte de nombreux faits chimiques. L'important est de connaître et de ne pas perdre de vue la signification physique et les limites de validité du modèle qu'on utilise.

Enfin, cette vision historique devrait vous conduire à relativiser la valeur des différents modèles élaborés au cours du temps. La modélisation la plus avancée à laquelle on est aujourd'hui parvenu, le modèle quantique, [3] reste limitée dans ses applications par les capacités de calculs des ordinateurs. Il y a donc encore place pour des développements théoriques, algorithmiques et pour de nouveaux modèles.

Préalables

- Avez-vous pris le temps de lire le chapitre introductif ? La présentation générale de la chimie et de son étude, et plus particulièrement l'introduction à la chimie physique qu'il contient, sont de nature à vous permettre de mieux imaginer le travail à venir et de donner plus de sens à ce que vous allez apprendre.
- Les points sur lesquels il serait utile de rafraîchir, éventuellement, vos connaissances sont les suivants : notion de charge électrique, positive ou négative. – forces électrostatiques entre particules chargées. – action d'un champ électrique ou magnétique sur une particule chargée (voir un cours de physique). – calcul d'une moyenne pondérée.

1 Naissance de la théorie atomique moderne

La théorie atomique est relativement récente. Contenue en germe dans la pensée de divers philosophes de l'Antiquité qui en avaient eu l'intuition, elle n'a été considérée comme une hypothèse scientifique sérieuse qu'au début du XIX^e siècle.

1.1 Limite de la divisibilité de la matière

L'expérience courante montre que *la matière peut être fragmentée* : certains solides peuvent être broyés et réduits en poudre très fine, les liquides peuvent être pulvérisés sous forme de très petites gouttelettes. Elle peut aussi *se disperser* : une goutte d'encre suffit à colorer tout le volume d'un litre d'eau, l'odeur de l'éther ou d'un parfum se répand dans tout le volume d'une pièce.

Depuis très longtemps l'idée a été avancée que cette divisibilité de la matière a une limite et qu'il existe un stade de sa division où on obtiendrait – si on pouvait y parvenir – des particules insécables (c'est-à-dire qui ne peuvent pas être coupées ou divisées), non en raison de la difficulté de l'opération, mais en raison de leur nature même. Cela revient à dire que *la matière n'a pas une structure continue* ; elle est formée d'un agglomérat de ces particules insécables, qui ont très tôt été appelées **atomes** (a-tome signifie étymologiquement : qui ne peut être coupé).

Les philosophes de la Grèce ancienne ont été les premiers à faire l'hypothèse de cette structure discontinue (atomique) de la matière. Mais, faute de preuves expérimentales, cette conception, fondée sur une intuition, est restée une doctrine philosophique jusqu'au début du XIX^e siècle. L'hypothèse atomique a commencé à devenir une théorie scientifique lorsqu'il est apparu qu'elle pouvait expliquer de façon satisfaisante divers faits expérimentaux.

1.2 Modèle de Dalton

Le premier chimiste qui a introduit avec rigueur un point de vue quantitatif dans l'étude des réactions chimiques, Antoine Lavoisier (chimiste français né en 1743, guillotiné en 1794), est souvent considéré comme le père de la chimie moderne. Il a prouvé à la suite d'expériences historiques sur l'oxydation du mercure qu'au cours d'une réaction la masse se conserve : *la masse totale des produits¹ formés est égale à la masse totale des réactifs² consommés (loi de Lavoisier)* ; selon la formule restée célèbre qui lui est attribuée, « rien ne se perd, rien ne se crée ».

1. Si nous voulons éviter toute ambiguïté, il est nécessaire d'utiliser un vocabulaire précis. Nous appellerons « réactifs » les espèces chimiques qui entrent en réaction, et « produits » celles qui résultent de la réaction. Il

À la même époque, Joseph Proust (pharmacien et chimiste français, 1754-1826) établissait que *le rapport entre les masses de chaque réactif qui, en s'unissant, ont été consommées dans une réaction pour former un produit différent, est constant* ; par conséquent, les éléments qui constituent ce nouveau produit *s'y trouvent dans un rapport de masse constant (loi de Proust, ou des proportions définies)*. Ainsi les masses d'hydrogène et d'oxygène qui constituent la molécule d'eau sont-elles toujours (quelle que soit l'origine de cette eau) dans le rapport de 1 à 8.

Enfin, John Dalton (chimiste anglais, 1766-1844) a observé pour sa part que *si des espèces chimiques² peuvent s'unir dans des proportions différentes pour donner des espèces différentes, les masses de l'une qui s'unissent à une même masse de l'autre sont toujours dans le rapport de nombres entiers simples (loi de Dalton, ou des proportions multiples)*. Ainsi le carbone et l'oxygène peuvent-ils s'unir pour donner soit le monoxyde de carbone CO, soit le dioxyde de carbone CO₂ et les masses d'oxygène unies à une même masse de carbone y sont dans le rapport 1 et 2 respectivement.

Ces lois quantitatives établissent que le rapport des masses qui réagissent ne peut varier de manière continue et ne peut prendre que certaines valeurs. Elles ont ainsi conduit, au début du XIX^e siècle, à l'hypothèse d'une structure discontinue de la matière, à partir de laquelle se sont construites toutes nos connaissances ; leur importance historique a ainsi été considérable. C'est donc la chimie qui a donné sa première base expérimentale et sa première crédibilité à la théorie atomique.

Dans le premier modèle de structure de la matière proposé par Dalton (fig. 1.1), les atomes sont des particules simples, infractionnables et indestructibles. Il en existe un certain nombre qui se différencient par leur masse et qui correspondent chacune à un **élément chimique³**, représenté par un symbole (H pour l'hydrogène, C pour le carbone, S pour le soufre, etc.).



Figure 1.1 – John Dalton (1766-1844).

Le chimiste anglais John Dalton a été le premier à faire un rapprochement entre les premières lois quantitatives de la chimie, établies par Lavoisier et Proust, et l'existence d'atomes indestructibles, se conservant au cours des réactions. Pour lui, à chaque élément devait correspondre un type d'atome, et il détermina même un certain nombre de « masses atomiques » [1.3].

y a un risque de confusion avec la signification plus générale souvent donnée au mot « produit », comme dans les expressions « produit chimique », « produit pharmaceutique », « produit de beauté », etc. En ce sens, les réactifs sont aussi des « produits chimiques ». Mais dans la suite le mot « produit » aura toujours uniquement le premier sens défini ci-dessus.

2. Nous préférons l'expression « espèce chimique » au mot « corps » très couramment utilisé pour désigner une substance ayant une nature chimique bien déterminée (eau, cuivre, dichlore, acide acétique, etc.).

3. Notons qu'il ne faut pas confondre un *élément chimique* (caractérisé par son numéro atomique comme nous allons le voir [1.2.3]) et une *substance simple* qui ne contient qu'un seul élément (N₂, O₂ par exemple) à la différence des *substances composées* qui en contiennent plusieurs (H₂O, NH₃, par exemple).

Les diverses espèces chimiques qui constituent la matière dans sa diversité sont formées par la réunion, ou combinaison, d'un certain nombre d'atomes pour constituer des **molécules**. Une formule est attribuée à chaque molécule ; elle indique la nature et le nombre des atomes qui la composent. Par exemple, la molécule d'eau a pour formule H_2O car elle est formée par la combinaison d'un atome d'oxygène O et de deux atomes d'hydrogène H. Celle du saccharose (sucre de canne) est $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ car elle est constituée de 12 atomes de carbone, 22 atomes d'hydrogène et 11 atomes d'oxygène.

Ce modèle permet effectivement une interprétation simple et satisfaisante des lois quantitatives des réactions chimiques. Il conduit à considérer une réaction comme un simple réarrangement des atomes présents dans les réactifs, dans les produits de réaction où les atomes sont redistribués de façon différente. Par exemple, la réaction entre le dichlore Cl_2 et le dihydrogène H_2 pour donner du chlorure d'hydrogène HCl peut s'analyser comme une réorganisation en couples mixtes des atomes initialement engagés dans des molécules symétriques. Il faut noter que la conservation des atomes exige qu'il se forme *deux* molécules de chlorure d'hydrogène à partir d'*une* molécule de dihydrogène et *une* molécule de dichlore.

Cette conception des réactions, regardées comme des réarrangements d'atomes, s'applique aussi bien aux réactions les plus compliquées, mettant en jeu de nombreuses molécules et beaucoup d'atomes : on retrouve toujours dans les produits de réaction *tous* les atomes présents dans les réactifs initiaux, et *seulement* eux.

Dans ces conditions, les trois lois quantitatives citées plus haut trouvent effectivement une explication simple :

- Les atomes ne pouvant être ni créés, ni détruits, il s'en trouve autant de *chaque type* (de chaque élément) dans les produits que dans les réactifs et la masse totale n'a donc pas pu changer, ce qui justifie la loi de conservation des masses (loi de Lavoisier).
- Puisque le chlorure d'hydrogène HCl (par exemple) est formé d'un atome d'hydrogène et d'un atome de chlore, possédant chacun une masse déterminée, sa composition en masse est forcément fixée, ce qui justifie la loi des proportions définies.
- Si deux éléments peuvent se combiner dans des proportions différentes, comme dans CO et CO_2 , les masses de l'un se combinant à une même masse de l'autre correspondent toujours à un nombre entier d'atomes. Les rapports de ces masses sont donc nécessairement des rapports de nombres entiers simples, puisque ce sont aussi des rapports de nombres d'atomes. La loi des proportions multiples (loi de Dalton) trouve donc également une justification simple.

La discontinuité observée dans les proportions selon lesquelles les éléments se combinent trouve donc son origine et son explication dans la discontinuité de la matière elle-même. La plus petite quantité d'un élément qui puisse être échangée au cours d'une réaction chimique correspond à un atome de cet élément. Toute quantité d'un élément échangée correspond toujours à un nombre entier d'atomes.

Le modèle de Dalton ne permet pas d'expliquer ce qui détermine la proportion dans laquelle les éléments s'unissent (par exemple, pourquoi n'existe-t-il pas de molécule C_2O ou CO_3 ?) et il ne donne aucune base d'interprétation concernant les caractères chimiques des éléments (par exemple, pourquoi certains ont-ils un caractère métallique et d'autres non ?). La découverte que les atomes ne sont pas des particules simples a conduit à développer d'autres modèles mais on a gardé du modèle de Dalton l'idée que les atomes d'éléments différents ont des masses

différentes et celle que les atomes se conservent au cours des réactions chimiques que nous n'analyserons [partie 3] qu'après avoir étudié la structure des atomes et des molécules [2 à 5].

2 Découverte des particules fondamentales

Au cours de la période 1875-1910, diverses expériences historiques ont apporté la preuve que les atomes (fig. 1.2) ne sont pas les constituants ultimes de la matière et qu'ils sont eux-mêmes formés de plusieurs types de particules.

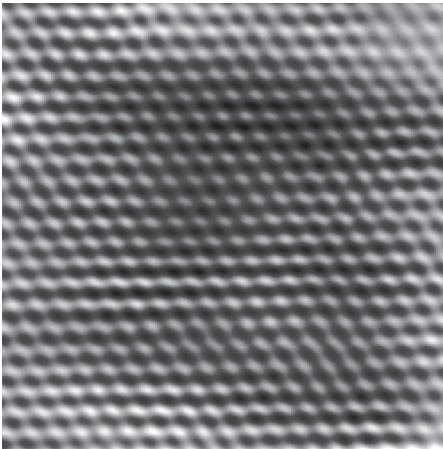


Figure 1.2 – Une visualisation des atomes.

Cette image, qui représente une surface d'or, n'est pas une photographie car les atomes, trop petits par rapport à la longueur d'onde de la lumière, ne peuvent pas être photographiés. Elle a été réalisée à l'aide d'un ordinateur traitant des informations obtenues par la technique de la microscopie à effet tunnel (STM), qui consiste à explorer la surface d'un solide avec une pointe métallique extrêmement fine déplacée à moins d'un millionième de millimètre au-dessus d'elle. Image obtenue par F. J. Cadete Santos Aires et C. Deranlot (Institut de Recherches sur la Catalyse – UPR 5401 CNRS ; Villeurbanne).

2.1 Électron

Lorsqu'on établit une forte différence de potentiel (environ 1 000 volts par cm) entre deux électrodes métalliques placées aux extrémités d'une ampoule de verre contenant un gaz et dans laquelle on peut progressivement réduire la pression (fig. 1.3), on observe deux types de phénomènes.

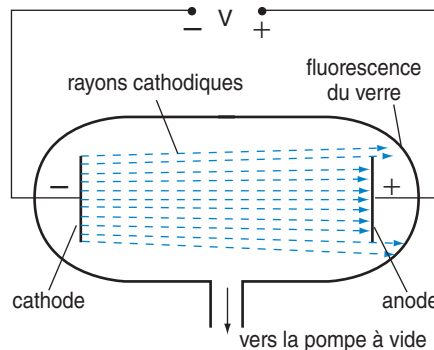


Figure 1.3 – Expérience des rayons cathodiques.

Les électrons des rayons cathodiques, accélérés par la différence de potentiel qui existe entre les deux électrodes, viennent frapper le verre de l'ampoule dans la zone anodique et provoquent une fluorescence. Leur trajectoire peut être modifiée par l'action d'un champ électrique ou magnétique extérieur.

Pour une pression de 0,1 à 0,01 bar, le gaz devient lumineux entre les électrodes ; c'est le phénomène de luminescence, utilisé notamment dans les enseignes lumineuses au néon et divers dispositifs d'éclairage. Pour une pression inférieure à 0,01 bar, le gaz reste obscur mais le verre de l'ampoule devient fluorescent à l'opposé de l'électrode négative (cathode).

Cette fluorescence est due à l'impact sur le verre de rayons invisibles, issus de la cathode, qu'on a appelés *rayons cathodiques*. Jean Perrin (physicien français, 1870-1942, prix Nobel 1926) a mis en évidence qu'il s'agit en fait d'un flux de particules et il a montré, en observant les déviations subies par leur trajectoire sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique, qu'elles portent une charge électrique négative. Joseph Thomson (physicien anglais, 1856-1940, prix Nobel 1906) a pu déterminer la valeur de leur rapport charge/masse, et montrer qu'il est le même quels que soient le gaz de l'ampoule ou le métal de la cathode. Ces particules, baptisées **électrons**, sont donc un constituant universel de la matière.

Quelques années plus tard, Robert Millikan (physicien américain, 1868-1953, prix Nobel 1923) a pu déterminer la valeur de la charge de l'électron, qui est négative, en étudiant les mouvements de gouttelettes d'huile électrisées entre les plaques d'un condensateur horizontal (fig. 1.4). La valeur absolue de cette charge représente la plus petite charge électrique que puisse porter une particule. Toute charge électrique ne peut être, en valeur absolue, qu'un multiple entier de celle de l'électron. On utilise souvent la valeur absolue de la charge de l'électron comme charge-unité, et on la désigne par *e* (tabl. 1.1).

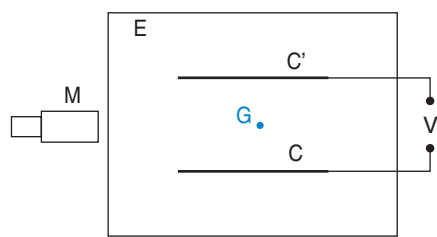


Figure 1.4 – Expérience de Millikan (1908).

- C, C' : plaques métalliques entre lesquelles existe un champ électrique variable.
 - G : gouttelette d'huile électrisée.
 - E : enceinte vide d'air (pour éviter les perturbations par les chocs des molécules d'air sur la gouttelette d'huile).
 - M : microscope d'observation.
- Le mouvement naturel de chute libre de la gouttelette d'huile est modifié (accélééré, stoppé ou inversé) selon la valeur et le signe de la charge qu'elle porte et selon le sens et l'intensité du champ électrique.

La masse de l'électron est très faible dans l'absolu, mais elle l'est aussi de manière relative à l'échelle des atomes : elle est 1 836 fois plus petite que celle du plus léger des atomes, celui d'hydrogène.

Tableau 1.1 Caractéristiques de l'électron.

Masse	$m = 9,109\,389\,7\,(54)\,10^{-31}\,\text{kg}$, ou $0,000\,55\,\text{u}\,^{(*)}$
Charge	$e = -1,602\,177\,33\,(49)\,10^{-19}\,\text{C}$

(*) 1 u (unité de masse atomique) = 1/12 de la masse d'un atome du nucléide ¹²C [1.3.1].

2.2 Noyau et nucléons

La découverte que les atomes contiennent des électrons, particules négatives et très légères, conduisit à se poser deux questions : où réside la masse de l'atome ? Quelle est la contrepartie de la charge négative des électrons, puisque la matière est globalement neutre ?

C'est en 1911 que Lord Ernest Rutherford (physicien anglais, 1871-1937, prix Nobel 1908) découvrit le noyau atomique à la suite d'une expérience elle aussi restée célèbre.

Elle consistait à envoyer sur une très mince feuille d'or un faisceau de particules α (émises par certains éléments radioactifs, comme le polonium) et à observer ce qu'elles devenaient (fig. 1.5). Ces particules ont une masse égale à quatre fois celle d'un atome d'hydrogène et elles portent une charge positive $+2e$.

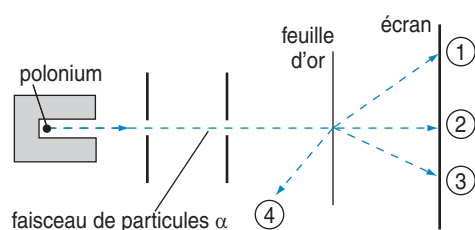


Figure 1.5 – Expérience de Rutherford (1911).

La plupart des particules α émises par l'échantillon de polonium traversent sans déviation la feuille d'or et produisent un impact visible sur un écran fluorescent placé derrière elle. De la même manière, on s'aperçoit que certaines particules sont fortement déviées en la traversant. Enfin certaines sont renvoyées en arrière. Ceci montre que la matière constituant la feuille d'or est concentrée dans des particules (les noyaux) laissant entre elles beaucoup d'espace vide. Les fortes déviations observées indiquent que certaines particules α sont entrées en collision avec des particules beaucoup plus lourdes qu'elles ; les noyaux ont donc une masse importante.

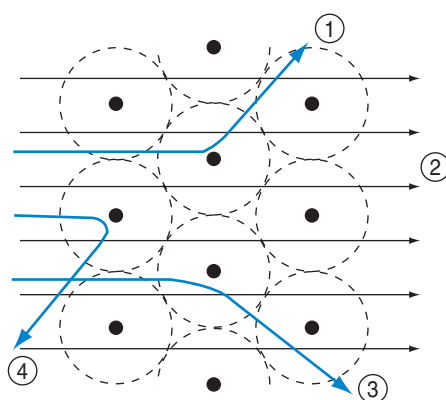


Figure 1.6 – Trajectoires des particules α .

Rutherford observa que la plupart des particules traversaient la feuille d'or sans être déviées et qu'un petit nombre d'entre elles étaient soit fortement déviées en la traversant, soit renvoyées en arrière (fig. 1.6). L'interprétation complète des résultats de cette expérience l'amena à conclure que dans la matière, la masse est concentrée dans des particules très distantes les unes des autres par rapport à leurs propres dimensions et chargées positivement : les **noyaux** des atomes.

QUESTION 1.A

La figure 1.6 suggère qu'il n'y a pas véritablement un choc entre les particules α déviées et les noyaux du métal, mais que leurs trajectoires sont modifiées lorsqu'elles arrivent à proximité d'un noyau. Comment pourrait-on l'expliquer ?

Après la mise en évidence des noyaux atomiques, on s'est aperçu que ceux-ci ne sont pas des particules simples. Ils sont eux-mêmes constitués de deux types de particules, qui y sont présentes en nombre variable :

- les **protons**, portant une charge positive $+e$, et de masse sensiblement égale à 1 dans l'échelle des masses atomiques relatives [1.3.1] (c'est-à-dire, approximativement, la masse de l'atome d'hydrogène). Le symbole utilisé pour le proton est p ;
 - les **neutrons**, non chargés électriquement et de masse très voisine de celle des protons. Le symbole utilisé pour le neutron est n .
- Le proton et le neutron sont des **nucléons** (tabl. 1.2).

Tableau 1.2 Caractéristiques du proton et du neutron.

	Proton	Neutron
Masse	1,672 623 1 (10) 10^{-27} kg 1,007 276 470 (12) u (*)	1,674 7 $\cdot 10^{-27}$ kg 1,008 66 u (*)
Charge (+ e)	1,602 177 33 (49) 10^{-19} C	0

(*) 1 u (unité de masse atomique) = 1/12 de la masse d'un atome du nucléide ^{12}C [1.3.1].

Ce modèle simple du noyau atomique, formé de protons et de neutrons, est suffisant pour apporter des réponses satisfaisantes aux questions qui se posent en chimie. Mais la *physique nucléaire* attribue au noyau une structure beaucoup plus complexe : ces nucléons ne sont pas des particules simples (ou élémentaires), puisqu'ils sont formés d'autres particules, les quarks, qui, à leur tour, ne sont pas non plus des particules simples. Les spécialistes en ce domaine ont identifié de nombreuses particules constitutives du noyau (fermions, leptons, quarks, mésons, baryons, neutrino...) et ils sont toujours en quête de celle qui serait enfin le constituant ultime, élémentaire et fondamental de la matière.

2.3 Modèle de Rutherford

Avec ces trois particules fondamentales, électron, proton et neutron, on peut construire un nouveau modèle de l'atome : le modèle de Rutherford.

Dans ce modèle, l'atome se compose :

- d'un **noyau**, chargé positivement, dans lequel est concentrée presque toute sa masse. Il contient des *neutrons* en nombre N et des *protons* en nombre Z ; sa charge totale vaut donc $+Ze$. Le nombre Z est appelé **numéro atomique**, et la somme $Z + N = A$ est le **nombre de masse** de l'atome ;
- d'**électrons**, qui évoluent autour du noyau, dans un espace très grand par rapport à son propre volume ; leur ensemble est souvent appelé le *nuage électronique* de l'atome. Ces électrons n'ont pas tous la même énergie, et ne se trouvent pas tous à la même distance du noyau, mais il existe des sous-ensembles d'électrons ayant des énergies voisines ; chacun de ces sous-ensembles constitue une **couche** électronique.

Les protons et les électrons ont des charges électriques égales en valeur absolue mais de signe contraire et l'atome est globalement électriquement neutre (comme la matière elle-même). Un

noyau qui comporte Z protons doit donc être entouré de Z électrons, représentant une charge totale $-Ze$.

Cependant un atome peut perdre ou gagner un ou plusieurs électron(s), notamment au cours des réactions chimiques. Il cesse alors d'être neutre et devient un **ion**.

... **Exemples** L'ion sodium Na^+ (1 électron perdu), l'ion aluminium Al^{3+} (3 électrons perdus), l'ion soufre (appelé ion sulfure) S^{2-} (2 électrons gagnés). Les charges des ions sont indiquées en prenant comme unité la valeur absolue de la charge de l'électron.

Le rayon des atomes, c'est-à-dire le rayon du volume sphérique à l'intérieur duquel évoluent les électrons, est de l'ordre de 0,05 à 0,1 nanomètre ($1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$). Celui des noyaux est environ dix mille fois plus petit.

QUESTION 1.B

L'atome d'hydrogène possède un seul électron. Si, dans une maquette à très grande échelle, on représentait son noyau par une sphère de 1 mm de diamètre, quel serait le diamètre du volume sphérique à l'intérieur duquel évoluerait son électron ?

On voit donc que la matière est loin d'être pleine, et qu'elle comporte surtout du vide, même lorsqu'elle nous apparaît compacte et dure. Si un objet posé sur une table ne pénètre pas dans le bois, c'est seulement en raison de l'existence de forces internes qui assurent la cohésion de l'objet et celle de la table.

Dans un échantillon de matière, quel qu'il soit, la masse se trouve concentrée dans des noyaux qui n'occupent qu'une très petite partie du volume apparent de cet échantillon. La masse totale des électrons est par ailleurs négligeable devant celle du noyau (environ 0,02 % pour un atome de masse moyenne). Il en résulte que la masse volumique de la matière condensée (la vraie matière) qui constitue les noyaux est énormément plus grande que celle des espèces chimiques que nous connaissons.

QUESTION 1.C

La masse volumique du fer vaut $7,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Sachant que la masse d'un échantillon de fer est concentrée dans des noyaux dont le diamètre est 10 000 fois plus petit que celui des atomes, évaluez approximativement, par un calcul simple et rapide, l'ordre de grandeur de la masse volumique des noyaux de fer (on supposera que les atomes sont assimilables à des sphères au contact les unes des autres).

2.4 Nucléide

Un type d'atome est caractérisé par les valeurs des deux nombres Z (protons ou électrons) et N (neutrons). Un couple de ces deux valeurs définit un **nucléide**. *Un nucléide est l'ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons et le même nombre de neutrons.*

En pratique, pour identifier un nucléide on remplace le nombre N par le nombre de masse A , ce qui donne les mêmes informations, puisque $A = Z + N$. Un nucléide dont le symbole serait X se représente alors ainsi :

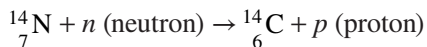


Cet ensemble de symboles s'énonce oralement en indiquant successivement A , Z et X .

Exemple $^{14}_6\text{C}$ se prononce « 14-6-C » ; mais on peut dire aussi, plus simplement, « 14-C », ou « carbone-14 ». Avec cette notation, le neutron peut être symbolisé par ^1_0n et le proton par ^1_1H ou p .

Il existe environ 300 nucléides (donc 300 types d'atomes) naturels dans l'univers et un millier d'autres ont été fabriqués artificiellement par des *réactions nucléaires* (appelées ainsi parce qu'elles modifient les noyaux, ce que ne font pas les réactions chimiques).

Exemple La rencontre d'un atome d'azote avec un neutron transforme l'azote en carbone et le **neutron** en proton (l'électron ainsi perdu a servi à transformer un proton du noyau en neutron). Cette réaction, qui se produit entre des particules élémentaires, est symbolisée par l'équation suivante :



Cette équation traduit, au niveau microscopique, la conservation de la masse ($14 + 1 = 14 + 1$) et de la charge électrique ($7 + 0 = 6 + 1$).

2.5 Élément chimique

Chaque valeur du numéro atomique Z définit un **élément chimique**. *Un élément chimique est l'ensemble des atomes et des ions ayant le même numéro atomique Z* . Deux atomes, ou deux ions, appartiennent au même élément chimique dès lors qu'ils ont le même numéro atomique Z (donc le même nombre de protons dans leur noyau), même s'ils diffèrent par les nombres N et A .

Chaque élément possède un symbole et (nous le verrons prochainement [1.3.2]) une masse atomique relative. Une table des symboles et des masses atomiques relatives des éléments se trouve à l'Annexe 2, en fin de volume.

Les **espèces simples** (appelées aussi **corps simples**) sont constituées d'un seul élément. Celui-ci peut se trouver sous la forme d'atomes indépendants (néon Ne , argon Ar) ou sous la forme de molécules (dioxygène O_2 , trioxygène ou ozone O_3 , tétraphosphore P_4 , octasoufre S_8). Les métaux, qui ont une structure particulière [13], se représentent simplement par leur symbole (cuivre Cu , zinc Zn).

Les **espèces composées** (appelées aussi **corps composés**) sont constituées par l'association d'éléments différents (eau H_2O , ammoniac NH_3 , acétone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, chloroforme CHCl_3 , acide sulfurique H_2SO_4).

La plupart des éléments se trouvent à l'état naturel à la fois dans des espèces simples et dans des espèces composées. Ainsi, l'oxygène qui existe dans la nature se trouve en partie sous la forme de l'espèce simple O_2 , dans l'air, et en partie sous forme combinée : dans l'eau (il constitue ainsi 89 % de la masse des océans), dans l'écorce terrestre (dont il constitue 49 % en masse, sous la forme de carbonates, de silicates, etc.) et dans les organismes vivants (25 % de la masse du corps humain, sous la forme d'eau principalement). On peut donc dire que l'élément oxygène est ce qu'il y a de commun entre le dioxygène, l'eau, les carbonates, etc.

On connaît, chimiquement parlant, tous les éléments pour lesquels $Z \leq 103$. Les 92 premiers sont naturels (sauf $Z = 43$ et $Z = 61$). Les suivants, appelés « transuraniens » (c'est-à-dire « au-delà de l'uranium », $Z = 92$), ont été préparés artificiellement. Les éléments les plus lourds sont de plus en plus instables lorsque Z augmente (ils sont **radioactifs** [2]) et, si on pense avoir obtenu les éléments 104 à 112, on ne peut en obtenir, au cours d'expériences, que quelques atomes, dont la durée de vie est très courte (de l'ordre de la milliseconde parfois). Ces éléments n'ont donc pas pu être isolés ni étudiés du point de vue de leurs propriétés.



Figure 1.7 – Synchrotron SOLEIL à Saclay.

La composition de la matière et la structure des composés chimiques qui la constituent peuvent être sondées par un rayonnement électromagnétique. Le synchrotron SOLEIL à Saclay produit de tels rayonnements. Sur ce cliché, depuis le toit de l'accélérateur, on aperçoit une ligne de lumière – ici la ligne Tempo, spécialisée en rayons X – en contrebas.

2.6 Isotopes

Des nucléides qui ont le même numéro atomique Z peuvent par ailleurs avoir un nombre de neutrons N et par conséquent un nombre de masse A , différents.

⋮ **Exemple** $^{12}_6\text{C}$ et $^{14}_6\text{C}$ appartiennent tous deux à l'élément carbone, défini par $Z = 6$. Mais
⋮ le premier a six neutrons ($A = 12$) et le second en a huit ($A = 14$).

On appelle **isotopes** d'un élément des nucléides qui possèdent le même nombre de protons, donc la même valeur de Z définissant leur appartenance à ce même élément, mais un nombre N de neutrons différent ; leurs nombres de masse A sont donc aussi différents. L'existence des isotopes explique qu'on n'ait catalogué qu'une centaine d'éléments, parmi les quelque trois cents nucléides stables connus.

Les éléments naturels se trouvent à l'état d'espèce simple ou à l'état combiné, et sont presque toujours des mélanges d'isotopes, dont les nombres de masse ne diffèrent cependant que de quelques unités.

• **Exemples** L'hydrogène naturel contient toujours 99,985 % en masse de ${}^1_1\text{H}$, 0,015 % de ${}^2_1\text{H}$ (appelé aussi deutérium) et 1.10^{-7} % de ${}^3_1\text{H}$ (appelé aussi tritium) ; l'oxygène contient toujours 99,76 % en masse de ${}^{16}_8\text{O}$, 0,04 % de ${}^{17}_8\text{O}$ et 0,20 % de ${}^{18}_8\text{O}$.

Certains isotopes naturels sont stables, d'autres sont **radioactifs** [2]. On a pu, par ailleurs, préparer un grand nombre d'**isotopes artificiels**, qui n'existent pas dans la nature parce qu'ils sont radioactifs, avec une durée de vie très courte [2].

Les propriétés des divers isotopes d'un élément sont différentes lorsqu'elles ont leur origine au niveau du noyau (radioactivité, possibilité de fission [2], spectroscopie...). Par contre, elles sont identiques lorsqu'elles ont leur origine au niveau des électrons, ce qui est le cas des propriétés chimiques. Des isotopes ont donc des propriétés chimiques identiques.

On utilise les isotopes radioactifs (ou radio-isotopes) dans diverses applications, notamment médicales. Il est en effet possible de les suivre par le rayonnement qu'ils émettent, et de vérifier comment ils se localisent dans les organes (par exemple, l'iode dans la glande thyroïde) [2.2.3].

Le point sur ... L'origine des atomes

• À l'origine de l'univers, lors du « big bang » survenu voici près de 14 milliards d'années, les atomes n'existaient pas encore. Mais on considère que trois minutes après le big bang, les deux éléments les plus légers, l'hydrogène et l'hélium, étaient déjà formés, à partir des particules fondamentales, neutron et proton, dans la proportion où ils se trouvent encore actuellement dans l'univers : l'hydrogène constitue 76 % de sa masse et l'hélium en constitue 23 %.

• Les noyaux plus lourds, qui ne constituent donc que 1 % environ de la masse de l'univers, se sont formés ultérieurement, à partir de ces deux éléments primordiaux, par des réactions de fusion nucléaire, dans le cœur des étoiles où règnent des températures pouvant atteindre des dizaines de millions de degrés et des pressions énormes. L'âge de ces atomes lourds se situe entre 10 et 13,7 milliards d'années et il est remarquable qu'on n'ait jamais mis en évidence la présence dans l'univers d'autres éléments que ceux qui sont connus sur Terre.

• Les atomes présents dans et sur notre planète sont donc vieux d'au moins dix milliards d'années et, sauf s'ils sont radioactifs, ils sont apparemment immortels, puisqu'un atome ne peut pas disparaître. Un atome de carbone de votre corps, par exemple, s'est formé au sein d'une étoile, probablement aujourd'hui disparue, et avant de s'incorporer à vous, il a pu connaître bien des aventures, ayant pu se retrouver dans du gaz carbonique, dans du plancton, dans un dinosaure, dans du pétrole, dans un arbre ou un autre être humain... et il en reprendra le cours lorsque vous l'aurez rendu au cycle du carbone, ne serait-ce qu'en respirant. Demain peut-être se retrouvera-t-il dans une plante de votre appartement grâce à la synthèse chlorophyllienne et nul ne peut prédire la suite de son destin.

3 Masses atomiques

La caractéristique essentielle d'un atome, du point de vue chimique, est son numéro atomique Z , qui définit l'élément correspondant [1.2.5]. Mais sa masse, bien qu'elle ne définisse pas son identité, est aussi un caractère important. Elle entre en ligne de compte dans les aspects quantitatifs de la réactivité [14, stoechiométrie des réactions] et également dans l'interprétation de certains aspects qualitatifs.

Les **masses réelles** des atomes s'expriment par des nombres extrêmement petits : $5,3 \cdot 10^{-26}$ kg pour un atome de soufre, par exemple. Ces nombres ne sont pas commodes à manier et, surtout, n'ont pas de signification immédiate. Le moindre échantillon de matière avec lequel on peut faire une réaction contient un nombre immense d'atomes (dix milliards de milliards dans un milligramme de cuivre) et une quantité de matière n'est jamais définie à un atome près [8.1].

D'autre part, les calculs quantitatifs à propos des réactions [14] sont fondés essentiellement sur les rapports, ou les proportions, qui existent entre les masses des éléments qui se combinent ou qui sont contenus dans un composé.

En d'autres termes, il est plus intéressant de savoir qu'un atome de soufre est deux fois plus lourd qu'un atome d'oxygène et trente-deux fois plus lourd qu'un atome d'hydrogène, que de connaître sa masse exacte. Pour ces raisons, les chimistes utilisent des masses atomiques relatives et non les masses atomiques réelles.

3.1 Échelle relative des masses atomiques

Commençons par un exemple concret, en raisonnant non sur des atomes mais sur quatre objets, A, B, C et D, dont les masses seraient respectivement 0,2, 0,4, 0,8 et 2 kg.

Au lieu de prendre pour unité de masse le kilogramme, on pourrait prendre la masse de B. Exprimer les masses de A, C et D en fonction de celle de B revient à dire dans quel rapport elles sont par rapport à celle-ci. Les nouvelles masses de A, B, C et D seraient donc 0,5, 1, 2 et 5. On peut vérifier que, dans ce nouveau système, les rapports entre les quatre masses sont les mêmes que dans le système initial : la masse de B est toujours le double de celle de A et la moitié de celle de C ; celle de D vaut toujours dix fois celle de A, etc.

Unité	A	B	C	D
1 kg	0,2	0,4	0,8	2,0
masse de B	0,5	1,0	2,0	5,0

QUESTION 1.D

Quelles seraient les masses de A, B, C et D si on prenait pour unité celle de A ? Les rapports entre les quatre masses seraient-ils encore les mêmes ?

On peut donc imaginer plusieurs échelles permettant de définir les masses de A, B, C et D, relativement les unes aux autres. Quelle que soit l'échelle, ces quatre masses constituent des séries de nombres proportionnels.

Il en est de même pour les atomes. On a choisi comme atome (nucléide) de référence $^{12}_6\text{C}$ qui est approximativement douze fois plus lourd que ^1_1H , le plus léger des atomes, et on a attribué arbitrairement la valeur exacte 12,000 00 à sa masse. Cela revient à choisir comme unité pour exprimer la masse relative des autres atomes le 1/12 de la masse de l'atome $^{12}_6\text{C}$.

On appelle cette unité arbitraire « unité de masse atomique » (en abrégé u.m.a. ; symbole u). La masse atomique de $^{12}_6\text{C}$ est par définition égale à 12 u exactement. La valeur de l'u.m.a. est $1,660\,540\,2(10) \cdot 10^{-24}$ g [voir question 8.B].

QUESTION 1.E

Si un atome a une masse dix fois plus grande que celle du carbone-12, quelle est sa masse atomique relative ?

Si la masse atomique relative d'un atome est 30, quel est le rapport entre sa masse et celle de l'atome de carbone-12 ?

3.2 Table des masses atomiques relatives

Les masses atomiques relatives, symbolisées A_r , de tous les éléments connus sont données dans la table figurant à l'Annexe 2.

⚡ **Exemple** La masse atomique relative du potassium K est $A_r(\text{K}) = 39,10$.

Les masses atomiques relatives sont des nombres sans unité, puisqu'elles représentent le rapport de la masse d'un atome au 1/12 de celle du carbone-12. On peut observer que ce sont très rarement des nombres entiers et cela tient à plusieurs raisons.

- La première est que les masses atomiques indiquées pour chaque élément sont celles de l'élément naturel, qui est pratiquement toujours un mélange de deux ou plusieurs isotopes [1.2.6]. Ainsi la masse atomique relative indiquée pour le chlore (35,45) est-elle la moyenne pondérée des masses atomiques des deux isotopes $^{35}_{17}\text{Cl}$ et $^{37}_{17}\text{Cl}$, de masses atomiques relatives respectives 34,96 et 36,96, dont le chlore naturel contient respectivement 75,4 % et 24,6 % du nombre d'atomes. La masse atomique relative apparente du chlore naturel est donc :

$$\left(34,96 \times \frac{75,4}{100} \right) + \left(36,96 \times \frac{24,6}{100} \right) = 35,45$$

- C'est pour cette raison que le carbone lui-même n'a pas une masse atomique relative entière. On a attribué la valeur exacte 12,000 00 au carbone-12, mais le carbone naturel contient d'autres isotopes.
- Les masses atomiques relatives des nucléides purs (comme $^{35}_{17}\text{Cl}$ ou $^{37}_{17}\text{Cl}$) ne sont toutefois pas non plus des nombres entiers, car une deuxième raison intervient : les masses relatives des nucléons, bien que très voisines de 1, ne sont pas égales à 1 [1.2.2].

- Enfin, il existe une troisième raison. La masse d'un noyau est toujours inférieure à la somme des masses des nucléons qui le constituent (exception : H, dont le noyau ne comporte qu'un seul nucléon). Ce **déficit de masse** est lié au fait que la formation du noyau à partir des nucléons s'accompagne de la libération (de la perte, ou du départ) d'une grande quantité d'énergie, équivalente, selon la théorie de la relativité, à une masse définie par la relation $E = mc^2$ (E : énergie libérée, m : masse équivalente, c : vitesse de propagation de la lumière $= 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Il n'est donc pas possible de calculer *a priori* la masse relative d'un noyau par simple addition de celles des nucléons qu'il contient.

QUESTION 1.F

La masse atomique relative indiquée dans les tables pour l'élément naturel potassium est 39,10. Est-il probable ou improbable qu'il existe effectivement des atomes de potassium ayant exactement cette masse atomique relative ?

3.3 Détermination expérimentale des masses atomiques relatives

a) Méthode chimique

Les masses atomiques relatives des éléments ont été déterminées les unes à partir des autres, en fonction des résultats de l'analyse d'espèces composées afin d'établir leur composition. Supposons que, connaissant la masse atomique relative du carbone (12,01), on veuille déterminer celle de l'oxygène. L'analyse du dioxyde de carbone CO_2 indique qu'il contient, en masse, 27,3 % de carbone et 72,7 % d'oxygène. Cette proportion est la même dans un échantillon de masse quelconque et dans chacune des molécules qui le constituent. Si une masse égale à 12,01 u représente 27,3 % de la masse de la molécule, les 72,7 % constitués par l'oxygène correspondent à une masse égale à $12,01 \text{ u} \times (72,7 : 27,3) = 31,98 \text{ u}$. La masse relative d'un atome d'oxygène vaut donc la moitié, soit $15,99 \approx 16$.

La masse atomique relative de l'oxygène étant ainsi déterminée, l'analyse d'un composé dans lequel il est associé à un autre élément permettrait de déterminer de la même manière la masse atomique relative de ce dernier.

Mais il est indispensable de connaître la formule moléculaire du composé utilisé. Dans l'exemple précédent, si le composé avait eu pour formule CO et non CO_2 , les mêmes résultats d'analyse auraient conduit à attribuer à l'oxygène la masse atomique relative 32.

QUESTION 1.G

Historiquement, pour cette raison, des erreurs ont été commises. Ainsi, pendant longtemps, on a attribué à l'eau la formule HO au lieu de H_2O . La masse atomique de H étant prise égale à 1 u, quelle masse atomique avait-on attribuée à O ?

En fait, toutes les masses atomiques relatives étant maintenant connues, ce raisonnement est plutôt utilisé en sens inverse. La connaissance de la composition centésimale d'un composé (c'est-à-dire le pourcentage en masse que représente chacun des éléments qui le constituent)

permet de déterminer sa formule moléculaire. On peut ainsi, connaissant la formule, calculer la composition centésimale (voir exercices 1.e et 1.f).

b) Méthodes physiques

Les valeurs actuelles ont été obtenues, avec une précision que la méthode chimique ne peut fournir, par diverses méthodes physiques, dont la plus importante est la spectrométrie de masse. Elle est fondée sur la mesure de la déviation, imposée à la trajectoire d'atomes ionisés, sous l'action d'un champ électrique et d'un champ magnétique (cette déviation est d'autant plus faible que les ions sont plus lourds).

3.4 Masse moléculaire relative

En additionnant les masses atomiques relatives des atomes qui constituent une molécule, on obtient sa masse moléculaire relative. Son symbole est M_r .

⋮ **Exemple** La masse moléculaire relative de l'eau est :

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = (1,008 \times 2) + 16,00 = 18,016.$$

La molécule la plus légère est H_2 , de masse relative approximativement égale à 2. Beaucoup de molécules ont des masses relatives de l'ordre de quelques dizaines ou quelques centaines, mais il existe aussi de très grosses molécules (hauts polymères, protéines...) dont la **masse moléculaire relative** peut dépasser un million.

Il existe donc plusieurs données différentes à propos des masses atomiques et il importe de ne pas les confondre :

- la masse physique réelle m d'un atome, exprimée en kg (ou en g) ou en u.m.a. ;
- la masse atomique relative A_r d'un atome (nucléide) ;
- la masse atomique relative (apparente) de l'élément, figurant dans les tables, moyenne pondérée des masses atomiques relatives des divers nucléides (isotopes) présents dans cet élément à l'état naturel.

Le nombre de masse A [1.2.3], comme son nom l'indique, n'est pas une masse mais le nombre, toujours entier, des nucléons (protons et neutrons) constituant le noyau d'un nucléide. La masse atomique de l'atome en diffère cependant en général assez peu, puisque celle des nucléons est voisine de 1 (par exemple 34,96 u pour le chlore-35).

Mots clés

- Atome
- Composition centésimale
- Conservation de la matière
- Défaut de masse
- Électron
- Élément
- Espèce simple
- Espèce composée
- Ion
- Isotope
- Loi des proportions définies
- Loi des proportions multiples
- Masse atomique relative
- Masse moléculaire relative
- Neutron
- Nucléide
- Nucléon
- Nombre de masse
- Noyau
- Numéro atomique
- Produits de réaction
- Proton
- Réactifs
- Réaction chimique
- Unité de masse atomique (u.m.a.)

Savoirs et savoir-faire

- 1 Retracer brièvement l'origine de la théorie atomique.
- 2 Expliquer comment ont été découverts l'électron et le noyau.
- 3 Décrire le modèle de Rutherford.
- 4 Établir le nombre de protons, de neutrons et d'électrons d'un atome ou d'un ion, connaissant les nombres A et Z.
- 5 Expliquer les fondements du système des masses atomiques relatives.
- 6 Calculer la composition isotopique d'un élément naturel, connaissant sa masse atomique apparente et les masses atomiques de ses isotopes.
- 7 Calculer une masse moléculaire, connaissant les masses atomiques des éléments constituant la molécule.
- 8 Calculer une composition centésimale, connaissant la formule moléculaire.
- 9 Déterminer une formule moléculaire, connaissant la composition centésimale.

Testez-vous



Réponses p. 28

1.1 Un élément chimique est défini par :

- ☐ a. sa masse
- ☐ b. son nombre d'électrons
- ☐ c. son nombre de protons
- ☐ d. son nombre de nucléons

1.2 Parmi les nucléides suivants, quels sont ceux dont la composition semble correcte ?

- ☐ a. ${}^2_1\text{H}$
- ☐ b. ${}^{14}_{28}\text{Si}$
- ☐ c. ${}^{150}_{44}\text{Ru}$
- ☐ d. ${}^{56}_{26}\text{Fe}$

1.3 Pour ${}^{22}_{11}\text{Na}^+$, quelles sont les propositions exactes ?

- ☐ a. Le nombre de protons est de 11.
- ☐ b. Le nombre d'électrons est de 11.
- ☐ c. Le nombre de neutrons est de 11.

- 1.4** Les noyaux de quatre nucléides A, B, C et D sont décrits ci-dessous. Lesquels sont les isotopes d'un même élément ?

	a	b	c	d
Nombre de neutrons	26	25	27	27
Nombre de protons	21	22	22	20
Nombre de masse	47	47	49	47

- 1.5** Parmi les ions suivants, lesquels ont le même nombre d'électrons que l'atome de soufre $^{32}_{16}\text{S}$?

- ☐ a. $^{35}_{17}\text{Cl}^+$ ☐ c. $^{40}_{18}\text{Ar}^{2+}$
☐ b. $^{34}_{16}\text{S}^+$ ☐ d. $^{35}_{16}\text{S}^{2-}$

- 1.6** La masse atomique naturelle d'un élément est :

- ☐ a. toujours un nombre entier
☐ b. toujours un nombre inférieur à $2Z$
☐ c. la masse atomique de l'isotope le plus abondant dans la nature
☐ d. la moyenne pondérée des masses atomiques de ses isotopes
☐ e. la même partout dans l'univers

- 1.7** Une molécule est totalement définie par :

- ☐ a. sa masse
☐ b. la nature des atomes qui la composent
☐ c. la position relative des atomes dans sa structure
☐ d. sa formule développée

- 1.8** Les caractéristiques structurales des atomes correspondent aux grandeurs suivantes :

- ☐ a. La taille des atomes est de l'ordre du nanomètre (10^{-9} m).
☐ b. La taille du noyau est environ les 10^{-4} de la taille de l'atome.
☐ c. La masse d'un atome est très majoritairement concentrée dans ses Z électrons.

- 1.9** Pour définir l'unité de masse atomique on a choisi d'attribuer un nombre entier à la masse de :

- ☐ a. l'isotope ^1H
☐ b. l'isotope ^{12}C
☐ c. l'isotope ^{16}O



Entraînez-vous

Réponses p. 604

Atome, nucléide, élément, isotope

- 1.a** Que signifient les indications chiffrées portées dans les quatre positions m, n, p et q par rapport au symbole X d'un élément : $^m_n\text{X}^p_q$.

- 1.b** Le symbole $^{19}_9\text{F}$ représente un nucléide bien déterminé. Les symboles simplifiés ^{19}F ou $_9\text{F}$ contiennent-ils les mêmes informations que le premier ? Sinon, quelle est l'information perdue ?

Composition des atomes et des ions

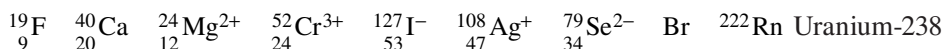
Le calcul du nombre de protons (Z) ou de neutrons (N) utilise la relation $A = Z + N$, qui permet d'obtenir l'un de ces trois nombres, à partir des deux autres.

Le nombre d'électrons est égal à Z s'il s'agit d'un atome (neutre). S'il s'agit d'un ion, il est égal à Z augmenté de la valeur absolue de la charge si celle-ci est négative (il y a plus d'électrons que de protons) et diminué de cette valeur si elle est positive (il y a moins d'électrons que de protons).

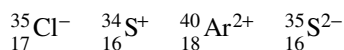
Exemples : Ca^{2+} : pour le calcium $Z = 20$, le nombre d'électrons dans cet ion est donc $20 - 2 = 18$; F^- : pour le fluor $Z = 9$, le nombre d'électrons dans cet ion est donc $9 + 1 = 10$.

N.B. Vous trouverez les symboles et les numéros atomiques des éléments à l'Annexe 2, à la fin de ce livre.

1.c Déterminez, si c'est possible, le nombre de neutrons, de protons et d'électrons présents dans chacun des atomes ou des ions suivants :



1.d Parmi les ions suivants, certains ont-ils le même nombre d'électrons que l'atome de soufre-32 ?



Composition centésimale et formule

La composition centésimale d'une espèce composée est le pourcentage, en masse, de chacun des éléments qu'elle contient. Le passage de cette composition centésimale à la formule moléculaire repose sur l'idée que les proportions des éléments sont les mêmes dans une masse de 100 g et dans celle d'une molécule ou celle d'une mole.

Exemple : l'ammoniac contient 82,4 % d'azote et 17,6 % d'hydrogène et sa masse moléculaire relative est 17 ; les masses relatives d'azote ($A_r = 14$) et d'hydrogène ($A_r = 1$) que contient une molécule sont donc respectivement $17 \times (82,4/100) = 14$ (soit un atome) et $17 \times (17,6/100) = 2,99$ (soit ≈ 3 atomes). La formule moléculaire de l'ammoniac est donc NH_3 .

Inversement, pour calculer la composition centésimale à partir de la formule moléculaire, il faut d'abord calculer la masse moléculaire – par addition des masses atomiques de tous les atomes constituant la molécule – puis calculer le rapport des masses de chaque élément à celle de la molécule et exprimer les résultats en pourcentage.

N.B. Vous trouverez les masses atomiques des éléments à l'Annexe 2, à la fin de ce livre.

1.e L'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 et la guanidine $\text{HNC}(\text{NH}_2)_2$ sont trois composés qu'on peut utiliser comme engrais, pour apporter aux végétaux l'azote dont ils ont besoin. Lequel de ces engrais contient-il le plus d'azote par rapport à sa masse ?

1.f La nicotine présente dans le tabac est formée de carbone (74,07 % de sa masse), d'hydrogène (8,64 %) et d'azote. Sa masse moléculaire est 162. Quelle est sa formule moléculaire ?

Composition isotopique et masse atomique apparente

La masse atomique apparente d'un élément naturel, mélange d'isotopes, est la moyenne pondérée des masses atomiques de ces isotopes. Un exemple de ce calcul vous est donné au paragraphe 1.3.2 ; il se généralise facilement au cas où l'élément naturel contient plus de deux isotopes.

Le calcul de la composition isotopique, connaissant la masse atomique apparente, ne sera envisagé que pour des mélanges de deux isotopes. C'est alors un problème à deux inconnues (les deux pourcentages x et y), dont la résolution exige de disposer de deux relations entre elles. L'une est la relation utilisée dans le cas précédent, l'autre est $x + y = 100$.

- 1.g** La masse atomique relative du bore naturel est 10,811. Il est constitué d'un mélange de deux isotopes, le bore-10 et le bore-11, de masses atomiques relatives respectives 10,010 et 11,009. Quelle est la composition isotopique du bore naturel,
- en nombre d'atomes (%) de chaque isotope ?
 - en masse (%) de chaque isotope ?

Réponses aux QCM

Énoncés p. 25

- 1.1 c-** Le nombre de nucléons et la masse peuvent varier selon l'isotope, le nombre d'électrons dépend de l'état d'ionisation. *Se référer à la section 1.2 Découverte des particules fondamentales.*
- 1.2 a et d-** Pour **b** le nombre de nucléons – 14 est inférieur au nombre de protons – 28. Pour **c** le nombre de nucléons – 150 est beaucoup trop grand par rapport au nombre de protons – 44. *Se référer à la section 1.2 Découverte des particules fondamentales.*
- 1.3 a et c-** Cet ion possède 10 électrons et non 11. *Se référer à la section 1.2 Découverte des particules fondamentales.*
- 1.4 b et c-** Ce sont des isotopes du titane. *Se référer à la section 1.2 Découverte des particules fondamentales.*
- 1.5 a et c-** Ils ont le même nombre d'électrons que l'atome de soufre $^{32}_{16}\text{S}$. *Se référer à la section 1.2 Découverte des particules fondamentales.*
- 1.6 d-** Cette masse est généralement supérieure ou égale à $2Z$ et elle dépend de la région de l'univers car elle évolue avec la nucléosynthèse locale. *Se référer à la section 1.3 Masses atomiques.*
- 1.7 a, b, c et d-** Ces quatre données sont nécessaires pour définir totalement une molécule. *Se référer à la section 1.3 Masses atomiques.*
- 1.8 b-** La taille des atomes est de l'ordre de l'angström (10^{-10} m). La masse des atomes est concentrée dans leur noyau où chaque nucléon est environ 2 000 fois plus lourd qu'un électron. *Se référer à la section 1.3 Masses atomiques.*
- 1.9 b-** Le carbone a été choisi car son noyau contient en nombre égal des protons et des neutrons qui ont des masses légèrement différentes, la moyenne est donc significative. L'hydrogène n'a pas été choisi, notamment car le noyau ne contient qu'un proton et pas de neutron. *Se référer à la section 1.3 Masses atomiques.*

Structure du noyau atomique

Introduction

L'expression « chimie nucléaire », couramment employée, porte en elle-même une contradiction. La chimie a pour objet l'étude des transformations qui résultent de la rupture et de la formation de liaisons interatomiques (liaisons chimiques), mettant en cause les électrons externes du nuage électronique. Or, comme leur nom l'indique, les réactions nucléaires impliquent des modifications au niveau des noyaux atomiques. De surcroît, elles s'accompagnent de la transformation d'éléments en d'autres éléments, et même souvent d'une variation du nombre des atomes (par fission ou par fusion), alors que la conservation des atomes, en nombre et en nature, est une règle intangible des réactions chimiques. On pourrait encore ajouter que les réactions chimiques et les réactions nucléaires mettent en jeu des énergies très différentes (énormément plus grandes pour les secondes que pour les premières) et que les réactions nucléaires se réalisent dans des conditions expérimentales très particulières, tout à fait étrangères à un laboratoire de chimie (utilisation d'accélérateurs de particules, dispositifs de protection).

Mais une tradition pédagogique veut que, au moins au niveau d'une initiation, cette chimie nucléaire soit enseignée dans le cadre des programmes de chimie. La présence de ce chapitre répond donc essentiellement à un souci de cohérence entre le contenu de ce livre et celui des programmes, universitaires notamment.

Ce sujet touche à des questions importantes de notre époque. En effet, il est notamment question dans ce chapitre :

- de la radioactivité, naturelle ou artificielle, qui est le plus souvent redoutée en raison des dangers qu'elle peut présenter, mais qui fournit aux médecins, aux chimistes, aux archéologues... des outils précieux ;
- de l'énergie nucléaire, qui peut apporter la destruction et la mort (armes nucléaires, accident de Tchernobyl ou Fukushima...), mais aussi fournir une réponse à l'accroissement rapide de la demande d'énergie dans le monde moderne.

Ce chapitre devrait vous permettre de mieux comprendre certains aspects de l'actualité, et de recevoir avec un jugement plus critique et plus sûr les informations données à leur sujet par les médias.

Préalables

- Composition du noyau dans le modèle de Rutherford ; caractéristiques (masses, charges) des nucléons [1.2.3].
- Notions d'élément, de nucléide, d'isotope ; notation de la forme ${}^A_Z\text{X}$ [1.2.6].

1 Radioactivité naturelle

La radioactivité naturelle¹ fut découverte en 1896 par Henri Becquerel (physicien français, 1852-1908). Il observa, fortuitement, qu'une plaque photographique vierge, protégée de la lumière, ayant séjourné au voisinage d'oxyde d'uranium, était impressionnée comme si elle avait été exposée à la lumière. Cette action ne pouvait être attribuée qu'à un rayonnement invisible, émis par l'uranium, capable de traverser des matériaux opaques comme le font, par exemple, les rayons X.

Ultérieurement, d'autres éléments radioactifs ont été trouvés, à commencer par le radium Ra et le polonium Po, isolés par Pierre et Marie Curie (qui reçurent, avec H. Becquerel, le prix Nobel de physique en 1903, Marie Curie recevant ultérieurement, à titre personnel, le prix Nobel de chimie en 1911). Actuellement, sur les 331 nucléides naturels connus, 47 sont radioactifs. Ce sont certains isotopes des 83 premiers éléments ($1 \leq Z \leq 83$) sauf le technétium ($Z = 43$) et le prométhium ($Z = 61$) qui ne sont pas présents dans la nature, et tous les isotopes des éléments suivants ($84 \leq Z \leq 92$).

Le signe le plus perceptible de la radioactivité est donc l'existence d'un rayonnement, émis par les atomes de certains nucléides et dont l'origine se situe au niveau de leur noyau. L'émission de ce rayonnement résulte en effet de la transmutation (transformation) de l'élément initial en un autre, par suite de modifications spontanées dans la composition des noyaux (dont on dit aussi qu'ils se désintègrent).

1.1 Rayonnements

S'agissant de la radioactivité de nucléides naturels, trois rayonnements différents peuvent être observés selon les cas. On les désigne par α (alpha), β (bêta) ou γ (gamma) et ils correspondent à des mécanismes de désintégration différents.

► Rayons α

Il s'agit d'un flux de noyaux d'hélium, ou particules α , éjectés par le noyau radioactif avec une vitesse de l'ordre de $2 \cdot 10^4 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$. Constituées de deux protons et deux neutrons, ces particules sont chargées positivement ; on les représente par ${}^4_2\text{He}^{2+}$ ou ${}_2^4\alpha$.

⋮ Exemple



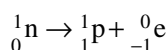
Malgré leur grande énergie (de 2 à 8 MeV)², les particules α ne pénètrent que très superficiellement dans la matière (10 cm dans l'air, 0,1 mm dans l'eau, 0,05 mm dans le plomb ; la peau les arrête).

1. Cette expression, consacrée par l'usage, signifie en fait « radioactivité manifestée par des nucléides naturels (c'est-à-dire existant dans la nature) ». Inversement, l'expression « radioactivité artificielle » signifie « radioactivité manifestée par des nucléides n'existant pas dans la nature, artificiellement obtenus par des réactions nucléaires » [2.2].

2. Dans le domaine atomique, les énergies sont le plus souvent exprimées en électronvolts (eV) [voir légende du tableau 4.3 et Annexe 1]. 1 eV est équivalent à $1,6 \cdot 10^{-19}$ joules ; un mégaelectron-volt (MeV) vaut 10^6 eV.

► Rayons β

Ce sont des électrons (e^- ou ${}^0_{-1}e$ ou β^-), également issus du noyau à la suite de la transformation d'un neutron (${}^1_0n$) en proton (${}^1_1p$) selon l'équation :



Exemple



Les équations (a) et (b) décrivent des réactions nucléaires. Dans ces réactions, les atomes ne se conservent pas, ni en nature (comme c'est le cas ici), ni même en nombre (comme on en verra des exemples plus loin). Par contre, le nombre total de nucléons et les charges électriques se conservent. Donc :

- la somme des nombres de masse (en haut, à gauche des symboles) doit être la même dans le premier et le second membre ($238 = 234 + 4$; $234 = 234 + 0$) ;
- la somme algébrique des numéros atomiques et des charges (en bas, à gauche des symboles) doit également être la même dans les deux membres ($92 = 90 + 2$) ; ($90 = 91 - 1$).

Plus pénétrants que les rayons α , les rayons β peuvent traverser, par exemple, une plaque d'aluminium de 2 à 3 mm d'épaisseur.

► Rayons γ

Ils sont constitués par une radiation (ou onde) électromagnétique, de même nature que la lumière ou les rayons X par exemple, mais leur longueur d'onde (de 10^{-12} à 10^{-14} m) est encore plus courte que celle des rayons X (fig. 3.1). Leur fréquence est donc plus grande que celle des rayons X, et leurs photons [3.3.2] possèdent une plus grande énergie (de 0,01 à 10 MeV). Les rayons γ peuvent traverser des épaisseurs de matière très importantes et ne peuvent être arrêtés (pour s'en protéger) que par une grande épaisseur de béton ou de plomb par exemple.

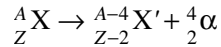
Le rayonnement γ accompagne ordinairement les rayonnements α ou β . Il provient du retour à l'état stable (fondamental) d'un noyau qui, après une émission α ou β , se trouve dans un état excité. Ainsi, trois quarts des noyaux de thorium ${}^{230}_{90}\text{Th}$ formés à partir d'uranium ${}^{234}_{92}\text{U}$ parviennent directement à un état stable, à la suite de l'émission d'une particule α de 4,18 MeV. Mais un quart de ces noyaux se trouvent initialement dans un état excité, à la suite de l'émission d'une particule α de 4,13 MeV seulement, et se stabilisent très rapidement (une fraction de microseconde) en émettant un photon γ de 0,05 MeV ($4,18 - 4,13 = 0,05$ MeV). Chaque nucléide émetteur γ possède dans ce domaine de fréquences un spectre caractéristique, de même que chaque élément possède un spectre électronique caractéristique [3.1.3 ; 3.2].

1.2 Transmutations

Comme le montrent déjà les exemples précédents, les émissions α ou β ont pour conséquence de faire varier le nombre de protons du noyau, donc son numéro atomique Z . Ceci revient à dire que la désintégration radioactive d'un élément le transforme, on dit aussi transmute, en un autre élément.

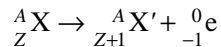
► Règles de Fajans et Soddy¹

- Une émission α transforme un élément de numéro atomique Z en l'élément de numéro atomique $Z - 2$ (recul de deux cases sur le tableau de la classification périodique). En outre, le nombre de masse diminue de 4 :



⋮ **Exemple** Transmutation du radium en radon, ${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\alpha$

- Une émission β transforme un élément de numéro atomique Z en l'élément de numéro atomique $Z + 1$ (avance d'une case), sans changement du nombre de masse :



⋮ **Exemple** Transmutation du carbone-14 en azote, ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\text{e}$

- Une émission γ ne modifie ni A ni Z et ne provoque pas par elle-même de transmutation.

Bien qu'il s'agisse d'un phénomène nucléaire, la désintégration radioactive entraîne des perturbations dans le nuage électronique, dues notamment à la variation de la valeur de Z . D'une part les niveaux d'énergie quantifiés des électrons [3.7] sont modifiés, d'autre part le nombre d'électrons doit nécessairement varier.

Les équations ci-dessus ne prennent pas en compte les charges électriques des particules qui sont émises (α^{2+} , β^-). En fait, une désintégration α ne donne pas un atome d'un nouvel élément X , mais son ion X^{2-} , puisque le nombre d'électrons entourant le noyau n'a pas changé et se trouve égal à $Z + 2$ ($\text{Ra} \rightarrow \text{Rn}^{2-} + \alpha^{2+}$). De même, une désintégration β donne l'ion X^+ du nouvel élément, puisque le nombre d'électrons se trouve égal à $Z - 1$ (${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N}^+ + \text{e}^-$).

La neutralisation de ces ions, pour donner des atomes, nécessite donc que la désintégration soit suivie de la perte de deux électrons, ou du gain d'un électron, dans la couche externe. Ces électrons sont simplement cédés ou pris à l'environnement, dont une source radioactive n'est jamais isolée électriquement de façon vraiment totale. L'atmosphère, les corps solides ou liquides (support, parois, sol, à la limite la terre entière) constituent une sorte d'immense réservoir d'électrons, avec lequel des échanges (lents) sont possibles. Or, il s'agit précisément de courants extrêmement faibles (*voir* exercice 2.c). De même, un corps chargé d'électricité statique finit toujours par se décharger.

1.3 Familles radioactives

Fréquemment, le nucléide résultant d'une désintégration est lui-même radioactif, de sorte qu'il se transforme à son tour en un troisième nucléide, qui peut encore se transformer en un quatrième, etc. Cette chaîne de désintégrations ne s'arrête que lorsqu'il se forme un nucléide stable, non radioactif.

1. Kasimir Fajans, physicien américain, né en Pologne en 1887. Sir Frederick Soddy, chimiste anglais (1877-1956), prix Nobel de chimie en 1921.

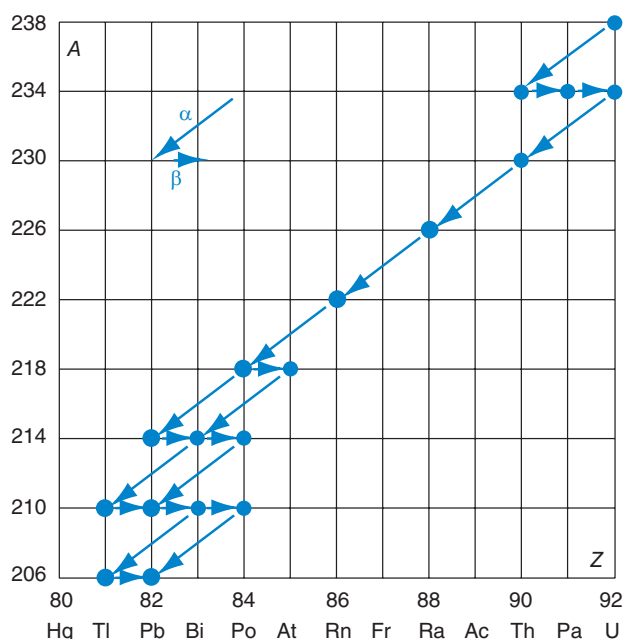


Figure 2.1 – Famille radioactive de l'uranium-238.

De tous les nucléides présents sur ce schéma, seul l'isotope 206 du plomb est stable. À chaque instant dans l'univers, ces désintégrations en série se produisent ; leurs périodes peuvent être très longues (U : $4,5 \cdot 10^9$ ans) ou très courtes (^{214}Po : $1,6 \cdot 10^{-4}$ s). Les nucléides à courte période ne se trouvaient pas dans la nature s'ils n'étaient pas continuellement produits à partir d'un « parent », ^{238}U , dont la période est extrêmement longue.

On connaît trois séries, ou familles, de nucléides radioactifs se formant ainsi par filiations successives, à partir d'un nucléide-parent qui peut être l'uranium-238, l'uranium-235 ou le thorium-232. Elles aboutissent toutes les trois à la formation d'un isotope stable du plomb. La figure 2.1 décrit, à titre d'exemple, la famille de l'uranium-238.

Cependant ces trois familles ne comportent que des éléments relativement lourds, dont le numéro atomique est compris entre 81 et 92, et ne regroupent pas l'ensemble des nucléides radioactifs naturels. Il existe aussi des nucléides radioactifs naturels légers, qui n'appartiennent pas à une famille, par exemple : $^{14}_6\text{C}$, $^{24}_{11}\text{Na}$, $^{40}_{19}\text{K}$, $^{87}_{37}\text{Rb}$, etc.

QUESTION 2.A

Pourquoi, depuis le début de ce chapitre, l'expression « nucléide radioactif » est-elle employée systématiquement, au lieu de « élément radioactif », puisqu'un nucléide correspond toujours à un élément, et à un seul ?

2 Radioactivité artificielle

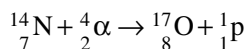
Outre les 331 nucléides existant dans la nature, appartenant à 90 éléments différents, et dont 47 sont radioactifs, on connaît un millier d'autres nucléides non naturels, obtenus artificiellement par des réactions nucléaires et qui sont tous radioactifs. Les uns sont des isotopes d'éléments naturels ($Z \leq 92$) ; les autres correspondent à des éléments totalement inconnus dans la nature ($Z > 92$).

2.1 Réactions nucléaires provoquées

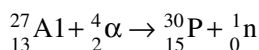
Les réactions nucléaires se réalisent en bombardant des noyaux avec des particules diverses, auxquelles a été communiquée une vitesse (donc une énergie cinétique) suffisante. On peut utiliser des protons (H^+ ou ${}^1_1P$), des neutrons (${}^1_0n$), des deutérons (noyaux de deutérium, formés d'un proton et d'un neutron, ${}^2_1d$), des particules α (deux protons et deux neutrons, ${}^4_2He^{2+}$ ou ${}^4_2\alpha$), ou encore des noyaux d'autres atomes (atomes totalement ionisés, comme O^{8+} par exemple).

On provoque ainsi des transmutations artificielles, immédiatement suivies de transmutations spontanées, du fait de la radioactivité des noyaux obtenus.

La première réaction de ce type a été réalisée par Rutherford en 1919. En bombardant de l'azote ${}^{14}_7N$ avec des particules α , il a obtenu un isotope stable, mais extrêmement peu abondant, de l'oxygène, ${}^{17}_8O$:

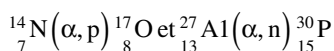


En 1934, Irène et Frédéric Joliot-Curie ont préparé un isotope radioactif inconnu du phosphore, ${}^{30}_{15}P$, par la réaction :



On représente conventionnellement de telles réactions à l'aide d'une notation simplifiée, en indiquant la particule utilisée, puis la particule éjectée, à l'intérieur d'une parenthèse séparant les symboles des deux nucléides initial et final.

• **Exemples** Les deux réactions ci-dessus se représentent respectivement par :



• **Autres exemples**



D'autre part, dans ces réactions comme dans celles qui ont été déjà rencontrées [2.1.2], la somme des nombres de masse (en haut à gauche des symboles), ainsi que la somme des numéros atomiques (en bas à gauche des symboles) doivent être identiques dans les deux membres de l'équation.

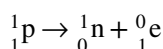
2.2 Utilisation des réactions nucléaires

Les réactions nucléaires permettent d'atteindre deux objectifs :

a) Obtenir des isotopes radioactifs (radioisotopes) non naturels d'éléments naturels (on connaît ainsi 27 pour le francium). La désintégration de ces nucléides artificiels est en général très rapide et cela explique que, s'ils ont existé, on ne les trouve plus actuellement dans la nature. Leur désintégration s'accompagne de l'émission d'un rayonnement intense, de sorte qu'ils peuvent constituer, en vue de certaines applications [2.2.3] des sources très efficaces.

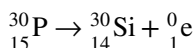
Les nucléides radioactifs artificiels peuvent, comme les naturels, se désintégrer en émettant des rayons α , β , γ . Mais ils peuvent présenter en outre deux autres types de radioactivité :

- *Émission de positrons*, ou électrons positifs ${}^0_1\text{e}$ (rayonnement β^+), résultant de la transformation d'un proton en un neutron,

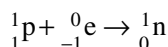


Le nombre de masse n'est pas modifié, mais le numéro atomique diminue de 1.

• Exemple

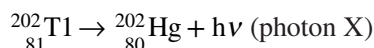


- *Capture d'électrons (C.E.)* : le noyau capture un électron « profond » (couche K ou L) du nuage électronique, qui se combine avec un proton pour donner un neutron,



de sorte que le numéro atomique diminue également de 1. La place vide laissée par l'électron capturé est comblée par un électron plus externe, qui perd une partie de son énergie en émettant un photon de rayons X.

• Exemple



b) Obtenir certains isotopes d'éléments inconnus, dont tous les isotopes sont radioactifs : éléments $Z = 43$ (technétium) et $Z = 61$ (prométhium), et éléments de numéro atomique supérieur à 92, situés au-delà de l'uranium dans la classification périodique, et pour cette raison appelés « **transuraniens** ».

On a pu ainsi synthétiser tous les éléments de $Z = 93$ à $Z = 109$, mais ils sont extrêmement instables et se désintègrent très vite ; pour certains, quelques dizaines d'atomes seulement ont été obtenus, et leurs propriétés n'ont pas pu être étudiées. Des prévisions théoriques font toutefois supposer qu'il existe une sorte d'îlot de stabilité (toute relative) vers $Z = 114$.

2.3 Applications de la radioactivité artificielle

Les utilisations des radioisotopes artificiels sont nombreuses et très variées ; quelques exemples seulement peuvent être mentionnés ici.

Applications en chimie

- Certains radioisotopes (${}^{14}\text{C}$, ${}^3\text{H}$...) sont utilisés comme traceurs : introduits dans une molécule à la place d'un atome déterminé de l'isotope normal (${}^{12}\text{C}$, ${}^1\text{H}$...), ils peuvent être suivis à la trace grâce à leur rayonnement, quoi qu'il leur advienne, au cours de réactions auxquelles participe cette molécule. Si on est en mesure de déterminer où (dans quelle position, au sein de quelle molécule des produits...) se retrouve finalement le traceur, on obtient des informations permettant d'élucider des mécanismes réactionnels.
- L'analyse par activation est une technique consistant à rendre radioactif dans un échantillon de matière, par un bombardement de neutrons, l'élément qu'on désire identifier et doser (ce bombardement transforme le nucléide ${}_Z^AX$ en un de ses radioisotopes, ${}_Z^{A+1}X$). L'analyse spectrale du rayonnement émis et la mesure de son intensité permettent d'identifier et de doser l'élément X, avec un seuil de sensibilité extrêmement bas (1.10^{-12} g). Ce procédé est utilisé dans des domaines variés : authentification de tableaux (à partir de la nature des pigments contenus dans la peinture), recherche de traces (arsenic, explosif...) dans les enquêtes criminelles, etc.

- Le rayonnement γ d'une source artificielle peut être utilisé pour provoquer la réticulation d'un polymère, c'est-à-dire créer des liaisons supplémentaires entre ses chaînes carbonées et modifier ainsi ses propriétés, mécaniques notamment.

Applications en médecine

- On utilise aussi en médecine des radioéléments comme traceurs, pour étudier comment un élément donné circule dans le corps et les points où il se concentre, et même obtenir des images indirectes de certains organes à partir du rayonnement émis. Ainsi, la fixation de l'iode par la glande thyroïde est contrôlée en utilisant un radioisotope de l'iode [^{131}I], et en dressant ensuite une sorte de carte de la répartition de l'iode dans la glande, par des mesures fines du rayonnement émis vers l'extérieur.
- Au-delà d'une certaine dose reçue, le rayonnement radioactif crée des lésions graves dans les tissus vivants, pouvant se traduire entre autres par l'apparition de cancers, d'anomalies génétiques, ou même la mort. Mais il a été constaté, par contre, que les cellules cancéreuses sont plus sensibles au rayonnement que les cellules normales, et sont plus rapidement détruites. Moyennant une focalisation précise sur les tissus à atteindre, et un dosage strictement contrôlé, on peut donc utiliser des radioisotopes à des fins de traitement, en particulier le rayonnement γ du cobalt-60.

Applications diverses

- Le rayonnement γ , en raison de son action destructrice des organismes vivants, est utilisé pour la stérilisation (destruction de micro-organismes), dans divers domaines : matériel médical, conservation des aliments, préservation d'objets archéologiques (comme des momies menacées de décomposition), etc.
- Radiographie par le rayonnement γ (gammagraphie) de pièces, métalliques notamment, qui ne peuvent être traversées par les rayons X.
- Jauges d'épaisseur, détecteurs de fumée, détecteurs de proximité, etc.

3 Origine de la radioactivité

Les faits d'observation décrits jusqu'ici concernant la désintégration radioactive, qu'il s'agisse de nucléides naturels ou artificiels, conduisent à se poser entre autres deux questions :

- Pourquoi certains noyaux sont-ils stables et d'autres sont-ils radioactifs ?
- Pourquoi existe-t-il plusieurs modes de désintégration (α , β^- , β^+ , ϵ), et pourquoi un nucléide radioactif se désintègre-t-il selon l'un de ces modes plutôt qu'un autre ?

Il n'existe pas de théorie générale apportant une réponse complète à ces questions et permettant de prévoir le comportement d'un nucléide avec certitude. Cependant la prise en considération de la composition des noyaux apporte quelques éléments de réponse. Les deux critères à considérer sont :

a) Le nombre total de nucléons (exprimé par le nombre de masse A) : les noyaux formés d'un grand nombre de nucléons sont plus instables que ceux qui en comportent peu. Jusqu'à $Z = 83$ (bismuth), soit un nombre de masse d'environ 210, tous les éléments ont au moins un isotope stable (à l'exception du technétium, $Z = 43$, et du prométhium, $Z = 61$). Mais à partir de $Z = 84$ (polonium) il n'existe plus aucun nucléide stable, et tous les noyaux sont radioactifs.

b) Le rapport du nombre de neutrons (N , ou $A - Z$) au nombre de protons (Z). La figure 2.2 montre que cette proportion ne varie que dans des limites assez étroites. En règle générale, les noyaux stables comportent au moins autant de neutrons que de protons ($N \geq Z$, relation qui peut se traduire aussi par $A = N + Z \geq 2Z$), mais le nombre de neutrons n'excède jamais 1,5 fois celui des protons. Par conséquent :

► Pour les éléments de $Z = 1$ à $Z = 83$

Les nucléides instables qui comportent plus de neutrons que leur(s) isotope(s) stable(s) et se situent donc au-dessus de la bande de stabilité (fig. 2.2) ont tendance à perdre un neutron et sont des émetteurs β^- ($n \rightarrow p + e^-$). Ceux qui comportent moins de neutrons que leur(s) isotope(s) stable(s) et se situent donc au-dessous de la bande de stabilité, ont tendance à perdre un proton et sont des émetteurs β^+ ($p \rightarrow n + e^+$) ; ils peuvent aussi donner lieu à une capture d'électron [2.2.2].

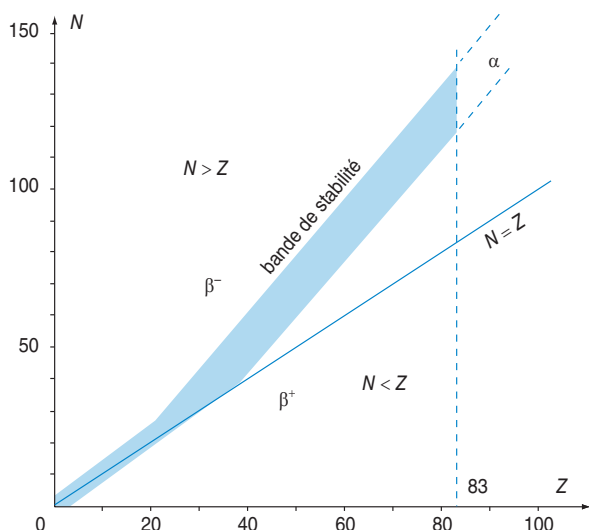


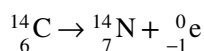
Figure 2.2 – Stabilité des nucléides en fonction du nombre de neutrons (N) et du nombre de protons (Z) de leur noyau.

Les nucléides naturels stables ($Z \leq 83$) se situent dans une étroite bande de stabilité (hachurée). Dans le prolongement de cette zone, jusqu'à $Z = 92$, se trouvent encore des nucléides naturels, mais tous radioactifs. Au-delà de $Z = 92$ se trouvent les transuraniens obtenus artificiellement.

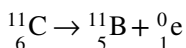
Les nucléides radioactifs, naturels ou artificiels, émetteurs β^- se situent au-dessus de la bande de stabilité, et les émetteurs β^+ en dessous. Les émetteurs α se situent presque tous au-delà de $Z = 83$, dans une région qui n'a pas de limite précise connue vers les grandes valeurs de Z .

Exemples

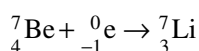
- Un isotope stable du carbone est le nucléide $^{12}_6\text{C}$. Son isotope $^{14}_6\text{C}$ qui contient deux neutrons de plus, se transmute en azote par un processus β^- , selon l'équation :



- mais son isotope $^{11}_6\text{C}$, qui contient un neutron de moins, se transmute en bore par un processus β^+ , selon l'équation :



- L'isotope ^7_4Be du béryllium, qui présente un excédent de protons, se transmute en lithium par une capture d'électron qui transforme un proton en neutron :



► Pour les éléments au-delà de $Z = 83$

On observe principalement des émissions α , beaucoup plus rares pour les numéros atomiques plus faibles, qui réduisent à la fois N et Z , et allègent le noyau de quatre nucléons. Fréquemment, une première émission α est suivie d'une ou plusieurs autres [2.1.3].

QUESTION 2.B

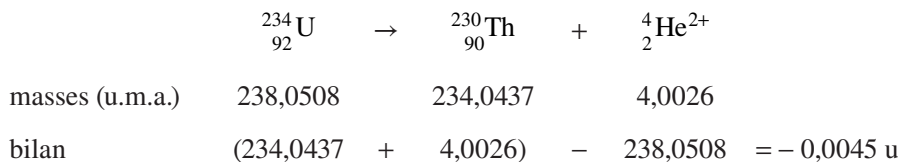
On connaît six isotopes du fluor ($Z = 9$), dont les nombres de masse sont 17, 18, 19, 20, 21 et 22 ; seul l'isotope ^{19}F est stable. Peut-on prévoir le type de radioactivité que présentent les autres (α , β^- ou β^+) ?

4 Énergie nucléaire

4.1 Bilan énergétique

Les réactions nucléaires s'accompagnent de la libération de quantités d'énergie très importantes. Deux faits observables y sont liés et en témoignent :

- l'émission de rayonnements de très grande énergie (particules α de 8 MeV, photons γ de 10 MeV) ;
- la disparition d'une partie de la masse du système. Par exemple, dans la désintégration radioactive de l'uranium-238, l'équation stœchiométrique s'écrit :



Cette perte de masse de 0,0045 u a pour origine l'équivalence entre masse et énergie, selon la relation $E = mc^2$ (c : vitesse de la lumière) prévue par la théorie de la relativité. En application de cette relation, elle correspond en ce cas à un dégagement d'énergie de 4,2 MeV par atome d'uranium, ou encore $4,0 \cdot 10^8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les réactions chimiques mettent en jeu des énergies beaucoup plus faibles, de l'ordre de $10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit un million de fois plus petites (il faudrait, par exemple, faire brûler 12 tonnes de carbone pour produire autant d'énergie que la désintégration radioactive de 238 g d'uranium). Les énergies libérées par les réactions chimiques sont trop faibles pour que la perte de masse correspondante puisse être mise en évidence, compte tenu de la précision des mesures.

En particulier, la réaction (totalement hypothétique) qui consisterait à faire la synthèse d'un noyau à partir des nucléons qui le constituent pris séparément dégagerait une énergie énorme. On peut, à titre d'exemple, calculer celle qui accompagnerait la formation d'un noyau d'hélium à partir de deux protons et deux neutrons,

	$2\text{}^1_1\text{p}$	+	$2\text{}^1_0\text{n}$	$\rightarrow$	$4\text{}^2_2\text{He}$	
masses (u.m.a.)	2(1,0073)		2(1,0087)		4,0015	
bilan	4,0015	-	(2,0146	+	2,0174)	= - 0,0305 u

Le défaut de masse de 0,0305 u correspond à 28,4 MeV/atome, soit $1,7 \cdot 10^{25}$ MeV $\cdot$ mol⁻¹ (la formation de 4 g d'hélium par cette réaction fournirait autant d'énergie que la combustion de 80 tonnes de charbon).

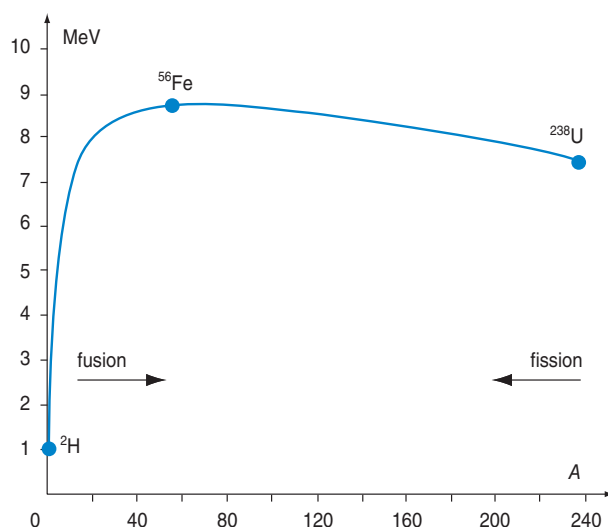


Figure 2.3 – Variation de l'énergie de liaison nucléaire, par nucléon, en fonction du nombre de nucléons (tracé simplifié).

La grandeur représentée en ordonnée est le quotient de l'énergie de liaison totale du noyau (énergie libérée par sa formation à partir des nucléons séparés, en MeV) par le nombre de nucléons dont il est formé (nombre de masse A).

La fission des noyaux lourds et la fusion de noyaux très légers sont des transformations qui font évoluer le système vers le maximum de stabilité, situé vers $A = 60$. Mais la variation très rapide de la stabilité dans la région des faibles valeurs de A fait que la fusion libère beaucoup plus d'énergie que la fission.

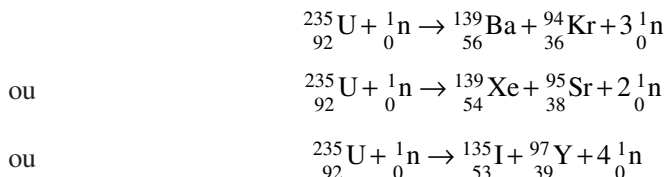
Les énergies de formation des noyaux (calculées théoriquement) mesurent leur stabilité. Si, inversement, on voulait séparer les nucléons constituant un noyau, il faudrait pour y parvenir dépenser une énergie égale à celle que libère la formation de ce noyau.

En divisant l'énergie de formation d'un noyau par le nombre de nucléons qui le composent, on définit et mesure une énergie de liaison par nucléon qui permet une comparaison de la stabilité des noyaux. La courbe de la figure 2.3 montre comment cette énergie de liaison varie en fonction du nombre de masse (nombre total de nucléons). L'allure de cette courbe, avec un maximum vers $A = 60$, explique qu'il soit possible de produire de l'énergie nucléaire par deux processus pourtant inverses l'un de l'autre, la **fission** et la **fusion** ; tous deux permettent de se

rapprocher du maximum de stabilité, mais soit à partir de valeurs plus grandes de A (fission), soit à partir de valeurs plus petites (fusion).

4.2 Fission

En bombardant de l'uranium-235 avec des neutrons, on provoque non pas la formation d'un de ses isotopes, mais la fission (fragmentation) de son noyau en deux noyaux plus légers, en même temps que des neutrons sont émis. Plusieurs bilans sont possibles, par exemple :



Cette fission s'accompagne de la libération d'une énergie considérable : 200 MeV/atome, soit $2 \cdot 10^{10} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, de sorte que la fission de 1 g d'uranium équivaut à la combustion de trois tonnes de charbon. Cette énergie correspond à la différence de stabilité entre le noyau d'uranium et les deux noyaux plus légers formés, situés plus près du maximum de la courbe de la figure 2.3.

Les neutrons libérés par la fission peuvent, à leur tour, provoquer la fission d'autres noyaux d'uranium. Il s'amorce ainsi une réaction en chaîne et, si aucun neutron ne se perd, le nombre de noyaux d'uranium qui subissent simultanément la fission croît très rapidement, selon une progression géométrique (pour 3 neutrons émis : 3, 3^2 , 3^3 , etc.). Elle peut prendre une allure explosive en un temps de l'ordre de la microseconde.

QUESTION 2.C

Au cours de la fission de l'uranium-235, on admet qu'à chaque étape, dont la durée est $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, en moyenne 2,5 neutrons sont effectivement utilisés pour propager la réaction. Combien de temps faut-il pour qu'à partir de la fission d'un seul atome, 1 kg d'uranium ait subi la fission ?

L'amorçage de cette réaction en chaîne n'est cependant possible qu'au sein d'une masse suffisante d'uranium, appelée **masse critique** (quelques kilogrammes). Si cette masse n'est pas atteinte, la surface de l'échantillon est trop grande par rapport à son volume, et trop de neutrons s'échappent vers l'extérieur.

Cette fission en régime explosif est à la base de la bombe atomique (bombe A), simple dans son principe : deux masses d'uranium-235 inférieures à la masse critique, mais dont la réunion constitue une masse qui lui est supérieure, sont brusquement rapprochées sous l'action d'un explosif traditionnel, et la réaction en chaîne s'amorce immédiatement.

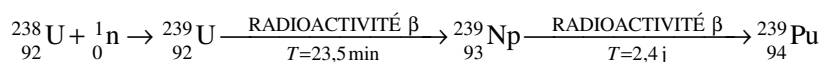
Un réacteur nucléaire a pour fonction de fournir une énergie utilisable. Il s'y produit la même réaction nucléaire et chaque fission d'un noyau y libère la même énergie, mais la réaction en chaîne y est ralentie, et l'énergie y est libérée de façon progressive, étalée dans le temps.

Très schématiquement, le cœur d'un réacteur nucléaire classique (à neutrons lents) est constitué par des barres d'uranium (le combustible) parallèles et convenablement espacées,

entre lesquelles se trouve un milieu modérateur (graphite, eau ou eau lourde D_2O), dont le rôle est de ralentir les neutrons afin de favoriser leur capture par l'uranium. La réaction en chaîne est contrôlée à l'aide de barres de cadmium, qui peuvent être plus ou moins engagées entre les barres d'uranium. Le cadmium absorbe les neutrons, et ainsi on peut régler la quantité de neutrons restant disponibles pour provoquer la fission. Dans une centrale nucléaire, destinée à produire de l'électricité, la chaleur dégagée par la réaction est utilisée pour produire de la vapeur, qui actionne des turbines entraînant des alternateurs.

L'uranium naturel contient 99,3 % de ^{238}U et seulement 0,7 % de ^{235}U , le seul qui soit susceptible de donner lieu à une fission en chaîne. Bien que les réacteurs puissent fonctionner avec de l'uranium naturel, on a mis au point des techniques d'enrichissement de l'uranium en isotope 235 (diffusion gazeuse, centrifugation), soit pour certains réacteurs, soit pour réaliser des bombes, qui exigent une très forte teneur en uranium-235.

Le plutonium $^{239}_{94}\text{Pu}$ est un autre élément fissile, mais il n'existe pas dans la nature. On peut le préparer à partir de l'uranium-238 par l'enchaînement de réactions suivant :



Le plutonium-239 est lui-même radioactif- β , mais sa période est 24 000 ans.

Les **surrégénérateurs** (on dit aussi, par simplification, surgénérateurs) sont des réacteurs qui associent la production d'énergie à partir d'uranium enrichi en ^{235}U , et celle de plutonium à partir de l'uranium-238 contenu dans de l'uranium naturel. Les neutrons non utilisés pour la fission en chaîne, sont utilisés pour réagir avec l'uranium-238, au lieu d'être simplement absorbés par du cadmium. Puisque la plupart des bilans de fission comportent plus de deux neutrons libérés à chaque étape, on peut même obtenir ainsi plus d'atomes de plutonium qu'il n'est consommé d'atomes combustibles ^{235}U . Le combustible de ces réacteurs peut aussi être du plutonium, dont la quantité produite à partir de ^{238}U peut alors être supérieure à la quantité consommée.

Le point sur ... Les déchets nucléaires et les procédés de séparation

- En France, 70,6 % de l'énergie électrique produite en 2019 provient du nucléaire, soit 379,5 TWh. Cette énergie provient de la fission d'atomes d'uranium 235 qui est le combustible nucléaire. De cette réaction sont issus des combustibles usés. De quoi sont-ils constitués ? En quoi consiste le retraitement ?
- Les combustibles usés sont encore composés à 95 % d'uranium et de plutonium réutilisables, ce qui nécessite un recyclage, effectué selon le procédé PUREX (*Plutonium and Uranium Refining by Extraction*). Les 5 % restants contiennent des produits de fission tels que des lanthanides (Ln), mais également des actinides (An) mineurs tels que l'américium (Am) et le curium (Cm) de numéros atomiques plus élevés que l'uranium, qui présentent une très forte radio toxicité et qu'il faut séparer du reste. Ils sont formés lors de l'irradiation en réacteur ; ainsi l'isotope 238 de l'uranium peut capturer un neutron sans subir de

fission. S'en suit la réaction nucléaire suivante : neutron $\rightarrow$ proton + électron, suivie d'une émission β , d'où une augmentation du numéro atomique du noyau, ce dernier ayant gagné un proton.

Dans la figure ci-dessous est représenté un des schémas possibles pour le retraitement du combustible utilisé. La première étape est le procédé PUREX cité plus haut ; il permet de séparer l'uranium et le plutonium recyclables des combustibles usés, par le phosphate de tributyl (TBP).

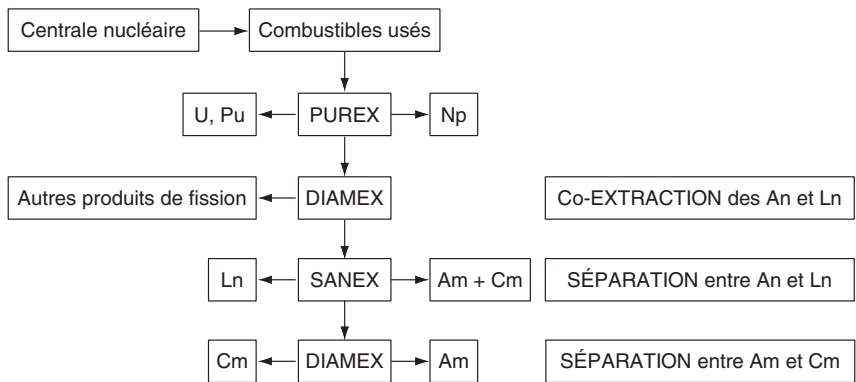
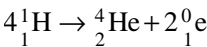


Figure 2.4 – Schéma de principe de la séparation des actinides mineurs à partir du procédé PUREX¹.

Le procédé DIAMEX (DIAMides Extraction) a pour but de co-extraire les actinides mineurs et les lanthanides au degré d'oxydation +III, des autres produits de fission (iode, césium, palladium...) à l'aide de la molécule de diméthyl-dioctyl-hexyléthoxy-malona-mide (DMDOHEMA). Ensuite, le procédé SANEX (*Selective ActiNides Extraction*) doit permettre de séparer les actinides mineurs des lanthanides au moyen de ligands sélectifs (par exemple, des polyazines). Pour finir, on applique de nouveau le procédé DIAMEX afin de séparer l'américium du curium.

4.3 Fusion

La forte pente positive initiale de la courbe de la figure 2.3 montre que l'énergie de liaison nucléaire des éléments les plus légers augmente très rapidement avec Z . Par conséquent, la réunion (la fusion) de noyaux très légers pour en former un plus lourd doit s'accompagner d'un gain important de stabilité, se traduisant par la libération d'une très grande quantité d'énergie [2.4]. Ainsi la réaction :



dégage $2,5 \cdot 10^9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c'est l'une de celles qui se produisent dans le soleil.

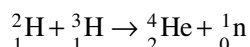
Il serait évidemment très intéressant de pouvoir réaliser artificiellement une réaction de ce type en vue de produire de l'énergie. Outre que la matière première, l'hydrogène, se trouve en quantité pratiquement inépuisable dans l'eau des océans, la fusion est une réaction propre, qui ne produit pas, comme la fission, des déchets radioactifs.

1. C. Poinssot, D. Warin, *Actualité Chimique* **2009**, n° 333, 12-16.

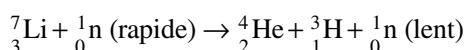
Mais les réactions de fusion nucléaire sont extrêmement difficiles à amorcer (elles présentent une énergie d'activation [22.4.6] très élevée). Il faut, en effet, surmonter les forces de répulsion électrostatiques qui existent entre les noyaux qu'on voudrait réunir en un seul, et cela nécessite de leur communiquer une très grande énergie cinétique, donc de les porter à une température extrêmement élevée, de l'ordre de 10^6 à 10^7 kelvins, comme il en existe dans le soleil.

De telles températures peuvent être obtenues lors d'une fission incontrôlée, et c'est le moyen qui est employé dans la construction de la bombe H (ou bombe thermonucléaire) : les éléments légers, à fusionner, sont placés au cœur d'une bombe atomique classique, à uranium ou à plutonium, dont l'explosion sert en quelque sorte d'allumette pour amorcer la fusion, en précipitant les noyaux les uns vers les autres.

Pour la production d'une énergie utilisable, au moyen d'une fusion contrôlée, d'autres réactions peuvent aussi être envisagées, utilisant du deutérium ${}^2_1\text{H}$ ou du tritium ${}^3_1\text{H}$. Par exemple :



Le deutérium est suffisamment abondant dans l'hydrogène naturel pour en être extrait, et le tritium peut être obtenu par une réaction nucléaire à partir du lithium,



Mais la réalisation de la fusion contrôlée pose des problèmes techniques encore non résolus, d'énergie pour l'amorçage (on expérimente l'utilisation de lasers) et de construction du réacteur dans lequel la réaction pourrait être conduite ; aucun matériau ne peut en effet résister aux températures à atteindre, et on tente de confiner la réaction dans une sorte de bouteille sans parois, constituée par de forts champs magnétiques.

Le projet international ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*), implanté en France à Cadarache, vise à trouver des solutions techniques à ce problème pour que la fusion nucléaire devienne, à l'horizon 2050, une source d'énergie contrôlée.

Mots clés

- Fission
- Radioactivité
- Réaction nucléaire
- Fusion
- Rayonnement α , β , γ
- Transmutation

Savoirs et savoir-faire

- 1 Décrire le phénomène de la radioactivité et les rayonnements qui l'accompagnent.
- 2 Écrire l'équation d'une réaction nucléaire.
- 3 Énoncer et appliquer les règles de Fajans et Soddy.
- 4 Expliquer le principe de la fission et de la fusion nucléaires.



Testez-vous

Réponses p. 45

2.1 Parmi les équations de réactions nucléaires suivantes quelle est celle qui est correcte :

- ☐ a. $^{14}_7\text{N} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{17}_8\text{O} + ^1_1\text{H}$
- ☐ b. $^{27}_{13}\text{Al} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{30}_{15}\text{P} + ^1_1\text{H}$
- ☐ c. $^{15}_7\text{N} + ^1_1\text{H} \rightarrow ^{12}_6\text{B} + ^4_2\text{He}$

2.2 Lesquelles des réactions nucléaires suivantes sont des réactions de fission ?

- ☐ a. $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{139}_{54}\text{Xe} + ^{95}_{38}\text{Sr} + 2^1_0\text{n}$
- ☐ b. $^{238}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{239}_{92}\text{U}$
- ☐ c. $^{239}_{93}\text{Np} \rightarrow ^{239}_{94}\text{Pu} + ^{-1}_1\text{e}$
- ☐ d. $^2_1\text{H} + ^3_1\text{H} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^1_0\text{n}$

2.3 Lesquelles des réactions nucléaires suivantes sont des réactions de fusion ?

- ☐ a. $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{139}_{54}\text{Xe} + ^{95}_{38}\text{Sr} + 2^1_0\text{n}$
- ☐ b. $^{238}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{239}_{92}\text{U}$
- ☐ c. $^{239}_{93}\text{Np} \rightarrow ^{239}_{94}\text{Pu} + ^{-1}_1\text{e}$
- ☐ d. $^2_1\text{H} + ^3_1\text{H} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^1_0\text{n}$

2.4 Lesquelles des réactions nucléaires suivantes ne sont ni des réactions de fission ni des réactions de fusion ?

- ☐ a. $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{139}_{54}\text{Xe} + ^{95}_{38}\text{Sr} + 2^1_0\text{n}$
- ☐ b. $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{239}_{92}\text{U}$
- ☐ c. $^{239}_{93}\text{Np} \rightarrow ^{239}_{94}\text{Pu} + ^{-1}_1\text{e}$
- ☐ d. $^2_1\text{H} + ^3_1\text{H} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^1_0\text{n}$

2.5 Par définition le défaut de masse d'un noyau, c'est :

- ☐ a. la différence entre la masse atomique naturelle et le nombre de masse de l'élément
- ☐ b. la différence entre les nombres de protons et de neutrons du noyau
- ☐ c. la différence entre la masse du noyau et la somme des masses individuelles des nucléons

2.6 L'énergie intervenant dans les réactions nucléaires se comprend à partir de la relation $E = mc^2$. Parmi les propositions suivantes quelles sont celles qui sont correctes ?

- ☐ a. S'il y a une perte de masse Δm au cours de la réaction nucléaire, l'énergie dégagée par la réaction est $\Delta E = \Delta mc^2$.
- ☐ b. L'énergie impliquée dans ces réactions est de l'ordre de 100 kJ/mol.
- ☐ c. Dans une réaction de fission il y a augmentation de la masse totale par rapport aux masses individuelles des particules.

2.7 Dire si les affirmations suivantes sont correctes :

- ☐ a. La radioactivité naturelle produit des protons et des neutrons.
- ☐ b. La radioactivité naturelle s'accompagne toujours de l'émission d'un rayonnement γ
- ☐ c. La radioactivité naturelle ne donne que des produits de fission.
- ☐ d. On peut déclencher une réaction nucléaire en bombardant un noyau cible avec des neutrons.

Entraînez-vous



Réponses p. 604

2.a Complétez les équations suivantes :

1) ${}_{90}^{232}\text{Th} \rightarrow {}_{88}^{228}\text{Ra} + \dots$	4) ${}_{5}^{10}\text{B} + {}_0^1\text{n} \rightarrow \dots + 2 {}_2^4\text{He}$
2) ${}_{88}^{228}\text{Ra} \rightarrow \dots + {}_{-1}^0\text{e}$	5) ${}_{92}^{239}\text{U} + {}_1^2\text{H} \rightarrow \dots + {}_0^1\text{n}$
3) $\dots \rightarrow {}_{14}^{29}\text{Si} + {}_{+1}^0\text{e}$	6) ${}_{94}^{239}\text{Pu} + {}_2^4\text{He} \rightarrow \dots + {}_1^1\text{H} + 2 {}_0^1\text{n}$

2.b Explicitez, par une équation stœchiométrique complète, la signification des expressions suivantes :

1) ${}^{27}\text{Al}(\alpha, \text{n}){}^{30}\text{P}$	3) ${}^{23}\text{Na}(\text{p}, \text{n}){}^{23}\text{Mg}$
2) ${}^6\text{Li}(\text{d}, \text{p}){}^7\text{Li}$	4) ${}^{15}\text{N}(\text{p}, \alpha){}^{12}\text{C}$

2.c Quelle est l'intensité du courant électrique par lequel une source d'émetteur α , ayant une activité de 1 Ci, se décharge en permanence dans son environnement, de telle sorte qu'elle reste électriquement neutre ? (Voir commentaire à la fin du paragraphe 2.1.2.)

Réponses aux QCM

Énoncés p. 44

- 2.1** a- Pour b la particule expulsée est le neutron ${}_0^1\text{n}$. Pour c le noyau formé est celui du carbone. *Se référer à la section 2.2 Radioactivité artificielle.*
- 2.2** a- *Se référer à la section 2.4 Énergie nucléaire.*
- 2.3** d- *Se référer à la section 2.4 Énergie nucléaire.*
- 2.4** b et c- *Se référer à la section 2.4 Énergie nucléaire.*
- 2.5** c- Lorsqu'un noyau se forme il y a diminution de la somme des masses des particules. *Se référer à la section 2.4 Énergie nucléaire.*
- 2.6** a- Dans toutes les réactions nucléaires il y a perte de la masse avec des dégagements d'énergie de l'ordre de $10^8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. *Se référer à la section 2.4 Énergie nucléaire.*
- 2.7** b, c et d- La radioactivité naturelle produit des électrons, des particules α (noyau d'hélium) et un rayonnement énergétique. *Se référer à la section 2.1 Radioactivité naturelle.*

Organisation des électrons dans les atomes

Introduction

Le modèle de Rutherford, décrit au chapitre 1, n'a qu'un très faible pouvoir explicatif et, rapidement, d'autres modèles plus performants ont été imaginés.

Nous commencerons par le modèle de Bohr, dans lequel l'électron est considéré comme une particule décrivant autour du noyau des trajectoires circulaires (orbites) d'énergie constante. Ce n'est pas le modèle de l'atome le plus moderne, mais son pouvoir explicatif est déjà très intéressant et beaucoup de physique raisonnée peut être faite à partir de lui. Le principe de la quantification de l'énergie et la notion de nombre quantique sont les deux piliers de ce modèle ; il s'agit d'acquis définitifs qui sont en effet conservés dans les conceptions plus modernes de l'atome.

Nous aborderons ensuite la théorie moderne de la structure électronique des atomes et des molécules qui fait appel à la mécanique quantique. Elle est fondée sur l'hypothèse, proposée par Louis de Broglie en 1924, et confirmée ultérieurement par l'expérience, qu'un électron peut être décrit comme une onde aussi bien que comme une particule. C'est le point de vue de la mécanique ondulatoire et la raison pour laquelle le modèle quantique est aussi appelé modèle ondulatoire. On doit renoncer à attribuer à l'électron une trajectoire précise ; on peut seulement déterminer la probabilité qu'il se trouve, à un moment donné, dans une certaine région de l'espace autour du noyau. Les orbitales, fonctions d'onde décrivant l'électron, se substituent aux orbites du modèle de Bohr. Le caractère très abstrait de cette description de l'atome fait sa principale difficulté, car il n'est pas (il n'est plus) possible de se faire une représentation mentale imagée de l'atome ainsi décrit.

À l'origine le modèle de Bohr a été conçu pour permettre l'interprétation des spectres d'émission de l'atome d'hydrogène. C'est la raison pour laquelle ce chapitre débute par une initiation aux principes de base de la spectroscopie atomique. En effet, les données spectroscopiques permettent de définir les niveaux d'énergie possibles pour l'unique électron de l'hydrogène.

Nous apprendrons ensuite à établir la configuration électronique d'un atome quelconque, c'est-à-dire à distribuer ses électrons, quel qu'en soit le nombre, entre les différents niveaux d'énergie qui leur sont offerts. Sur la base du modèle quantique, on peut établir un schéma relativement simple de l'organisation des électrons dans un atome, conduisant en particulier, à définir la notion importante de couche externe ou couche de valence. La configuration électronique de l'atome ainsi établie permet d'expliquer l'évolution périodique des propriétés physicochimiques des éléments.

Préalables

- Connaissances élémentaires sur les phénomènes ondulatoires (fréquence, longueur d'onde, onde stationnaire [voir un cours ou un ouvrage de physique]).
- Forces électrostatiques (loi de Coulomb).
- Travail d'une force. Énergie potentielle.
- Modèle de Rutherford de l'atome [1.2.3].

Le modèle, très simple, de l'atome proposé par Rutherford [1.2.3] rend compte de l'existence d'éléments différents [1.2.5] et des isotopes d'un même élément [1.2.6]. Mais il n'apporte aucune base d'interprétation pour la diversité des propriétés des éléments (métaux, non-métaux, gaz inertes...), ni pour leur valence, c'est-à-dire le nombre d'atomes auxquels un atome donné peut se lier (s'associer), et il n'explique donc pas la composition (la formule) des corps composés. En outre, il ne permet pas de justifier les caractéristiques des spectres d'émission des atomes et c'est surtout cette raison qui a conduit à la recherche d'un autre modèle.

1 Échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement. Spectroscopie

1.1 Rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique, dont la lumière est un exemple, est le véhicule de l'énergie. C'est une onde, c'est-à-dire un phénomène ondulatoire, caractérisée par :

- une vitesse de propagation c ;
- une fréquence ν (nombre d'oscillations par seconde) ;
- une longueur d'onde λ (distance parcourue pendant le temps d'une oscillation).

Comme la fréquence est aussi le nombre de longueurs d'onde parcourues pendant une seconde, ces trois grandeurs sont liées par la relation :

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

La vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans le vide est toujours la même. C'est une constante universelle qui a été déterminée avec une grande précision et vaut : $c = 2,997\,925 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

En revanche la fréquence et par suite la longueur d'onde peuvent avoir des valeurs très diverses. Bien qu'il y ait une continuité totale dans les valeurs possibles de λ (ou de ν), on distingue des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique. On définit ainsi, par ordre de fréquence croissante ou de longueur d'onde décroissante, les ondes hertziennes utilisées dans les télécommunications (radio, télévision, communication avec les satellites), les ondes utilisées dans les radars, celles que produit un four à micro-ondes, l'infrarouge, le visible, l'ultraviolet, les rayons X et les rayons γ produits par certains nucléides radioactifs. Notre œil

n'est sensible qu'aux rayonnements du domaine du visible, qui comporte toutes les couleurs de l'arc-en-ciel, du violet au rouge, mais qui ne représente qu'un intervalle très réduit dans l'échelle des fréquences. Ces domaines sont précisés, en fréquences et en longueurs d'onde, dans la figure 3.1.

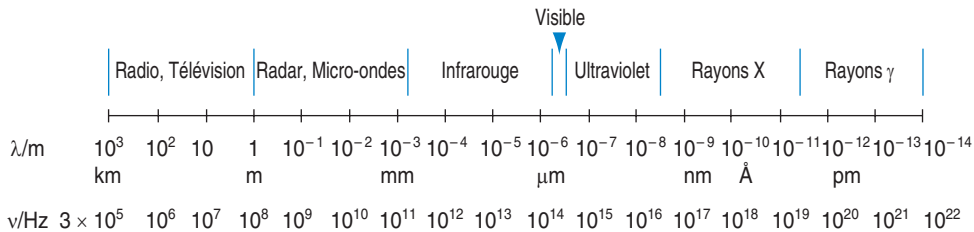


Figure 3.1 – Domaines du rayonnement électromagnétique.

L'échelle des longueurs d'onde (en mètres, m) et des fréquences (en hertz, Hz : 1 Hz = 1 oscillation par seconde) utilisée ici est logarithmique : chaque intervalle correspond à un facteur 10 et non à une variation de 10 unités (même intervalle représenté entre 1 et 10 m, 10 et 100 m, 100 et 1 000 m, par exemple). Sur la deuxième ligne sont indiqués les symboles des unités dérivées du mètre souvent utilisées pour les longueurs d'onde (micromètre, μm ; nanomètre, nm ; picomètre, pm) ainsi que leur équivalence en mètre.

1.2 Émission et absorption du rayonnement par la matière

De nombreux faits d'observations plus ou moins courantes montrent qu'il peut se produire des échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement, dans les deux sens :

- **Émission** : toutes les sources lumineuses, soleil, ampoules à incandescence, tubes fluorescents, flammes, vers luisants, témoignent que, dans certaines conditions, la matière peut émettre (produire) du rayonnement visible. Dans d'autres domaines, les lampes à bronzer émettent du rayonnement ultraviolet, les fours à micro-ondes produisent un rayonnement hertzien de courte longueur d'onde, les antennes des émetteurs de radio ou de télévision envoient dans l'espace des ondes hertziennes de longueurs d'onde variées ;
- **Absorption** : l'échauffement d'un objet au soleil, ou celui des aliments dans un four à micro-ondes, l'absorption des rayons X par les parties denses du corps (os) qui apparaissent ainsi en clair sur les radiographies, le phénomène de la couleur, indiquent que l'énergie d'un rayonnement peut être absorbée par la matière. Cette absorption se traduit souvent par une élévation de température, mais elle peut aussi avoir des effets chimiques, en provoquant des réactions photochimiques.

QUESTION 3.A

Vous connaissez certainement des transformations chimiques provoquées par l'action d'un rayonnement sur la matière. Pouvez-vous en citer quelques-unes ?

1.3 Analyse spectrale. Spectres continus et discontinus

Un rayonnement peut comporter toutes les fréquences (ou toutes les longueurs d'onde) dans un intervalle donné. On dit qu'il présente un **spectre continu**. Ainsi la lumière solaire présente-t-elle un spectre continu, de l'ultraviolet à l'infrarouge, en passant par le visible (la preuve visuelle en est donnée par l'arc-en-ciel, qui contient toutes les couleurs, avec un passage continu de l'une à l'autre). Le filament incandescent d'une ampoule électrique émet aussi un spectre continu.

D'autres sources émettent un rayonnement à **spectre discontinu** qui ne comporte que certaines fréquences (ou longueurs d'onde). C'est le cas de la lumière émise par une décharge électrique dans un gaz, par une étincelle ou par un arc électrique.

Faire l'**analyse spectrale** d'un rayonnement consiste à rechercher comment se répartit son énergie en fonction de la fréquence (ou de la longueur d'onde). Elle consiste à étudier la variation de l'intensité dans un spectre continu et à déterminer les valeurs des fréquences présentes dans un spectre discontinu (fig. 3.2).

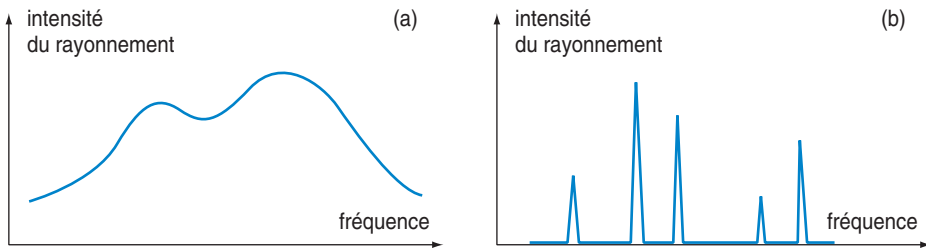


Figure 3.2 – Variation de l'intensité d'un rayonnement, en fonction de la fréquence ν .
(a) Spectre continu. (b) Spectre discontinu. (Le spectre a est de moins bonne résolution.)

Exemples Lorsqu'on recherche des stations d'un récepteur radio, on effectue une analyse spectrale. On balaye une gamme de longueurs d'onde dans un intervalle donné (les grandes ondes, les ondes moyennes, les ondes courtes) et on ne reçoit d'émission, c'est-à-dire d'énergie, que pour certaines positions du curseur correspondant à des émetteurs caractérisés par une longueur d'onde propre. Entre ces positions, le silence prouve qu'on ne reçoit pas d'énergie. Le spectre des ondes radio est donc un spectre discontinu.

Les spectres discontinus sont aussi appelés **spectres de raies**. Cette expression a son origine dans la technique instrumentale utilisée (avant des perfectionnements plus modernes) pour faire l'analyse spectrale d'un rayonnement dans le domaine du visible. Le rayonnement est dirigé dans un spectrographe (fig. 3.3) où il entre par une fente fine, puis rencontre un prisme ou un réseau. Celui-ci disperse les rayonnements de fréquences différentes en provoquant une déviation du faisceau lumineux d'autant plus grande que la fréquence est plus grande. Après la traversée du prisme, les différentes fréquences sont donc séparées en autant de faisceaux distincts et on peut recevoir sur un écran autant d'images de la fente d'entrée que le rayonnement contenait de fréquences distinctes. Chacune de ces images a l'apparence d'une raie, d'où le nom de spectre de raies.

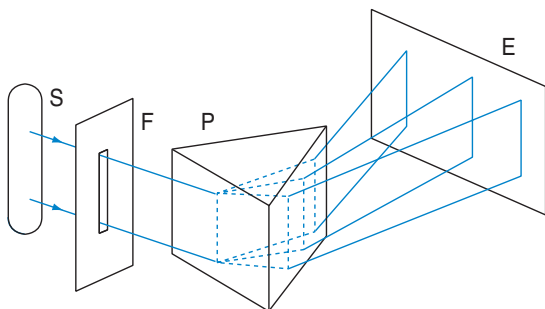


Figure 3.3 – Principe de l'analyse spectrale d'un rayonnement (cas d'une source émettant un spectre discontinu).

Le faisceau délimité par la fente F contient toutes les fréquences émises par la source S. À la sortie du prisme P, chaque fréquence constitue un faisceau distinct et forme sur l'écran E une raie particulière. Par un étalonnage préalable, on peut déterminer la fréquence correspondant à chaque raie d'après la position de celle-ci sur l'écran. Si on remplace l'écran par une plaque photographique, on peut obtenir un cliché comme celui qui est reproduit ici.

1.4 Spectres atomiques

L'expérience montre que les atomes n'émettent un rayonnement que si on les soumet à une **excitation**. Cette excitation peut se réaliser par chauffage : si on pulvérise une solution de chlorure de sodium dans une flamme, celle-ci se colore en jaune, couleur du rayonnement émis par les atomes de sodium (la même observation peut être faite lorsqu'une casserole contenant de l'eau salée déborde sur une cuisinière à gaz). Elle peut aussi se réaliser par l'action d'un champ électrique (étincelle entre deux électrodes, décharge dans un gaz).

Les spectres obtenus à partir des rayonnements ainsi provoqués sont des spectres de raies. Ils comportent un ensemble de fréquences caractéristiques de chaque élément. L'analyse des spectres d'émission atomiques peut donc constituer une méthode d'analyse chimique. Les métaux s'y prêtent particulièrement bien et c'est une méthode courante d'analyse des alliages. C'est aussi en analysant la lumière reçue des étoiles qu'on peut savoir quels éléments chimiques y sont présents.

Les fréquences caractéristiques de chaque élément sont strictement invariables et on les utilise parfois comme étalons pour la définition de certaines unités. Le mètre est défini comme la longueur égale à 1 650 763,73 longueurs d'onde dans le vide de l'une des raies émises par le krypton-86. La seconde est définie à partir de l'une des raies émises par le césium-133 comme la durée de 9 192 631 770 oscillations.

2 Atome d'hydrogène. Faits expérimentaux

Le spectre d'émission de l'hydrogène présente un grand nombre de raies dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Il a été montré empiriquement par les spectroscopistes que les fréquences de ces raies sont données par la relation :

$$\nu = R_{\infty} \cdot c \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

où R_{∞} est la **constante de Rydberg** ($R_{\infty} = 1,097\,373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$), c la vitesse de propagation de la lumière, n_1 et n_2 des nombres entiers ($n_1 = 1, 2, 3, \text{etc.}$; $n_2 = (n_1 + 1), (n_1 + 2), \text{etc.}$).

L'ensemble des raies correspondant à une valeur donnée de n_1, n_2 prenant par ailleurs la suite des valeurs $n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$, constitue une **série**. Ces séries portent les noms des physiciens qui les ont étudiées : Lyman ($n_1 = 1$), Balmer ($n_1 = 2$), Paschen ($n_1 = 3$), Brackett ($n_1 = 4$), Pfund ($n_1 = 5$).

3 Quantification et dualité onde-particule

Selon la théorie de l'électromagnétisme, si une charge électrique est soumise à une accélération, il y a émission d'un rayonnement électromagnétique (c'est ce qui se passe, par exemple, dans une antenne d'émission radio, ou celle d'un téléphone portable, où les électrons se déplacent très rapidement).

Au mouvement d'un électron autour d'un noyau est associée une accélération centripète qui devrait donc s'accompagner de l'émission permanente d'un rayonnement. L'énergie de cet électron diminuant ainsi progressivement, il devrait peu à peu se rapprocher du noyau et finalement tomber sur lui.

La contradiction entre le modèle de Rutherford et la réalité observée est donc flagrante : les atomes sont stables et leur durée de vie apparemment illimitée ; ils n'émettent de rayonnement que s'ils sont d'abord excités et le spectre de ce rayonnement est discontinu (spectre de raies). D'autres hypothèses sont donc nécessaires pour expliquer certains faits expérimentaux.

Dans les années 1900-1904, **Max Planck** (physicien allemand, 1858-1947, prix Nobel 1918) travaille à coordonner de nombreux faits expérimentaux et propositions théoriques et conclut que seules certaines valeurs de l'énergie sont possibles dans les échanges matière-rayonnement. Ainsi il postule que :

- la plus faible énergie échangeable est le **quantum** :

$$\Delta E = h\nu$$

où ν est la fréquence de la radiation émise ou absorbée et h une constante universelle dont il donne une valeur expérimentale (issue de l'expérience dite du corps noir) ;

- les échanges énergétiques ne peuvent se faire que par multiples entiers de quanta.

D'autres expériences ont confirmé ce postulat et permis la mesure de la constante universelle de Planck :

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

Quand un atome absorbe un rayonnement de fréquence ν , son énergie augmente de la quantité $h\nu$. Si un atome émet un rayonnement de fréquence ν , il perd une quantité d'énergie égale à $h\nu$.

Il fallait aussi expliquer l'effet photoélectrique : certains métaux soumis à des radiations lumineuses produisent du courant électrique à partir d'une certaine fréquence et indépendamment de l'intensité de la radiation. En 1905, **Albert Einstein** (physicien américain d'origine allemande, 1879-1955, prix Nobel 1921), admettant le postulat de Planck, interprète ce phénomène comme le résultat d'une collision entre les électrons à la surface du métal et les grains de lumière – ou **photons** ayant chacun l'énergie $h\nu$ – de la radiation. Au cours de la collision, les photons cèdent leur énergie aux électrons. Avec la notion de particules de lumière s'introduit l'**aspect corpusculaire de la lumière**.

4 Modèle de l'atome de Bohr

Se concentrant sur le spectre de l'atome d'hydrogène, **Niels Bohr** (physicien danois, 1885-1962, prix Nobel 1922) propose en 1913 une interprétation qui s'appuie sur les travaux de Planck et postule que l'énergie de l'électron est quantifiée, c'est-à-dire qu'elle ne peut prendre que certaines valeurs, appelées aussi niveaux d'énergie.

À chacune des valeurs possibles pour l'énergie d'un électron correspond une trajectoire circulaire stable, qui est telle que le moment angulaire de l'électron est égal à $n\hbar$, **n est un nombre entier** et $\hbar$ est égal à $h/2\pi$ où h est la constante de Planck. À la valeur $n = 1$ correspond l'état le plus stable et à $n = 2, 3, 4, \dots$ correspondent les états excités.

L'électron émet ou absorbe l'énergie $\Delta E = h\nu$, où ν est la fréquence du rayonnement émis ou absorbé, lorsqu'il change de niveau d'énergie et donc d'orbite.

QUESTION 3.B

Dans laquelle des deux situations suivantes peut-on voir une analogie aidant à comprendre ce qu'est la quantification de l'énergie des électrons :

- a) des spectateurs sur les gradins d'un stade ?
- b) des spectateurs d'une course de ski placés tout au long de la piste ?

Avec les contraintes énoncées plus haut et en utilisant les lois de la mécanique classique, il est possible de calculer les valeurs des énergies permises pour l'électron de l'hydrogène, ainsi que le rayon des orbites stables correspondant à chacune de ces valeurs.

- Les énergies ont pour expression :

$$E_n = -A Z^2/n^2$$

où n est un nombre entier ($n = 1, 2, 3, \dots$), ($Z = 1$ pour l'hydrogène) et $A = me^4/8\epsilon^2 h^2$ une constante dépendant du système d'unités, égale à $2,179 \cdot 10^{-18}$ J ou 13,6 eV, et m masse, e charge de l'électron, ϵ permittivité du vide, h constante de Planck.

Ainsi, les seules énergies permises sont quantifiées et dépendent d'un nombre **n** qui ne peut qu'être entier. Ce paramètre est appelé **nombre quantique principal**.

Pour la valeur $n = 1$, on obtient la valeur négative la plus basse, c'est-à-dire celle de l'état fondamental.

$$E_1 = -2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J} \quad \text{ou} \quad -13,6 \text{ eV}$$

- De même, le rayon des seules orbites circulaires possibles a pour expression :

$$r_n = n^2 B \quad \text{avec} \quad B = h^2 \epsilon / (\pi m^2)$$

Le rayon de la première orbite ($n = 1$) a pour valeur 0,0529 nm. On fait souvent référence à cette valeur comme étant « le rayon de Bohr » que l'on note a_0 .

La figure 3.4 donne un diagramme des niveaux d'énergie possibles pour l'électron unique de l'atome d'hydrogène. Chaque niveau est défini par une valeur particulière du nombre quantique principal n . Le premier ($n = 1$) correspond à la trajectoire la plus proche du noyau ; lorsque l'électron possède cette énergie, l'atome est dans son **état fondamental**. Aux niveaux suivants ($n = 2, n = 3$, etc.), qui correspondent

à des états excités de l'atome, l'électron est de plus en plus éloigné du noyau et au dernier ($n = \infty$), il en est complètement séparé. L'atome est alors devenu un ion, par perte de son électron ($H \rightarrow H^+ + e^-$).

Par convention, on choisit de prendre pour origine (valeur nulle de l'énergie) l'état ionisé, c'est-à-dire l'état dans lequel l'électron est supposé libre, sans énergie cinétique et hors de l'influence du noyau. Par conséquent, les autres niveaux correspondent à des valeurs négatives de l'énergie.

L'absorption d'un photon de fréquence convenable provoque des transitions montantes ; l'émission de rayonnement a lieu à l'occasion de transitions descendantes qui ramènent l'électron au niveau fondamental, directement ou par étapes. Les séries de raies observées dans les spectres d'émission [3.1.4] correspondent chacune à l'ensemble des transitions descendantes qui aboutissent à un niveau déterminé. La figure 3.4 comporte, à titre d'exemples, les séries de Lyman (au centre) et de Balmer (à droite).

À partir des valeurs calculées des énergies possibles pour l'électron de l'hydrogène, il est possible également de calculer *a priori* les fréquences ν des raies du spectre de l'hydrogène. L'énergie émise ou absorbée lors d'une transition entre le niveau caractérisé par n et celui caractérisé par n' sera donc :

$$\Delta E = -A/n^2 + A/n'^2 = h\nu$$

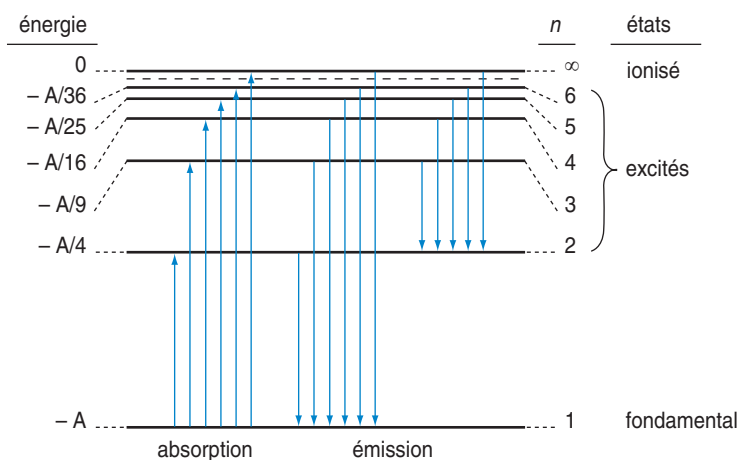


Figure 3.4 – Niveaux d'énergie électronique de l'atome d'hydrogène.

L'électron possède nécessairement l'une de ces énergies et ne peut en changer que par un saut brusque. L'absorption d'un photon (ou quantum) fait passer l'atome de l'état fondamental à un état excité. Le retour vers l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon. La fréquence du rayonnement absorbé ou émis est liée à l'écart ΔE entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée par la relation $\Delta E = h\nu$.

Bohr obtint ainsi des valeurs en très bon accord avec les valeurs expérimentales permettant de retrouver et d'expliquer la formule empirique donnant les fréquences de raies émises par l'atome d'hydrogène. Ce fut un remarquable succès pour le modèle théorique qu'il avait proposé.

QUESTION 3.C

La valeur du quantum $h\nu$ correspond à l'énergie ΔE échangée avec le rayonnement par un atome. Lorsque cet échange concerne un grand nombre d'atomes (par exemple une mole), la quantité totale d'énergie échangée est beaucoup plus grande. Dans ces conditions, pensez-vous que, en raison de la relation $\Delta E = h\nu$, la fréquence du rayonnement absorbé ou émis soit plus grande ? Pourquoi ?

Remarques

1. Un électron ne peut subir qu'une seule transition à la fois et, si on raisonne sur un seul atome, le schéma précédent ne peut justifier l'obtention d'un spectre d'émission dans lequel on observe simultanément toutes les transitions (raies) possibles. L'interprétation microscopique ne rend pas compte du phénomène observé au niveau macroscopique. Mais, si petit qu'il soit, l'échantillon d'hydrogène avec lequel on produit ce spectre contient toujours un nombre énorme d'atomes (54 milliards de milliards dans un mL de gaz, à 0 °C et sous 1 atm) et, à tout moment, au sein de cet échantillon, toutes les transitions peuvent avoir lieu.
2. Les niveaux d'énergie calculés a priori sont ceux de l'atome d'hydrogène, or le spectre d'émission s'obtient expérimentalement en analysant la lumière émise après une décharge électrique dans le dihydrogène gazeux, formé de molécules H_2 . Cette décharge provoque la dissociation de la molécule H_2 en deux atomes et, en définitive, le spectre observé est bien celui des atomes.

5 Modèle quantique

5.1 Nouveaux concepts du modèle quantique

a) Notion de probabilité de présence

Un papillon volant autour d'une lampe allumée n'est pas toujours à la même distance de cette lampe, mais il en est plus souvent près que loin. On pourrait faire un très grand nombre de photographies de ce papillon et de la lampe, puis trier et mettre ensemble toutes celles où le papillon serait à une distance donnée de la lampe (5 cm, 10 cm, 15 cm...). On trouverait que plus la distance est petite, plus il y a de photographies.

La trajectoire du papillon est désordonnée et imprévisible, mais la probabilité de le trouver, à un instant quelconque, à une certaine distance de la lampe est d'autant plus grande que cette distance est petite. Si 150 photographies sur 1 000 qui auraient été faites montrent le papillon à 10 cm de la lampe, la probabilité de le trouver à cette distance est $150 : 1\,000 = 0,15$ (il y a 15 % de chances de l'y trouver). La probabilité de le trouver à 25 cm de la lampe serait égale à 0,02 (ou 2 %) seulement, s'il n'y avait que 20 photographies sur les 1 000 le montrant à cette distance.

Par contre, la probabilité de trouver le papillon à l'intérieur d'un certain volume tend vers 1 (c'est-à-dire la certitude) si ce volume est pris suffisamment grand.

D'une façon analogue, dans le modèle quantique de l'atome, on n'attribue pas aux électrons une trajectoire définie. On considère qu'on peut seulement connaître la probabilité de la présence de chacun d'eux en un point donné de l'espace entourant le noyau.

Cette probabilité de présence varie avec la distance au noyau. Elle peut aussi ne pas être la même dans toutes les directions, à une distance donnée du noyau. L'expression de nuage électronique entourant le noyau, déjà employée précédemment, prend ici tout son sens, et de plus la densité de ce nuage est variable (voir par exemple les figures 3.7c, 3.9c, 3.10d).

b) Inégalité de Heisenberg

Cette façon de voir les choses est en accord avec l'**inégalité de Heisenberg** (physicien allemand 1901-1976, prix Nobel 1932), qu'on appelle souvent aussi **principe d'incertitude** (1927) : si une masse m est en mouvement sur une trajectoire avec une vitesse v , on ne peut connaître exactement à la fois (au même moment) sa position et sa quantité de mouvement $p = mv$. Si on appelle Δx l'incertitude sur sa position x , et Δp l'incertitude sur sa quantité de mouvement p ,

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (h = \text{constante de Planck [3.3]})$$

Puisque $\Delta p = m \cdot \Delta v$, cette inégalité peut s'écrire aussi :

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{4\pi m}$$

Il ne s'agit pas d'une limitation de la précision instrumentale des mesures. On peut mesurer très exactement x et v (ou p) indépendamment l'un de l'autre et successivement. Mais à un instant donné on ne peut, pour des raisons que justifie la théorie, connaître que l'une des deux grandeurs x ou p avec une précision arbitrairement fixée ; l'incertitude sur l'autre grandeur dépend alors de la précision choisie pour la première.

La seconde inégalité ci-dessus montre que si m est grand le produit des incertitudes peut être très petit. C'est le cas pour tous les phénomènes qui se produisent à notre échelle et qui relèvent de la mécanique classique. Mais si m est la masse d'un électron, on ne peut plus ignorer les deux termes Δx et Δv . Cela conduit à la conception probabiliste du mouvement des électrons.

QUESTION 3.D

Dans le modèle classique de l'atome, pour pouvoir dire que l'électron est dans l'atome, il faut que l'incertitude sur sa position ne soit pas supérieure au diamètre de celui-ci, soit environ 0,1 nm pour l'hydrogène. Calculez alors l'incertitude sur sa vitesse. Faites ensuite le même calcul pour un satellite de 1 tonne, qu'on veut pouvoir localiser à 10 m près.

5.2 Fonction d'onde

Quelques années auparavant (1924), Louis de Broglie (physicien français, 1892-1987, Prix Nobel 1929) émet une nouvelle hypothèse, sous la forme du postulat suivant :

À toute particule en mouvement, de masse m et de vitesse v est associée une onde de longueur d'onde :

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

où h est, encore, la constante de Planck.

La dualité onde-particule qui a déjà été mise en évidence pour la lumière par Einstein, existe pour la matière, qui présente donc également un double aspect corpusculaire et ondulatoire. En 1927, C. Davisson et S. Germer en apportent la preuve expérimentale en montrant qu'un faisceau d'électrons peut être diffracté par un cristal, comme le sont les rayons X. Ils vérifient que la valeur calculée de la longueur d'onde selon le postulat est en parfait accord avec la valeur expérimentale. Depuis, les développements de « l'optique électronique » (microscopie électronique en particulier) ont largement confirmé et exploité ce comportement ondulatoire d'un faisceau d'électrons.

Ceci ne signifie pas que les électrons sont tantôt des particules et tantôt une onde, ni qu'ils sont à la fois onde et particule. Mais en l'absence d'une théorie unitaire à leur sujet on ne peut rendre compte de leurs comportements qu'en les considérant soit comme des particules, soit comme des ondes selon les phénomènes étudiés.

Ainsi, le modèle quantique de l'atome, également appelé pour cette raison modèle ondulatoire, ne considère plus l'électron comme une particule mais il lui associe une onde. L'électron obéit alors à des lois qui ne sont plus celles de la mécanique classique (utilisée par Bohr dans son modèle), mais celles de la mécanique ondulatoire. L'atome étant dans un état d'énergie constante (par exemple, l'état fondamental de l'atome d'hydrogène) l'onde associée à un électron est une onde stationnaire. Son amplitude en chaque point de l'espace est indépendante du temps ; elle est donnée par une fonction mathématique, appelée **fonction d'onde**, ou **orbitale**, et symbolisée généralement par la lettre grecque ψ (psi). C'est une fonction des coordonnées spatiales exprimées dans un référentiel centré sur le noyau.

► Densité de probabilité de présence

La fonction d'onde ψ n'a pas, par elle-même, de réalité physique. Par contre la valeur en un point de son carré ψ^2 (ou du carré de son module ψ^2 si c'est une fonction complexe) détermine la probabilité dP de trouver l'électron dans un volume dv autour de ce point :

$$dP = \psi^2 \cdot dv$$

Le rapport $dP/dv = \psi^2$ est appelé **densité de probabilité de présence** de l'électron au point considéré.

La façon dont ψ^2 varie dans l'espace entourant le noyau n'est pas la même selon le type d'orbitale, mais deux propriétés de ψ^2 sont toujours vérifiées :

1. Au-delà d'une certaine distance, de l'ordre de grandeur de ce que nous avons appelé le rayon atomique, la probabilité de présence de l'électron décroît toujours. Elle devient très rapidement pratiquement nulle, mais elle n'est strictement nulle qu'à une distance infinie du noyau. L'atome n'a donc pas de limite précise dans l'espace, mais on pourra toutefois définir son espace physique (3.6.5).

2. Si le volume dans lequel on cherche l'électron est l'espace entier, on est certain de toujours l'y trouver, ou encore la probabilité de l'y trouver vaut 1 (= certitude). L'intégrale de ψ^2 pour l'espace entier satisfait donc à la relation (condition de normalisation) :

$$\int \psi^2 \cdot dv = 1$$

6 Équation de Schrödinger

Les fonctions d'onde ne sont accessibles par aucune détermination expérimentale ; elles ne peuvent qu'être calculées *a priori*. On les obtient comme solutions d'une équation appelée **équation de Schrödinger** (physicien autrichien, 1887-1961, prix Nobel 1933) :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \cdot \psi = 0$$

E : énergie totale de l'électron ;

$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ signifie la dérivée seconde partielle de ψ par rapport à la variable x , etc. ;

V : énergie potentielle de l'électron ;

m : masse de l'électron ;

h : constante de Planck.

L'équation de Schrödinger ne peut être résolue analytiquement que pour les systèmes à un seul électron : hydrogène et ions hydrogénoïdes, comme He^+ ou Li^{2+} . Lorsqu'il y a plusieurs électrons, la situation est beaucoup plus complexe car, outre l'attraction noyau-électron, interviennent également des répulsions électron-électron. Les forces agissant sur chaque électron ne sont plus toutes centrales, c'est-à-dire dirigées vers le noyau. On doit alors recourir à des approximations [3.8].

Les solutions de cette équation doivent satisfaire à un certain nombre de conditions : la fonction ψ doit être unique, finie et continue par rapport à x , y et z ; elle doit en outre satisfaire à la condition de normalisation exprimée plus haut. Il en résulte que l'équation de Schrödinger n'a de solutions que pour certaines valeurs de l'énergie, appelées **valeurs propres**. On retrouve donc, par une voie totalement différente, le principe de quantification de l'énergie de l'électron [3.3].

Ces valeurs propres de l'énergie sont données par la relation :

$$E_n = -A \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{avec} \quad A = \frac{me^4}{8\varepsilon^2 h^2}$$

m et e : masse et charge de l'électron
 ε : permittivité du vide
 h : constante de Planck

$Z = 1$ pour l'atome d'hydrogène, 2 pour l'ion He^+ , 3 pour Li^{2+} ...

soit exactement la même expression que celle qui a été déterminée par Bohr, n étant le nombre quantique principal. On rappelle que cette expression conduit à un accord parfait avec les données spectroscopiques relatives à l'atome d'hydrogène.

En outre, pour $n = 1$, on retrouve exactement la valeur du niveau fondamental de l'hydrogène, telle qu'elle résulte de la mesure de l'énergie d'ionisation : $-13,6 \text{ eV}$.

6.1 Orbitales atomiques des systèmes hydrogénoïdes. Expressions générales

La résolution de l'équation de Schrödinger ne peut se faire qu'en coordonnées sphériques, en fonction des trois variables r , θ et φ (fig. 3.5) car dans ce système les variables se séparent.

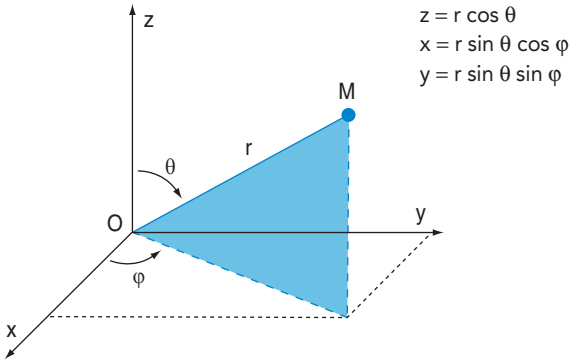


Figure 3.5 – Coordonnées cartésiennes x, y, z et coordonnées sphériques r, θ, φ d'un point M , par rapport à O .

Pour un lieu géographique, r serait l'altitude (mesurée à partir du centre de la Terre), θ la latitude et φ la longitude.

- r : distance à l'origine (longueur de OM , de 0 à l'infini) ;
- θ : angle de OM avec l'axe Oz (de 0 à π) ;
- φ : angle de la projection de OM dans le plan xOz avec l'axe Ox (de 0 à 2π).

Dans ce système de coordonnées, la fonction Ψ s'écrit comme le simple produit de trois fonctions respectivement de r , θ et φ :

$$\Psi_{n, l, m_l}(r, \theta, \varphi) = N R_{n, l}(r) \cdot \Theta_{l, m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$$

qui dépendent de trois **nombre quantiques entiers**, soumis aux conditions issues de la résolution rigoureuse de l'équation :

$$n > 0 ; 0 \leq l \leq n - 1 ; -l \leq m_l \leq l$$

N est la constante de normalisation telle que l'intégrale sur tout l'espace du carré de la fonction soit égale à 1 selon la condition de normalisation [3.5].

La solution en φ a pour expression simple :

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \exp(i m_l \varphi)$$

où m_l est un nombre entier, ce qui implique que les solutions de l'équation de Schrödinger sont, en général, des fonctions complexes.

Par ailleurs ces fonctions Ψ sont souvent notées selon :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

comme simple produit de la partie radiale R ne dépendant que de r et de la partie strictement angulaire $Y(\theta, \varphi)$.

6.2 Nomenclature : fonctions s, p, d, f...

Pour identifier les différentes fonctions, ou orbitales, par rapport aux différents nombres quantiques qui les caractérisent, on utilise une notation, chère aux spectroscopistes : selon les valeurs de $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, on parlera de fonctions **s**, **p**, **d** ou **f**... en notant la valeur correspondante de m_l en indice inférieur. À titre d'exemple :

$$\Psi_{100} = 1s ; \Psi_{200} = 2s ; \Psi_{210} = 2p_0 ; \Psi_{211} = 2p_1 ; \Psi_{21-1} = 2p_{-1} ; \Psi_{321} = 3d_1$$

Les expressions normalisées des trois premières orbitales sont rassemblées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 Expressions de la fonction d'onde $\psi(r, \theta, \varphi)$ et de ses composantes radiale $R(r)$ et angulaire $Y(\theta, \varphi)$ pour les orbitales 1s, 2s et 2p des systèmes hydrogénoïdes.

Z est le numéro atomique (charge du noyau) ; a_0 est un terme constant égal à $\epsilon_0 h^2 / \pi m e^2$ (e et m étant la charge et la masse de l'électron, h la constante de Planck). Dans le modèle de Bohr, la valeur de cette expression donne le rayon de la première orbite de l'hydrogène (0,053 nm) ; pour cette raison a_0 est souvent appelé « rayon de Bohr ».

Orbitale	$\psi(r, \theta, \varphi)$	$R(r)$	$Y(\theta, \varphi)$
1s	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2s	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \cdot \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2p ₀	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \cdot \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta$

6.3 Dégénérescence des niveaux d'énergie

Les règles régissant les nombres quantiques impliquent que :

- à l'état fondamental E_1 correspond une fonction 1s ;
- au premier état excité E_2 une fonction 2s et trois fonctions 2p (2p₀, 2p₁ et 2p₋₁) ;
- au deuxième état excité E_3 une fonction 3s, trois fonctions 3p et cinq fonctions 3d :

$$(3d_0, 3d_1, 3d_{-1}, 3d_2 \text{ et } 3d_{-2})$$

Soit, une fonction d'énergie E_1 , quatre fonctions de même énergie E_2 et neuf relativement à E_3 . On dit que les niveaux d'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène sont **dégénérés**. On peut vérifier que le degré de dégénérescence de ces niveaux est d'ordre n^2 .

6.4 Expression des fonctions sous forme réelle

Alors que les fonctions ns sont uniquement radiales, indépendantes de θ et φ , 2p₀ dépend de r et θ , 2p₁ et 2p₋₁ dépendent des trois coordonnées et s'expriment sous forme complexe $\exp[(+/-)i\varphi]$, ce qui, n'est pas très explicite. Mais on peut obtenir des expressions réelles à partir de ces

fonctions, à l'aide du théorème démontrant que toute combinaison linéaire de fonctions de même énergie est aussi de même énergie, et des formules d'Euler :

$$\cos\varphi = [\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi)]/2 \quad \text{et} \quad \sin\varphi = [\exp(i\varphi) - \exp(-i\varphi)]/2i$$

On obtient ainsi deux nouvelles fonctions f_1 et f_2 en remplaçant $2p_1$ et $2p_{-1}$ par leur somme et leur différence.

$$f_1 \sim (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin\theta \cos\varphi \quad \text{et} \quad f_2 \sim (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin\theta \sin\varphi$$

Les trois fonctions $2p$ peuvent alors se réécrire selon :

$$2p_0 \sim (Z/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \mathbf{r} \cos\theta$$

$$f_1 \sim (Z/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \mathbf{r} \sin\theta \cos\varphi$$

$$f_2 \sim (Z/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \mathbf{r} \sin\theta \sin\varphi$$

soit, en coordonnées cartésiennes (fig. 3.5) :

$$2p_0 = 2p_z \sim \mathbf{z} (Z/a_0) \exp(-Zr/2a_0)$$

$$f_1 = 2p_x \sim \mathbf{x} (Z/a_0) \exp(-Zr/2a_0)$$

$$f_2 = 2p_y \sim \mathbf{y} (Z/a_0) \exp(-Zr/2a_0)$$

expressions qui mettent en évidence que ces trois fonctions réelles p sont parfaitement équivalentes. En effet, l'exponentielle étant toujours positive, ces fonctions ont respectivement la symétrie de x , y ou z . Par la suite, nous utiliserons les fonctions $2p_x$ et $2p_y$ plutôt que les fonctions « originelles » $2p_1$ et $2p_{-1}$.

La même transformation se fait pour les orbitales d conduisant aux cinq fonctions d réelles, d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , les indices indiquant la symétrie de chacune d'entre elles. Ainsi, l'orbitale $3d_{xy}$ est positive pour x et y de même signe, négative dans les autres cas. D'autre part, les trois fonctions $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ sont équivalentes à un plan de référence près.

6.5 Formes des orbitales

a) Orbitales ns

Uniquement radiales, ces fonctions sont indépendantes de θ et φ . La valeur de la fonction, ou de son carré, est la même dans toutes les directions à une distance donnée r du noyau, c'est-à-dire, en tout point d'une sphère de rayon r centrée sur le noyau. Ainsi les fonctions ns sont représentées par des sphères (fig. 3.6) où l'on note à l'intérieur le signe « + » pour signifier que la fonction $1s$ est partout positive.

Cette même symétrie sphérique permet de déterminer la probabilité de trouver l'électron dans l'élément de volume dv compris entre deux sphères de rayon $r + dr$ et r :

$$dv = (4/3)\pi[(r + dr)^3 - r^3] = 4\pi r^2 dr \quad \text{soit} \quad dP = \psi^2 \cdot dv = \psi^2 \cdot 4\pi r^2 dr$$

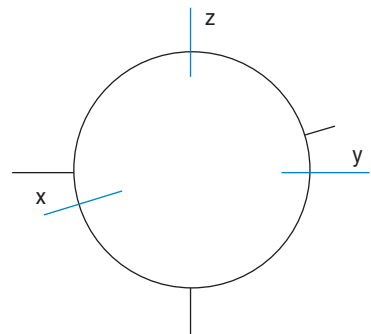


Figure 3.6 – Forme des orbitales s .

et d'écrire la densité radiale $D(r) = dP/dr = 4\pi r^2 \Psi^2$ définissant la probabilité de trouver l'électron en n'importe quel point situé à une distance r du noyau. Dans le cas particulier de l'orbitale 1s, cette fonction de r , nulle pour $r=0$ et pour r tendant vers l'infini passe par un maximum (fig. 3.7).

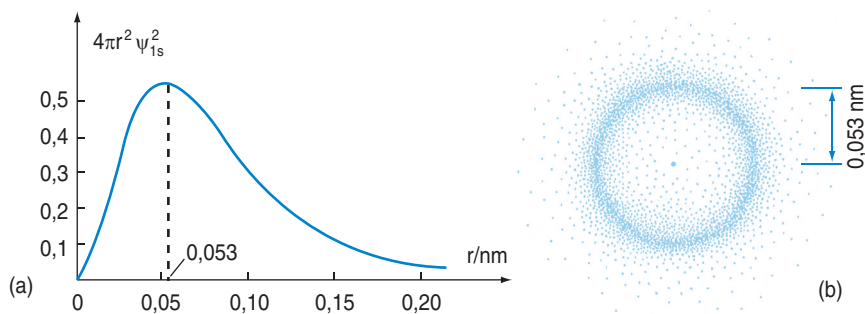


Figure 3.7 – Variation de la densité radiale pour l'orbitale 1s de l'hydrogène.

(a) Variation de la densité radiale $4\pi r^2 \Psi^2$ en fonction de r .

(b) Représentation symbolique de la densité radiale, sur une coupe du nuage électronique par un plan passant par le noyau. Les points ne représentent pas un essaim d'électrons (il n'y en a qu'un). Ils représentent les positions dans lesquelles on trouverait cet électron si on pouvait le photographier un très grand nombre de fois et superposer les photographies. La densité de points suggère la plus ou moins grande densité électronique, c'est-à-dire la plus ou moins grande probabilité de trouver l'électron à une certaine distance du noyau.

Ce maximum (exercice 3.h) se situe à $r = a_0/Z$. Pour l'hydrogène ($Z = 1$), le maximum de la densité radiale correspond donc à $r = a_0 = 0,053$ nm, qui est aussi la valeur du rayon de l'orbite de l'électron de l'hydrogène dans le modèle de Bohr [3.4].

Ce résultat illustre bien ce qu'apporte le modèle quantique par rapport au modèle de Bohr. Selon Bohr, dans l'état fondamental, l'électron de l'hydrogène circule sur une orbite circulaire de rayon 0,053 nm ; il est donc toujours à cette distance du noyau. Dans le modèle quantique il se trouve, à un moment donné, n'importe où mais le plus souvent à une distance du noyau voisine de 0,053 nm. Il y a là, à la fois, une concordance remarquable entre deux approches radicalement différentes et une différence de conception fondamentale.

Tableau 3.2 Probabilité de trouver l'électron de l'hydrogène à l'intérieur d'une sphère de rayon r .

Cette probabilité ne vaut strictement 1 que si $r = \infty$, mais elle vaut déjà 0,999 pour $r = 0,3$ nm. On est donc bien en droit de considérer, avec une très bonne approximation, qu'un atome est un système limité dans l'espace et de lui attribuer un rayon.

r/nm	0,026	0,106	0,167	∞
Probabilité	0,08	0,76	0,95	1,00

On peut, enfin, chercher à savoir quelle est la probabilité de trouver l'électron, à un instant donné, n'importe où à l'intérieur d'une sphère de rayon r , centrée sur le noyau. Cette probabilité est d'autant plus grande que r est grand. Elle ne vaut 1 (certitude) que si r est infini [3.5.2], mais elle atteint déjà des valeurs très voisines de 1 pour des rayons de l'ordre de grandeur de ce qu'il est convenu d'appeler le rayon atomique. Le tableau 3.2 donne quelques valeurs de cette probabilité, pour l'électron de l'hydrogène.

b) Orbitales np

On a vu que les orbitales $2p_x$, $2p_y$ ou $2p_z$ étaient parfaitement équivalentes à une définition d'axe de symétrie près.

Mais l'expression de $2p_z = 2p_0$ ne dépend que de r et de θ , il est donc plus aisé d'en étudier les symétries et de transposer les résultats par rapport aux axes x et y pour les deux autres fonctions.

La composante radiale R selon l'axe z passe par un maximum pour $r \approx 0,1$ nm. La variation de son carré R^2 en fonction de r est donnée par la figure 3.8.

Il est plus difficile de représenter les variations de la composante angulaire Y en fonction de θ . Le problème est de déterminer comment varie Y quand on se déplace à la surface d'une sphère de rayon r donné.

Puisque Y ne dépend pas de ϕ , sa valeur est la même en tout point correspondant à une latitude (θ) donnée, quelle que soit leur longitude (ϕ), c'est-à-dire sur des circonférences analogues aux parallèles du globe terrestre.

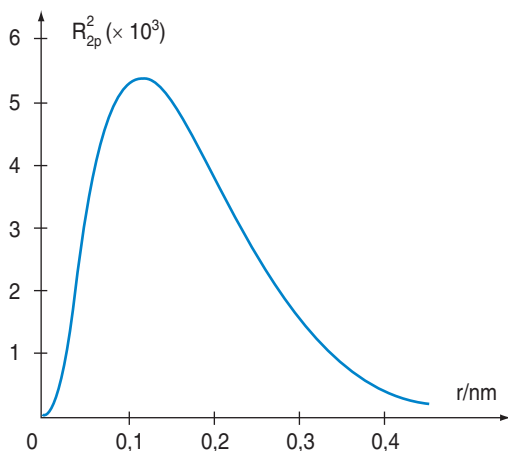


Figure 3.8 – Variation, en fonction de r , du carré R^2 de la composante radiale d'une orbitale $2p$ de l'hydrogène.

Pour décrire la variation de Y avec θ , r ayant une valeur fixée, on utilise un mode de représentation graphique particulier, illustré par la figure 3.9.

À l'intérieur d'un cercle de rayon r dont le noyau N occupe le centre, on trace à partir de ce centre, dans chacune des directions correspondant à une valeur de θ (NA , NB , etc.) un vecteur dont le module (NA , NB , etc.) est proportionnel à la valeur de Y dans cette direction. On obtient ainsi, dans un plan tel que xOz ou yOz , deux circonférences tangentes de part et d'autre du noyau et, dans l'espace, deux sphères également tangentes en N . La valeur de Y est maximale dans la direction de l'axe z , et décroît lorsque θ augmente, jusqu'à devenir nulle dans le plan xOy , qui est un plan nodal. En outre, Y est positif d'un côté de ce plan et négatif de l'autre.

On arrive ainsi à la représentation de la figure 3.10a, qui montre les deux lobes constituant une orbitale p . Mais il est essentiel de bien comprendre que cette représentation n'a pas d'autre signification que mathématique, et il ne faut pas y voir une représentation physique de l'orbitale.

Si on procède de même pour le carré Y^2 de la composante angulaire, on obtient, à la place des deux sphères, deux surfaces plus allongées (fig. 3.10b) possédant toujours une symétrie de révolution. Mais les surfaces ainsi définies ne sont pas des surfaces d'iso-densité électronique, puisqu'elles ne sont relatives qu'à la variation de la seule composante angulaire.

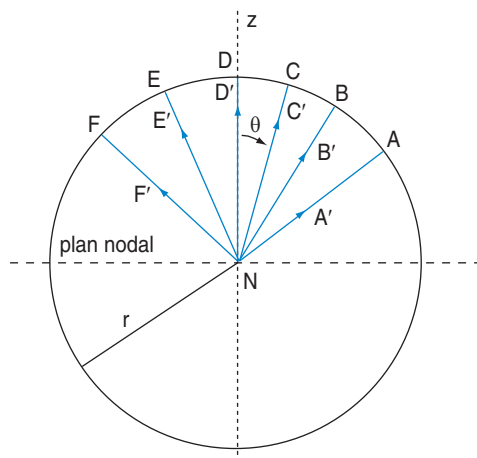


Figure 3.9 – Construction de la représentation graphique des variations de Y en fonction de θ .

Y n'étant pas dépendant de ϕ , la figure obtenue a une symétrie de révolution autour de l'axe z .

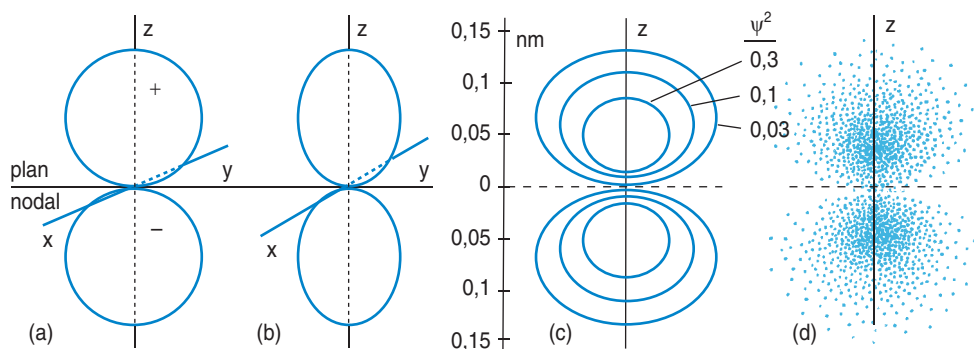


Figure 3.10 – Quatre modes de représentation de l'orbitale $2p_z$.

(a) Variation de Y en fonction de θ .

(b) Variation du carré de la composante angulaire en fonction de θ .

(c) Surface d'iso-densité électronique (même valeur de ψ^2).

Ces trois figures correspondent à l'intersection d'un plan passant par l'axe z (ici, le plan du papier) avec des surfaces fermées admettant cet axe z comme axe de symétrie de révolution.

(d) Représentation symbolique de la variation de la densité électronique selon les régions (voir légende de la figure 3.7).

Des surfaces d'iso-densité peuvent enfin être calculées en tenant compte des deux composantes radiale et angulaire de la fonction d'onde. On obtient alors des surfaces de révolution autour de l'axe Oz , dont la figure 3.10c représente les intersections avec le plan xOz (ou yOz). La figure 3.11 donne aussi une représentation de la forme de ces surfaces.

La conclusion à retenir est que la probabilité de présence d'un électron $2p$ est maximale dans une direction de l'espace, de part et d'autre du noyau, et nulle dans le plan perpendiculaire à cette direction, passant par le noyau. Ce résultat est totalement nouveau par rapport au modèle de Bohr.

Les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ ont les mêmes caractères que l'orbitale $2p_z$, mais leur axe de symétrie de révolution, qui est aussi la direction dans laquelle la densité électronique est maximale, est l'axe x ou l'axe y , au lieu d'être l'axe z . Les trois orbitales d'une sous-couche p sont donc orientées respectivement selon les trois axes orthogonaux x , y et z (fig. 3.11).

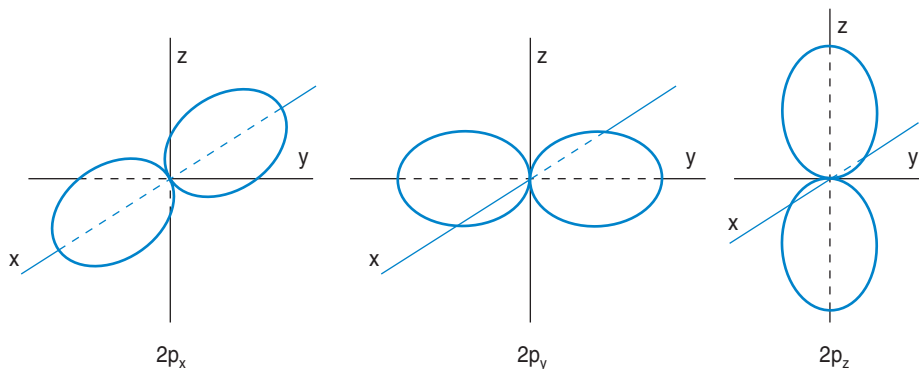


Figure 3.11 – Orientation relative des trois orbitales 2p.

Les axes (axes de symétrie de révolution) des trois orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ sont orthogonaux. Elles possèdent d'autre part chacune un plan nodal, défini par les deux autres axes (plan xOy pour l'orbitale $2p_z$, etc.).

7 Les quatre nombres quantiques

La résolution de l'équation de Schrödinger impose trois nombres quantiques, n , l et m_l entiers, interdépendants, permettant de décrire, en termes de probabilité, le mouvement de l'électron autour du noyau.

On peut considérer ce mouvement orbital comme l'analogue de celui de la Terre autour du Soleil incluant les fluctuations des différentes saisons. Mais nous sommes aussi sous l'influence de la rotation de la Terre sur elle-même créant le jour et la nuit. Pour les particules élémentaires, il y a un analogue à cette rotation propre, on l'appelle le **spin** (vient de *to spin*, tourner en anglais). Ce mouvement de précession est caractérisé par le nombre quantique de spin, s , l'analogue du nombre quantique l pour le mouvement orbital, et par le nombre quantique magnétique de spin, m_s . Il a été montré que $s = 1/2$ pour l'électron, ce qui entraîne les deux valeurs possibles de $m_s = \pm 1/2$. Le nombre s étant le même pour tous les électrons, il n'est généralement pas mentionné et on ne retient que les deux valeurs possibles de m_s caractérisant les deux états de spin possibles de l'électron :

$$m_s = 1/2 \quad \text{spin } \alpha, \uparrow \quad \text{et} \quad m_s = -1/2 \quad \text{spin } \beta, \downarrow$$

En définitive, l'état d'un électron dans un atome (c'est-à-dire à la fois son énergie et la géométrie de ses déplacements autour du noyau) est défini par les valeurs de quatre paramètres et non d'un seul comme dans le modèle de Bohr. Ces paramètres sont les quatre **nombres quantiques** n , l , m_l et m_s . Les valeurs de ces quatre nombres identifient un électron dans un atome, de même qu'un habitant d'une ville est identifié par une adresse qui comporte quatre indications : ville, rue, numéro, étage. Les nombres n et m_s sont des variables indépendantes, mais l et m_l ne peuvent prendre que certaines valeurs en fonction de n . Le tableau 3.3 précise ces valeurs.

Tableau 3.3 Les quatre nombres quantiques.

À l'exception du nombre magnétique de spin, ils ne peuvent prendre que des valeurs entières ; celles de l et m_l doivent en outre satisfaire à des conditions particulières, en fonction de celle de n .

Symbole	Dénomination	Valeurs possibles	
n	nombre principal	1, 2, 3, 4...	$n \in \mathbb{N}^*$
l	nombre secondaire (ou azimutal)	0, 1, 2... ($n - 1$)	$0 \leq l \leq (n - 1)$
m_l	nombre quantique magnétique	$-l, (-l + 1), \dots, 0, \dots, (l - 1), l$	$-l \leq m_l \leq l$
m_s	nombre magnétique de spin	$+1/2, -1/2$	

8 La fonction polyélectronique

8.1 Difficultés de description du nuage électronique

Du fait des répulsions inter-électroniques instantanées, il n'est plus possible de décrire un électron indépendamment des autres. Cela entraîne qu'on ne peut déterminer une fonction d'onde exacte pour chaque électron, comme dans le cas de l'équation de Schrödinger [3.6] appliquée au problème de l'unique électron de l'atome d'hydrogène. Quelle que soit la méthode employée, les résultats ne seront qu'approchés. Il faut donc se résoudre à trouver des approximations.

8.2 Approximation des électrons indépendants

L'objectif est de se placer dans le cas d'un atome à un seul électron dont nous connaissons les solutions, en particulier, les fonctions Ψ_{n, l, m_l} dépendant des trois nombres quantiques n, l, m_l . Pour ce faire, il suffit de considérer que chacun des n électrons de l'atome se trouve sous l'attraction du noyau et sous l'influence d'un potentiel répulsif moyen, V , créé par les $(n - 1)$ autres électrons. Dans ces conditions on peut définir des fonctions monoélectroniques ϕ , orbitales atomiques qui sont donc des fonctions d'onde approchées dans le cas d'un atome polyélectronique.

9 Niveaux d'énergie

9.1 Définitions et nomenclature

Mais alors que l'énergie de l'unique électron de l'atome d'hydrogène, en $-A/n^2$, ne dépend que du nombre quantique principal n , dans le cas polyélectronique, l'énergie de chacun des électrons dépend de n mais aussi de l . Ainsi à chacune des fonctions 1s, 2s, 2p, 3s... correspond une énergie ϵ , par ordre croissant (c'est-à-dire de moins en moins négative) :

$$\epsilon_{1s} < \epsilon_{2s} < \epsilon_{2p} < \epsilon_{3s} < \epsilon_{3p} \dots$$

On peut alors classer les électrons dans ces niveaux selon une nomenclature chère au chimiste :

- Chaque valeur de n définit une **couche** électronique, de sorte que tous les électrons possédant le même nombre n appartiennent à la même couche. Les couches sont désignées par un symbole :

$n = 1.....$	couche K	$n = 5.....$	couche O
$n = 2.....$	couche L	$n = 6.....$	couche P
$n = 3.....$	couche M	$n = 7.....$	couche Q
$n = 4.....$	couche N	etc.	

- Chaque valeur de l définit une **sous-couche** électronique. Des électrons possédant à la fois la même valeur de n (appartenant donc à la même couche) et la même valeur de l appartiennent à une même sous-couche. Les sous-couches sont également désignées par un symbole :

$l = 0.....$	sous-couche s	$l = 2.....$	sous-couche d
$l = 1.....$	sous-couche p	$l = 3.....$	sous-couche f

- On désigne une sous-couche particulière en indiquant également la valeur de n pour la couche dans laquelle elle se trouve.

... **Exemples** 2s, sous-couche s ($l = 0$) de la couche L ($n = 2$) ; 4p, sous-couche p ($l = 1$) de la couche N ($n = 4$).

Les termes « couche » et « sous-couche » ne servent qu'à classer les électrons par ordre d'énergie et surtout ne pas imaginer que le nuage électronique, constitué d'électrons indiscernables, puisse s'organiser dans l'espace en différentes tranches identiques à celles d'un mille-feuilles !

- La technique des **cases quantiques** permet d'illustrer et de mémoriser la classification précédente en y ajoutant une distinction supplémentaire suivant la valeur de m_l . Chaque valeur de m_l définit une case qu'on représente par un petit carré. Ces cases quantiques n'ont aucune signification physique mais leur emploi se révèle très pratique.

Là aussi, pas de confusion : la technique des cases quantiques n'est qu'un outil de réflexion et de classification des électrons qui ne peuvent, en aucun cas, être localisés dans un petit carré !

QUESTION 3.E

Reprenons ces définitions autrement (complétez les blancs) : les électrons d'une même case ont des nombres n , l et m_l ... ; ceux d'une même sous-couche ont des nombres... et... identiques, et peuvent avoir des nombres... différents ; ceux d'une même couche ont le même nombre... et peuvent avoir des nombres... et... différents.

Les nombres quantiques l et m_l ne peuvent, nous l'avons vu, prendre qu'un certain nombre de valeurs, en fonction de celle de n [3.4]. Il en résulte qu'une couche ne peut comporter qu'un certain nombre, dépendant de n , de sous-couches. De même, la valeur de l détermine le nombre de valeurs possibles de m_l et donc de cases quantiques. Une sous-couche ne peut comporter qu'un certain nombre, variable selon l , de cases quantiques. Le tableau 3.4 détaille, dans ses trois premières colonnes, l'ensemble des sous-couches et des cases quantiques qui constituent les couches K, L et M.

On représente souvent les cases quantiques par un carré, et les sous-couches p, d ou f par un bloc de trois, cinq ou sept carrés. Par exemple, on représente schématiquement ainsi la couche M ($n = 3$), formée de trois sous-couches 3s, 3p et 3d :



Cette représentation schématise l'organisation interne de la couche M en niveaux et sous-niveaux d'énergie et elle est indépendante de la présence ou de l'absence d'électrons dans ces niveaux.

QUESTION 3.F

D'une manière générale, une couche de nombre n comporte... sous-couches, et une sous-couche de nombre l correspond à... cases quantiques (soit... cases quantiques pour une sous-couche s... cases quantiques pour une sous-couche p... cases quantiques pour une sous-couche d et... cases quantiques pour une sous-couche f).

9.2 Capacité d'accueil des niveaux d'énergie

Le schéma précédent constitue une sorte de cadre vide dans lequel se placent les électrons d'un atome. La question est maintenant de savoir combien d'électrons peuvent être accueillis à chaque niveau de cette structure et comment l'ensemble des électrons d'un atome se distribuent dans ces niveaux.

➤ Principe d'exclusion de Pauli

En 1925, Pauli (physicien suisse, 1900-1958, prix Nobel 1945) a formulé un principe qui, comme tout principe, ne se démontre pas mais se vérifie par l'exactitude des conséquences qu'on peut en tirer. Il se formule ainsi : dans un atome, il ne peut y avoir plus d'un électron décrit par un même ensemble de valeurs des quatre nombres quantiques. Autrement dit, les électrons d'un atome sont dans des états qui diffèrent tous les uns des autres, au moins par la valeur de l'un des nombres quantiques.

Tableau 3.4 Occupation des trois premières couches électroniques.

Les règles de dépendance entre les valeurs des nombres quantiques [3.7] et la règle de Pauli [3.9.2] ont pour conséquence que le nombre d'électrons pouvant occuper une case quantique, une sous-couche ou une couche est limité aux valeurs indiquées dans les deux dernières colonnes du tableau.

n (couches)	l (sous-couches)	m_l	m_s	Nombre d'électrons	
				Sous-couche	Couche
1 (K)	0 (1s)	0	$+ 1/2, - 1/2$	2	2
2 (L)	0 (2s)	0	$+ 1/2, - 1/2$	2	8
	1 (2p)	$- 1$	$+ 1/2, - 1/2$	6	
		0	$+ 1/2, - 1/2$		
		$+ 1$	$+ 1/2, - 1/2$		

n (couches)	l (sous-couches)	m_l	m_s	Nombre d'électrons	
				Sous-couche	Couche
3 (M)	0 (3s)	0	$+ 1/2, - 1/2$	2	18
	1 (3p)	- 1	$+ 1/2, - 1/2$	6	
		0	$+ 1/2, - 1/2$		
		+ 1	$+ 1/2, - 1/2$		
	2 (3d)	- 2	$+ 1/2, - 1/2$	10	
		- 1	$+ 1/2, - 1/2$		
		0	$+ 1/2, - 1/2$		
		+ 1	$+ 1/2, - 1/2$		
		+ 2	$+ 1/2, - 1/2$		

Dans la représentation des cases donnée plus haut, chaque case est définie par la valeur des trois nombres *n*, *l* et *m_l* ; l'état des électrons qui s'y trouvent ne peut donc différer que par la valeur de *m_s*. Or *m_s* ne peut prendre que deux valeurs : + 1/2 et - 1/2. Il en résulte qu'une case ne peut être occupée par plus de deux électrons, ayant respectivement pour nombre magnétique de spin + 1/2 et - 1/2.

Un électron seul dans une orbitale est un **électron célibataire**. On le représente dans sa case par $\uparrow$. Si deux électrons occupent une même case, ils sont **appariés** ; ils constituent une **paire**, ou un **doublet**. On les représente par $\uparrow\downarrow$, l'orientation différente des deux flèches rappelant que leurs nombres magnétiques de spin sont nécessairement opposés.

Puisqu'une case ne peut contenir plus de deux électrons, une sous-couche p (trois cases) ne peut en comporter plus de six, une sous-couche d (cinq cases) plus de dix et une sous-couche f (sept cases) plus de quatorze.

Par conséquent, il existe donc aussi un nombre maximal d'électrons pour chaque couche. Il est égal à $2n^2$, *n* étant le nombre quantique principal de la couche. Sa valeur pour les trois premières couches figure dans la dernière colonne du tableau 3.4.

10 Configuration électronique

La configuration électronique d'un atome poly-électronique (c'est-à-dire possédant plusieurs électrons) est la façon dont ses *Z* électrons sont distribués entre les couches, sous-couches et orbitales. Par exemple, la configuration électronique de l'oxygène (*Z* = 8) est telle que deux électrons sont au niveau 1s, deux au niveau 2s et quatre au niveau 2p. Elle se représente par la formule 1s², 2s², 2p⁴, où les indices supérieurs indiquent le nombre d'électrons occupant chaque niveau (leur somme est donc égale à *Z*). La configuration électronique de tous les éléments dans leur état fondamental (énergie totale de l'atome minimale) est donnée dans l'Annexe 3 à la fin de ce livre.

La connaissance de *Z* donne peu d'indications sur le comportement chimique de l'atome, mais celle de sa configuration électronique permet au contraire d'expliquer ou de prévoir ce

comportement dans une large mesure. C'est une base essentielle pour la compréhension de la réactivité chimique et de la classification périodique des éléments [4].

Il est facile d'établir *a priori* la configuration électronique de n'importe quel atome dans son état fondamental. Elle obéit à la loi générale selon laquelle un système (par exemple un atome) adopte spontanément l'état dans lequel son énergie totale est minimale, car c'est le plus stable.

10.1 Échelle des niveaux d'énergie

Tous les électrons d'un atome possèdent, comme celui de l'hydrogène, une énergie quantifiée, qui ne peut prendre que certaines valeurs déterminées. À chacune des sous-couches est associée une de ces valeurs ; par contre, il n'y a pas de différence d'énergie pour les orbitales d'une même sous-couche.

La figure 3.12 indique schématiquement (et approximativement) l'échelonnement des niveaux d'énergie correspondant aux sous-couches des couches K à Q, pour un atome isolé (ce diagramme ne s'applique pas à l'atome d'hydrogène, dont les niveaux dépendent du seul paramètre n , de sorte que les niveaux s, p, d et f d'une même couche correspondent à la même énergie).

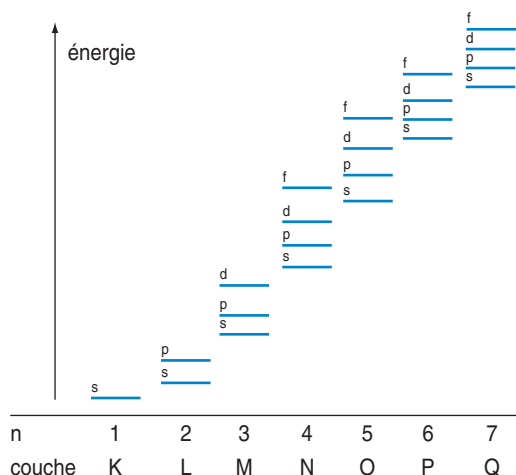


Figure 3.12 – Niveaux d'énergie relatifs des sous-couches électroniques.

Les niveaux élevés sont plus rapprochés que les niveaux bas et, dans la partie supérieure du diagramme, il se produit des recouvrements entre les niveaux des couches successives.

10.2 État fondamental

Un atome quelconque, de même que l'atome d'hydrogène, est dans son état fondamental si son énergie électronique est minimale. Pour les dix-huit premiers éléments ($Z = 1$ à 18), cette condition est remplie lorsque les électrons occupent et remplissent les niveaux d'énergie les plus bas.

Pour établir la configuration électronique de l'un de ces éléments, il suffit donc de remplir progressivement d'électrons les sous-couches, par énergie croissante, jusqu'à avoir ainsi placé la totalité des Z électrons. On ne passe à une nouvelle sous-couche qu'après remplissage de la précédente. Bien entendu, il arrive que la dernière sous-couche ne puisse pas être totalement remplie et reste incomplète¹.

1. On appelle parfois cette méthode « méthode de l'Aufbau » (c'est-à-dire construction, en allemand).

Exemples Le phosphore ($Z = 15$) a 15 électrons. La couche K (niveau 1s) peut en accueillir 2, puis la couche L en accueillir 8 (2 au niveau 2s et 6 au niveau 2p). Le niveau suivant est 3s, qui peut en accueillir 2 et il en reste 3 qui se placent au niveau 3p, mais sans le saturer. La configuration électronique du phosphore est donc traduite dans la « formule » : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$. La somme des indices supérieurs est bien égale à 15.

Au-delà de $Z = 18$, la configuration d'énergie électronique minimale peut comporter des inversions dans l'ordre de remplissage des sous-couches par rapport à leurs niveaux d'énergie. Cela est dû au fait que le critère de stabilité maximale est la valeur de l'énergie totale de l'atome et qu'elle ne se réduit pas à la somme des énergies individuelles des électrons ; il s'y ajoute des termes traduisant des interactions entre électrons.

Exemples Le potassium ($Z = 19$) a pour configuration électronique dans l'état fondamental : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$. L'électron supplémentaire par rapport à l'argon ($Z = 18$) est au niveau 4s et non au niveau 3d. Les niveaux 4s et 3d ont des énergies très voisines et c'est le niveau 4s qui se remplit en premier.

Pratiquement, il existe deux procédés mnémotechniques pour établir facilement la configuration électronique des éléments dans leur état fondamental :

► La règle de Klechkowski

Si on écrit les symboles des sous-couches à la manière de la figure 3.13, l'ordre de leur remplissage est celui qu'indiquent les flèches, en commençant par le haut.

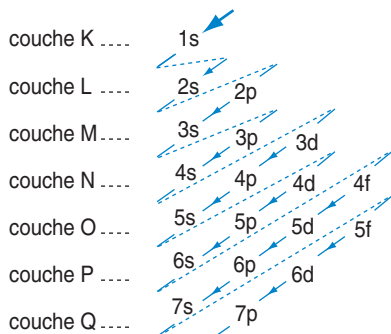


Figure 3.13 – La règle de Klechkowski permet de retrouver facilement l'ordre dans lequel se remplissent les niveaux d'énergie électronique.

► La règle ($n + l$) minimal

Parmi les sous-couches encore vides, la première à se remplir est celle pour laquelle la somme des deux nombres quantiques n et l est la plus petite. Si, pour deux sous-couches encore vides, cette somme est la même, celle qui a la plus petite valeur de n se remplit la première.

Exemples Après le remplissage de la couche L, les sous-couches des couches M et N se remplissent dans l'ordre suivant : 3s ($3 + 0 = 3$), puis 3p ($3 + 1 = 4$), puis 4s ($4 + 0 = 4$), puis 3d ($3 + 2 = 5$), etc.

Il existe cependant un certain nombre d'exceptions. Il s'agit d'éléments dont le niveau d est incomplètement rempli et dont les atomes trouvent une énergie électronique totale plus basse dans une configuration différente de celle que laissent prévoir les règles précédentes. Ces exceptions sont signalées par un astérisque dans l'Annexe 3.

Exemples L'ion F^- possède un électron de plus que l'atome de fluor F , soit $Z + 1 = 9 + 1 = 10$: sa configuration électronique est $1s^2, 2s^2, 2p^6$, alors que celle de F est $1s^2, 2s^2, 2p^5$. L'ion Ca^{2+} possède deux électrons de moins que l'atome de calcium Ca , soit $Z - 2 = 20 - 2 = 18$: sa configuration électronique est $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$, alors que celle de Ca posséderait le terme $4s^2$ en plus.

10.3 Représentation des configurations électroniques

Pour faciliter la lecture des formules électroniques, on a l'habitude de regrouper les sous-couches de chaque couche, même si elles ne se sont pas remplies l'une à la suite de l'autre. Par exemple, si on suit l'ordre de remplissage, la formule décrivant le nuage électronique du scandium ($Z = 21$) est $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^1$. Mais on l'écrit de préférence $\dots 3p^6, 3d^1, 4s^2$, afin de regrouper les sous-couches de la couche M et de signaler que, lors de l'ionisation, les électrons $4s$ partent en premier.

Ces formules deviennent vite très longues lorsque Z augmente. Pour les alléger, et améliorer encore leur lisibilité, on remplace souvent l'ensemble des sous-couches d'une couche par le symbole de cette couche, à la condition qu'elle soit complète.

Exemples La configuration électronique de l'aluminium ($Z = 13$) est $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$; les couches K et L sont pleines et on peut donc la représenter par $K, L, 3s^2, 3p^1$. Mais celle de l'argon Ar ($Z=18$), qui est $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$, ne peut pas être représentée par K, L, M , car la couche M comporte une sous-couche d qui, ici, n'a encore reçu aucun électron.

10.4 Règle de Hund

Les orbitales d'une même sous-couche correspondent, dans un atome isolé, au même niveau d'énergie. Le critère d'énergie minimale de l'atome ne peut donc pas indiquer comment se répartissent les électrons entre les cases d'une sous-couche p, d ou f incomplète.

La **règle de Hund** précise que les électrons se placent d'abord à raison de 1 par orbitale et ne s'apparient en doublets que s'ils sont plus nombreux que les orbitales.

Exemples La répartition des électrons de la couche L du carbone est :



et non pas



Pour un électron célibataire, en l'absence d'un champ magnétique, la distinction entre les deux orientations du spin ($\uparrow$ ou $\downarrow$) n'a pas de sens. Mais, dans un doublet, ces deux orientations sont obligatoirement différentes. De même, un aimant, en l'absence d'un champ magnétique extérieur, peut prendre une orientation quelconque (c'est ce qui est réalisé dans la pratique pour un aimant posé sur une table car le champ terrestre est très faible). Par contre deux aimants se collent toujours l'un à l'autre tête-bêche par rapport à leurs pôles nord et sud.

QUESTION 3.G

Ces trois répartitions électroniques sont-elles normales pour un atome dans l'état fondamental ? Sinon, quelle est la règle qu'elles ne respectent pas ?



10.5 États excités

Les atomes ne sont pas nécessairement, à tout moment, dans leur état fondamental. Un ou plusieurs de leurs électrons, ayant reçu un supplément d'énergie (chaleur, rayonnement), peuvent se trouver à un niveau tel que l'énergie électronique totale n'est pas minimale. Un tel **état**, dit **excité**, est toujours instable et sa durée de vie très courte. Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon [3.4].

• **Exemples** Pour le sodium ($Z = 11$), la configuration K, L, $3p^1$ correspond à un état excité ; dans l'état fondamental, l'électron de la couche de valence est placé dans l'orbitale $3s$.

Comme pour l'hydrogène [3.4], la possibilité de sauts des électrons d'un niveau à un autre, dans le sens montant puis dans le sens descendant, est à l'origine des spectres d'émission atomiques des autres éléments.

10.6 Couche de valence

Dans un atome à l'état fondamental, les électrons de la couche dont le nombre n est le plus élevé jouent le rôle principal dans les réactions chimiques ; ce sont eux, en particulier, qui participent à la formation des liaisons entre atomes. On appelle cette couche la **couche externe**, ou **couche périphérique**, ou encore **couche de valence**.

L'existence, dans cette couche, de doublets, d'électrons célibataires ou d'orbitales vides détermine dans une mesure importante les propriétés chimiques. La présence et le nombre de ces éléments de structure sont les informations les plus intéressantes dans une configuration électronique.

• **Exemples** Pour le chlore, la couche externe est la couche M ($n = 3$) et le détail de sa répartition électronique est donné par la représentation suivante :



Elle comporte trois doublets et un électron célibataire.

Pour le silicium ($Z = 14$), la couche externe est également la couche M et sa répartition électronique est :



Elle comporte un doublet, deux électrons célibataires et une orbitale vide.

On peut également utiliser la **représentation de Lewis**, plus simple mais moins explicite car elle ne distingue pas les électrons s et p. Elle consiste à matérialiser les électrons externes par des points disposés autour du symbole de l'élément, qui représente le noyau et les électrons non externes ; une orbitale vide est symbolisée par un petit rectangle.

Pour le chlore et le silicium, exemples précédents, cette représentation est :



Il existe une certaine ambiguïté à propos de la définition de la couche de valence et des électrons de valence. Les éléments de transition [chap. 4] possèdent une sous-couche $(n - 1)d$ incomplète (n étant le nombre quantique principal de la couche de valence telle qu'elle est définie ci-dessus), dont les électrons peuvent participer aussi aux réactions chimiques. On considère donc parfois aussi ces électrons d de l'avant-dernière couche comme des électrons de valence.

11 Niveaux d'énergie dans les atomes

La figure 3.12 donne l'échelonnement relatif des niveaux d'énergie associés à chaque sous-couche, sans préciser les valeurs de ces énergies car elles diffèrent suivant les atomes.

Ces énergies peuvent être déterminées par le calcul ou expérimentalement par des méthodes spectroscopiques, notamment à l'aide des rayons X, qui peuvent interagir avec les électrons des couches internes. Lorsque Z augmente, les énergies diminuent (en valeur algébrique [3.4]) et le diagramme se décale progressivement vers le bas.

QUESTION 3.H

Une information contenue dans le paragraphe 3.1.4 pouvait laisser prévoir que tous les atomes n'ont pas le même diagramme de niveaux d'énergie. Laquelle ? Pourquoi ?

Ceci s'explique par le fait que la charge du noyau augmente avec Z et que l'attraction exercée par lui sur un électron placé à un niveau donné augmente aussi. Par conséquent, il faudrait fournir plus d'énergie pour éloigner cet électron du noyau, ce qui revient à dire que son énergie potentielle dans le champ électrique du noyau est plus basse.

Le diagramme 3.12 doit donc être considéré comme une description qualitative de la position relative des niveaux d'énergie dans n'importe quel atome.

Mots clés

- Absorption (de la lumière)
- Case quantique
- Configuration électronique
- Couche
- Couche de valence
- Densité de probabilité de présence
- Densité électronique
- Densité radiale
- Doublet
- Dualité onde-particule
- Électron célibataire
- Émission de lumière
- Équation de Schrödinger
- État excité
- État fondamental
- Fonction d'onde
- Fréquence
- Hydrogéoïdes
- Longueur d'onde
- Niveau d'énergie
- Nombres quantiques
- Orbitale atomique
- Photon
- Principe d'exclusion (Pauli)
- Probabilité de présence
- Quantum, quantification
- Raies spectrales
- Règle de Hund
- Sous-couche
- Spectre (continu, discontinu)
- Surface d'isodensité
- Transition électronique

Savoirs et savoir-faire

- 1 Formuler le principe de la théorie des quanta.
- 2 Décrire le modèle de Bohr de l'atome.
- 3 Expliquer le mécanisme de l'absorption et de l'émission du rayonnement par la matière et la structure du spectre de l'hydrogène.
- 4 Exposer les fondements théoriques du modèle quantique.
- 5 Définir les termes : fonction d'onde, orbitale, densité de probabilité de présence, densité radiale.
- 6 Décrire les caractères géométriques (éléments de symétrie) des orbitales s et p, et en donner les représentations schématiques usuelles.
- 7 Montrer les points communs et les différences entre le modèle de Bohr et le modèle quantique.
- 8 Citer les quatre nombres quantiques et indiquer les valeurs qu'ils peuvent prendre.
- 9 Reconstituer le schéma général des niveaux d'organisation du nuage électronique (détail des couches, sous-couches et cases quantiques).
- 10 Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion dans son état fondamental, connaissant son numéro atomique, et la représenter selon les conventions habituelles.



Testez-vous

Réponses p. 78

3.1 Dans le modèle de l'atome de Bohr, le déplacement de l'électron autour du noyau est décrit par :

- ☐ a. une orbite elliptique
- ☐ b. un mouvement sur une sphère
- ☐ c. une orbite circulaire
- ☐ d. un segment de droite centré sur le noyau

3.2 Parmi les propositions suivantes, quels sont les ensembles possibles de valeurs pour les nombres quantiques caractérisant un électron ?

- ☐ a. $n = 2, l = 0, m_l = 0$
- ☐ b. $n = 2, l = 2, m_l = 0$

- ☐ c. $n = 4, l = 1, m_l = -2$
- ☐ d. $n = 2, l = 1, m_l = -1$
- ☐ e. $n = 1, l = 0, m_l = 1$
- ☐ f. $n = 0, l = 0, m_l = 0$

3.3 Considérons un électron pour lequel $n = 4$ et $m_l = 2$; cet électron :

- ☐ a. doit avoir nécessairement $l = 2$
- ☐ b. peut avoir, non nécessairement, un nombre $l = 2$
- ☐ c. doit nécessairement avoir un nombre quantique magnétique de spin égal à $+1/2$
- ☐ d. est nécessairement dans une sous-couche d

3.4 Parmi les configurations électroniques suivantes, une seule correspond à un état fondamental. Laquelle ?

- ☐ a. $1s^2, 2s^1, 2p^1$
- ☐ b. K, L, M, $4s^1, 4p^3$
- ☐ c. K, L, $3s^2, 3p^2, 3d^2$
- ☐ d. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2$
- ☐ e. $1s^2, 2p^6, 3s^3$
- ☐ f. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 2d^2$

3.5 Parmi les configurations électroniques suivantes, quelles sont celles qui représentent un état excité ?

- ☐ a. $1s^2, 2s^1, 2p^1$
- ☐ b. K, L, M, $4s^1, 4p^3$
- ☐ c. K, L, $3s^2, 3p^2, 3d^2$
- ☐ d. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2$
- ☐ e. $1s^2, 2p^6, 3s^3$
- ☐ f. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 2d^2$

3.6 Parmi les configurations électroniques suivantes, quelles sont celles qui sont impossibles ?

- ☐ a. $1s^2, 2s^1, 2p^1$
- ☐ b. K, L, M, $4s^1, 4p^3$
- ☐ c. K, L, $3s^2, 3p^2, 3d^2$
- ☐ d. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2$
- ☐ e. $1s^2, 2p^6, 3s^3$
- ☐ f. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 2d^2$

3.7 L'énergie des niveaux électroniques quantifiés de l'atome d'hydrogène est donnée par la relation $E_n = -13,6/n^2$ (eV). L'énergie de l'état fondamental ($n = 1$) est égale à $-13,6$ eV et celle du 1^{er} état excité ($n = 2$) à $-3,4$ eV.

L'atome étant à l'état fondamental, un photon incident peut provoquer une transition vers un état excité de l'atome et être ainsi absorbé, si et seulement si son énergie est égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un des états excités. Parmi les propositions suivantes quelles sont celles qui sont exactes ?

- ☐ a. Un photon d'énergie 3,4 eV peut être absorbé par l'atome.
- ☐ b. Un photon d'énergie 10 eV peut être absorbé par l'atome.
- ☐ c. Un photon d'énergie 10,2 eV peut être absorbé par l'atome.
- ☐ d. Un photon d'énergie 27,2 eV peut ioniser l'atome.

3.8 Quelles sont les propositions correctes ?

- ☐ a. Une orbitale atomique définit la trajectoire de l'électron dans l'atome.
- ☐ b. Une orbitale est la région de l'espace à l'intérieur de laquelle se déplace l'électron.
- ☐ c. Une orbitale est la fonction des coordonnées de l'électron dont le carré est égal à la densité de probabilité de présence de l'électron en tout point de l'espace.
- ☐ d. La probabilité de présence d'un électron tend rapidement vers zéro lorsqu'on s'éloigne du noyau.

3.9 Les orbitales sont constituées de composantes angulaire et radiale. Quelles sont les propositions exactes sur ces deux composantes ?

- ☐ a. Chaque type d'orbitale correspond à une géométrie dans l'espace.
- ☐ b. Les fonctions radiales sont les mêmes pour les orbitales de tous les atomes.
- ☐ c. Les fonctions radiales ne dépendent que du nombre quantique n .
- ☐ d. Les fonctions angulaires sont les mêmes pour les orbitales de tous les atomes et elles ne dépendent que du nombre quantique l .
- ☐ e. Les fonctions angulaires p sont des fonctions paires de θ .
- ☐ f. Les fonctions angulaires d pointent dans deux directions de l'espace.



Entraînez-vous

Réponses p. 604

3.a Connaissant la vitesse d'un électron à $0,5 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ près, déterminez, selon Heisenberg, l'incertitude sur sa position.

Même question pour un étudiant de 66,2 kg, avec $\delta v = 0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Votre conclusion !

Organisation du nuage électronique. Nombres quantiques

Ces exercices visent à vous familiariser avec la correspondance entre les nombres quantiques et les niveaux d'organisation des électrons (n : couche, l : sous-couche, m_l : orbitale), ainsi qu'avec les règles qui n'autorisent que certaines valeurs pour les nombres l et m_l (n et s étant des paramètres indépendants). Au besoin, faites une relecture du chapitre sur ces points [3.5].

3.b Vérifiez que vous êtes capable de reconstruire de tête (ce qui ne veut pas dire par cœur) le tableau 3.4.

Il ne concerne que les trois premières couches (K, L, M) ; continuez-le en détaillant de la même manière les niveaux d'organisation de la couche N ($n = 4$) et le nombre maximal d'électrons pour chacune de ses sous-couches.

Établissement d'une configuration électronique. Couche de valence

La marche à suivre a été donnée dans le chapitre 3.10. En résumé, il s'agit de :

- déterminer le nombre d'électrons à loger : Z pour un atome, $Z +$ valeur de la charge pour un anion (ion négatif), $Z -$ valeur de la charge pour un cation (ion positif) ;
- remplir progressivement d'électrons les sous-couches, dans la limite de leur contenance et dans l'ordre indiqué par la règle de Klechkowski. À mesure que vous remplissez les sous-couches, écrivez la formule : $1s^2, 2s^2 \dots$, et vérifiez à la fin que la somme des exposants est bien égale au nombre d'électrons dont vous disposiez au départ.

Si vous devez expliciter la répartition des électrons à l'intérieur des sous-couches, entre les orbitales, utilisez la symbolique des cases quantiques : petits carrés et blocs de carrés. En y plaçant les électrons, veillez à respecter la règle de Hund. S'il s'agit de la couche externe, le plus souvent elle restera incomplète après épuisement de votre provision d'électrons.

3.c Établissez la configuration électronique, dans l'état fondamental, des atomes ou ions suivants (entre parenthèses : valeur du numéro atomique Z).

Fluor F (9)	Cadmium Cd (48)	Étain Sn (50)	Ion strontium Sr^{2+} (38)
Cobalt Co (27)	Potassium K (19)	Ion brome Br^- (35)	Ion césium Cs^+ (55)
Scandium Sc (21)	Iode I (53)	Ion soufre S^{2-} (16)	Ion aluminium Al^{3+} (13)

3.d Décrivez la couche de valence (nombre de doublets, d'électrons célibataires et d'orbitales vides) des éléments suivants :

1) Soufre S ($Z = 16$)	3) Magnésium Mg ($Z = 12$)	5) Bore B ($Z = 5$)
2) Arsenic As ($Z = 33$)	4) Rubidium Rb ($Z = 37$)	6) Xénon Xe ($Z = 54$)

États excités. Configurations impossibles

Pour reconnaître si une configuration électronique est possible ou non et si elle correspond à l'état fondamental ou à un état excité, vérifiez si toutes les règles qui gouvernent le placement des électrons dans le nuage électronique sont satisfaites :

- Une configuration correspond à l'état fondamental si chaque niveau (sous-couche) est effectivement rempli avant que le suivant, selon la règle de Klechkowski, ne commence à recevoir des électrons. En outre, dans un niveau incomplet, le maximum d'orbitales doit être occupé, même par un seul électron (règle de Hund). Si l'une au moins de ces conditions n'est pas satisfaite, il s'agit d'un état excité.
- Une configuration est impossible si elle comporte une (ou plusieurs) sous-couche(s) où le nombre d'électrons serait supérieur au maximum possible ($s : 2, p : 6, d : 10, f : 14$). Elle l'est évidemment aussi si elle comporte une sous-couche qui ne peut pas exister en raison des règles de dépendance des nombres quantiques (par exemple une sous-couche $2f$).

3.e Parmi les configurations électroniques suivantes, une seule correspond à un état fondamental. Laquelle ? Les autres représentent-elles un état excité, ou sont-elles impossibles ?

1) $1s^2, 2s^1, 2p^1$	3) K, L, $3s^2, 3p^2, 3d^2$	5) $1s^2, 2p^6, 3s^3$
2) K, L, M, $4s^1, 4p^3$	4) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2$	6) $1s^2, 2p^6, 2d^2$

Spectroscopie

Sur ce sujet, les seuls exercices qui puissent être envisagés ici portent sur l'application des deux formules incluses dans les paragraphes 3.2 et 3.4.

Faites attention de ne pas commettre d'erreurs avec les unités, qu'il s'agisse des longueurs d'onde (en m ou en nm) ou des énergies (en joules ou en électronvolts). Dans les applications numériques, utilisez toujours les deux unités de référence du Système International : le mètre et le joule. Vous pourrez ensuite, si nécessaire, convertir l'expression du résultat en une autre unité.

3.f Calculez la longueur d'onde de la première et de la dernière raie des séries de Lyman, Balmer et Paschen (voir en 3.2 la définition de ces séries). Dans quel domaine spectral (ultraviolet, visible, infrarouge...) ces séries se situent-elles ?

Atome d'hydrogène

3.g L'énergie des niveaux électroniques quantifiés de l'atome d'hydrogène est donnée par la relation $E_n = -13,6/n^2$ (eV).

En déduire l'expression de la différence d'énergie $\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1}$ existant entre deux niveaux n_1 et $n_2 > n_1$, ainsi que celle de la fréquence de la radiation émise ou absorbée lors du changement de niveau d'énergie.

Comparez à l'expression de cette fréquence, établie expérimentalement, donnée au paragraphe 3.2.

En déduire la valeur théorique de la constante de Rydberg R et la comparer à la valeur mesurée égale à $1,097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

Orbitales – Densité radiale

3.h À partir de l'expression normalisée de l'orbitale $1s$ des hydrogénoïdes, étudiez la variation de la densité radiale, (fig. 3.7) et déterminez le maximum en fonction de Z .

La plupart des figures de ce chapitre ont été construites à partir des données contenues dans l'ouvrage de R. Lissillour, A. Botrel, F. Corre et F. Texier-Boulet : *ABC de la chimie théorique* (Société française de chimie, éd. 1985, collection « Dossiers pour l'enseignement de la chimie »).

Réponses aux QCM

Énoncés p. 74

- 3.1 c-** L'électron décrit des orbites circulaires dont le rayon est proportionnel à n^2 , où n est le nombre quantique principal. *Se référer à la section 3.4 Modèle de l'atome de Bohr.*
- 3.2 a et d-** *Se référer à la section 3.7 Les quatre nombres quantiques.*
- 3.3 b-** La réponse a est inexacte car l peut être égal à 3. La réponse c est inexacte car $-1/2$ est possible. La réponse f est inexacte car cette orbitale peut être une $4f$. *Se référer à la section 3.9 Niveaux d'énergie.*
- 3.4 d-** Cela correspond à l'état fondamental de l'atome de zinc. *Se référer à la section 3.10 Configuration électronique.*
- 3.5 a, b et c-** *Se référer à la section 3.10 Configuration électronique.*
- 3.6 e et f-** $3s$ ne peut contenir plus de 2 électrons ; il n'existe pas de sous-couche $2d$. *Se référer à la section 3.10 Configuration électronique.*
- 3.7 c-et d-** La réponse c correspond à la transition de $n = 1$ à $n = 2$. La réponse d est exacte car tout photon d'énergie supérieure à 13,6 eV peut ioniser l'atome d'hydrogène. Les réponses a et b sont impossibles car les énergies ne sont pas suffisantes. *Se référer à la section 3.2 Atome d'hydrogène.*
- 3.8 c et d-** *Se référer à la section 3.6 Équation de Schrödinger.*
- 3.9 a, d et f-** *Se référer à la section 3.6 Équation de Schrödinger.*

Classification périodique des éléments

Introduction

En étroite relation avec le précédent, dont il constitue une suite et une application directes, ce chapitre est le premier où vous pourrez avoir l'impression de commencer à faire de la chimie.

Il s'agit en effet de la première prise en compte des propriétés chimiques, telles que l'expérience permet de les observer, en vue de les relier à la structure des atomes.

La classification périodique des éléments a apporté à la chimie la première base d'une construction rationnelle et elle est pour le chimiste une véritable charte et une référence permanente. Elle est née d'observations expérimentales, bien avant que la structure des atomes ne soit connue, à partir du constat qu'il existe des analogies entre les caractères chimiques de certains corps simples. Dans une liste ordonnée des éléments, ces analogies ne concernent pas des groupes de voisins, mais des éléments situés à des distances déterminées les uns des autres le long de cette liste. Ces analogies apparaissent périodiquement dans cette liste des éléments, d'où le nom de classification périodique donné à un système de classification qui est fondé sur l'existence de ces analogies.

Cette périodicité des propriétés concerne non seulement les comportements chimiques, ce qui permet de définir des familles chimiques, mais aussi – comme nous le verrons – bien d'autres caractéristiques des atomes, comme leur rayon, ou encore leur énergie d'ionisation et leur affinité électronique qui déterminent leur aptitude à se transformer en ions, positifs ou négatifs.

Il est apparu ultérieurement qu'il existe un remarquable parallélisme entre cette classification à base expérimentale chimique et la configuration électronique des éléments, dont le modèle théorique décrit au chapitre précédent a pourtant une tout autre origine. Nous nous attarderons sur ce point, car ce parallélisme est exemplaire des relations qui peuvent s'établir entre l'expérience et la théorie : il fournit une base d'interprétation rationnelle et de compréhension pour les faits observés, mais il démontre aussi la validité du modèle théorique et, au-delà des faits déjà connus, fonde ainsi la possibilité de généraliser et de prévoir ceux qui ne le sont pas encore.

Préalables

- Masse atomique [1.3].
- Numéro atomique [1.2.3] ; élément [1.2.5].
- Nomenclature des niveaux d'énergie électronique dans l'atome [3.9].
- Capacité d'accueil et énergie relative des niveaux [3.9.2].
- Configuration électronique. Couche de valence [3.10].

1 Origines de la classification périodique des éléments

1.1 Nombre d'éléments connus

Un élément chimique est caractérisé par la valeur du numéro atomique Z commun à l'ensemble des isotopes qui le constituent [1.2.6]. Actuellement, on connaît tous les éléments correspondant à la suite complète des valeurs de Z , de 1 à 103 (voir Annexe 2). Quatre-vingt-dix de ces éléments (de $Z = 1$ à $Z = 92$, sauf $Z = 43$ et $Z = 61$) existent dans la nature ; les autres ont été obtenus artificiellement par des réactions nucléaires.

La découverte des éléments a été progressive. Boyle (chimiste irlandais, 1627-1691) en cite douze et Lavoisier (chimiste français, 1734-1794), dans son *Traité élémentaire de chimie*, en mentionne trente et un. Aux environs de 1850, on n'en connaissait encore qu'une soixantaine. Mais la liste actuelle, qui ne peut s'allonger que par la fin, ne pourra plus augmenter beaucoup. Les atomes lourds sont en effet de plus en plus instables lorsque Z croît et subissent très rapidement une désintégration. Les derniers éléments découverts n'ont qu'une durée de vie très courte et c'est, du reste, en raison de cette instabilité qu'ils n'existent pas dans la nature (voir encadré [1.2.6]).

1.2 Recherche d'une classification des éléments

On s'est aperçu depuis longtemps que les éléments ne sont pas tous entièrement différents les uns des autres et qu'il existe des analogies entre les propriétés de certains d'entre eux.

On a d'abord repéré, vers 1830-1850, des familles d'éléments présentant des propriétés analogues, par exemple le chlore, le brome et l'iode (famille des halogènes), ou encore le lithium, le sodium et le potassium (famille des métaux alcalins).

Vers 1860, le nombre d'éléments connus étant devenu plus important, on s'est aperçu qu'en les rangeant dans l'ordre croissant de leurs masses atomiques, il apparaissait une périodicité dans leurs propriétés ; à des intervalles déterminés, au long de cette liste, revenaient périodiquement des propriétés analogues.

Les propriétés dont il est question peuvent être celles de l'atome isolé, comme le rayon atomique, l'énergie d'ionisation ou le nombre des liaisons qu'il peut former avec d'autres atomes, ou encore celles du corps simple correspondant (le dioxygène O_2 pour l'élément oxygène O , le fer métallique pour l'élément fer Fe , etc.), comme les températures de changement d'état (fusion, ébullition), ou la capacité de réagir avec telle autre espèce chimique¹.

À titre d'exemple d'une propriété des atomes variant périodiquement, la figure 4.1 montre la variation du volume molaire des corps simples en fonction du numéro atomique Z de l'élément correspondant. Cette variation illustre en effet de façon frappante l'existence d'une périodicité pour certaines propriétés.

1. Le mot élément correspond à une notion abstraite (l'ensemble des atomes ayant le même numéro atomique) ; l'élément ne se rencontre donc pas physiquement, ne peut pas être isolé et étudié chimiquement. L'expression « propriétés des éléments », souvent employée, est en fait incorrecte, car elle ne correspond pas à une réalité observable. Mais elle remplace commodément une expression plus correcte telle que « propriétés des atomes et du corps simple correspondant à un élément ».

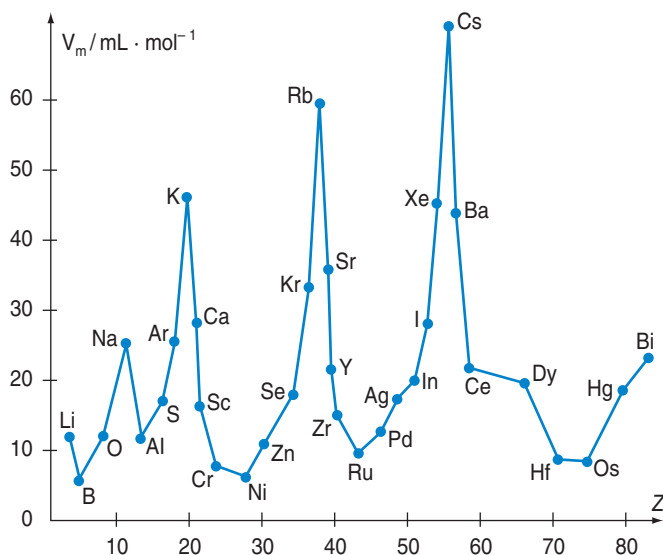


Figure 4.1 – Variation du volume molaire des corps simples en fonction du numéro atomique Z .

Le volume molaire est le volume occupé par une mole du corps simple correspondant à l'élément, à l'état solide. Les corps simples liquides (comme Br_2) ou gazeux (comme O_2) à la température ordinaire peuvent toujours exister à l'état solide, à une température suffisamment basse.

1.3 Vers la classification actuelle

Ayant constaté l'existence de cette périodicité dans les propriétés des corps simples, les chimistes ont cherché une manière de représenter les éléments qui traduise les analogies connues et éventuellement permette d'en prévoir d'autres. Diverses propositions ont été faites dès le milieu du XIX^e siècle, consistant par exemple à écrire les symboles des éléments sur une hélice ou sur une spirale, mais elles sont tombées dans l'oubli et n'ont plus qu'un intérêt historique.

La classification périodique des éléments actuellement utilisée dérive directement de celle qu'a proposée Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (chimiste russe, 1834-1907) en 1869. Les soixante-six éléments connus à son époque y étaient rangés, dans l'ordre des masses atomiques croissantes, au sein d'un tableau formé de lignes et de colonnes, de telle sorte que les éléments présentant des analogies se trouvent dans une même colonne.

De nombreux autres chimistes (Döbereiner, Béguyer de Chancourtois, Newlands, Meyer...) avaient eu avant Mendeleïev cette idée que les éléments ne sont pas tous différents et constituent des familles, mais c'est lui qui l'a, en définitive, le mieux et le plus efficacement mise en forme et son nom est passé à la postérité, même s'il a incontestablement pu bénéficier de ces premières approches. On peut encore voir une représentation du Tableau de Mendeleïev peinte sur la façade de l'institut de Saint-Petersbourg où il travaillait.

Le succès de cette tentative a tenu au fait que Mendeleïev n'a pas simplement classé les éléments alors connus. Pour mieux respecter les analogies, il a laissé des places vides, en affirmant qu'on découvrirait un jour les éléments manquants dans son tableau. Il a même annoncé à l'avance les propriétés physiques ou chimiques qu'auraient ces éléments encore inconnus, et ses prévisions se sont vérifiées avec une grande précision (cas du germanium, par exemple).

La colonne des « gaz rares » (fig. 4.2) a été ajoutée par Ramsay (chimiste anglais, 1852-1916), en 1894.

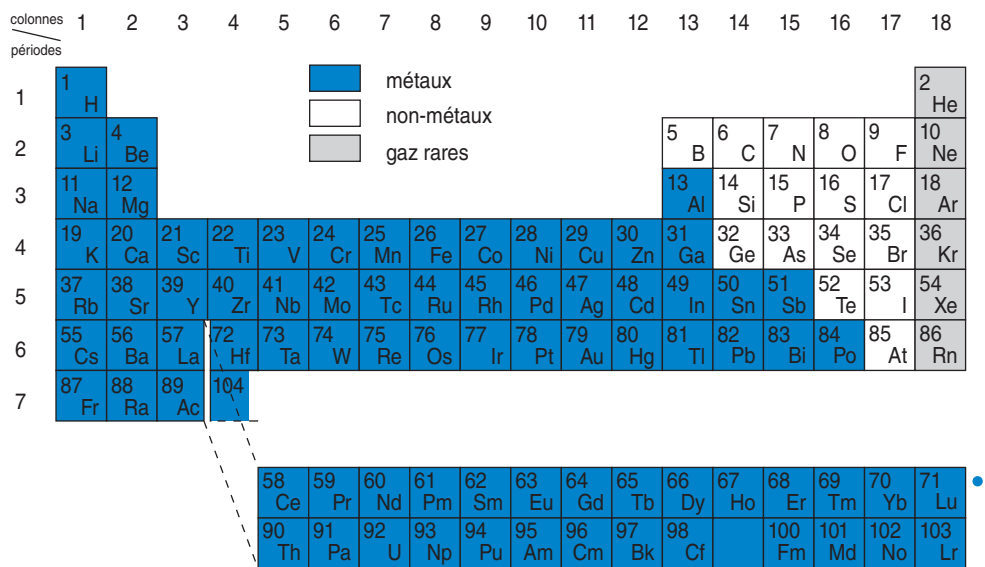


Figure 4.2 – Tableau de la classification périodique des éléments et familles chimiques. Les nombres inscrits dans chaque case sont les numéros atomiques Z des éléments.

Les colonnes peuvent être désignées soit par leur numéro, de 1 à 18, soit par des symboles de la forme IA, IIA, IIB, etc. (voir le tableau à la fin de ce livre) ; ces symboles proviennent d’une ancienne organisation de la classification périodique, en huit colonnes doubles, et sont parfois encore utilisés. Les lignes horizontales sont appelées périodes ; elles sont numérotées de 1 à 7.

2 Classification périodique moderne

La **classification de Mendeleïev** rangeait les éléments dans l’ordre croissant de leurs masses atomiques. Or on sait maintenant qu’un élément est défini par son numéro atomique Z et non par sa masse atomique, qui peut varier par suite de l’existence d’isotopes [1.2.6]. La classification moderne est donc fondée sur l’ordre croissant de Z .

Elle diffère en fait peu de la classification selon l’ordre croissant des masses atomiques. Seuls quelques couples d’éléments s’y trouvent permutés par rapport à celle-ci (I et Te, K et Ar, Co et Ni). Mendeleïev avait dû, d’ailleurs, faire certaines de ces inversions dans sa liste, pour respecter le critère de l’analogie des propriétés dans une même colonne.

La seule autre différence entre la classification de Mendeleïev et la classification actuelle est que celle-ci est plus complète et qu’en particulier elle ne comporte plus de places vides. Tous les éléments manquants en 1869 ont été depuis découverts, la dernière case vide ayant été affectée au prométhium ($Z = 61$) en 1945.

La figure 4.2 représente l'allure générale de la classification périodique actuellement utilisée par les chimistes. Elle ne comporte que le symbole et le numéro atomique des éléments, mais on trouvera une représentation plus complète à la fin de ce livre.

Elle devrait normalement comporter trente-deux colonnes, les deux séries d'éléments 58 à 71 et 90 à 103 venant se placer entre les colonnes 3 et 4, à la place que leur assignerait normalement la suite naturelle des valeurs de Z . Mais pour diminuer l'encombrement du tableau, on a l'habitude de représenter ces deux séries à part, en dessous du tableau principal.

QUESTION 4.A

Prenez le temps d'étudier et de fixer dans votre esprit la disposition générale du tableau de la classification périodique (on dit aussi tableau périodique). Parcourez du regard la suite des valeurs de Z , en particulier lors des passages de 57 à 58 et de 103 à 104. Exercez-vous à reconstituer de mémoire la grille vide. Il n'est nullement nécessaire de savoir par cœur le nom des éléments placés dans chaque case, mais il est cependant utile de connaître ceux des deux premières lignes ($Z = 1$ à 10) et éventuellement de la troisième ($Z = 11$ à 18).

QUESTION 4.B

Où se trouvent placés les divers isotopes d'un élément dans la classification périodique ?

2.1 Familles chimiques

Le principe d'organisation du tableau périodique est de placer dans une même colonne, les uns au-dessous des autres, des éléments présentant, sous la forme de leur atome ou sous celle du corps simple correspondant, des analogies de propriétés. Les éléments d'une même colonne constituent ainsi un groupe et certains ont reçu un nom particulier : métaux **alcalins** (colonne 1), métaux **alcalino-terreux** (colonne 2), **halogènes** (colonne 17), **gaz rares**, ou nobles (colonne 18). Les **éléments de transition** sont ceux de l'ensemble des colonnes 3 à 11.

En procédant ainsi on voit apparaître en outre une évolution générale progressive des propriétés dans le sens horizontal, le long des périodes. Cette évolution se reproduit à peu près identiquement pour toutes les périodes.

2.2 Métaux et non-métaux

Sur la gauche et au centre du tableau, on trouve les métaux, de loin les plus nombreux. Ils sont tous solides à la température ambiante, sauf le mercure (mais le gallium et le césium ont des points de fusion très bas, respectivement 29 °C et 28 °C). Ils présentent un certain nombre de caractères communs, soit physiques (par exemple, ils conduisent le courant électrique), soit chimiques (ils ont tendance à donner des ions positifs, avec les conséquences que cela comporte). L'hydrogène ($Z = 1$) constitue un cas particulier.

Sur la droite (sauf colonne 18), on trouve les non-métaux. Certains sont solides (soufre, phosphore, iode), d'autres gazeux (diazote, dichlore), un seul est liquide (dibrome). Comme leur nom l'indique, les non-métaux présentent des caractères opposés à ceux des métaux (ils sont isolants et ont tendance à donner des ions négatifs).

La limite entre les deux familles n'est pas vraiment nette. Le caractère métallique diminue quand on progresse de gauche à droite, les métaux alcalins étant ceux qui présentent le plus fortement les caractères chimiques des métaux. Au contraire, le caractère non métallique augmente ; le fluor F et le chlore Cl, et les corps simples correspondants F_2 et Cl_2 , sont des non-métaux.

On situe la séparation entre les deux familles comme l'indique la figure 4.2, mais on appelle parfois semi-métaux les métaux qui se situent à proximité de cette frontière.

La **règle de Sanderson** donne un moyen mnémotechnique pour déterminer si un élément appartient à la famille des métaux : un élément est considéré comme un métal si le nombre de ses électrons sur la couche de nombre n le plus grand est inférieur ou égal au numéro de la période dans laquelle il se trouve.

Exemples L'antimoine Sb ($Z = 51$), élément de la cinquième période, possède cinq électrons dans la couche O ($n = 5$) ; il est donc considéré comme un métal. Le tellure ($Z = 52$), également un élément de la cinquième période mais possédant six électrons dans la même couche, n'en est pas un.

Il y a deux exceptions à cette règle : H ($Z = 1$) et Ge ($Z = 32$) ne sont pas des métaux. Les éléments de la série $Z = 58$ à 71 (**Lanthanides** ou terres rares) et ceux de la série $Z = 90$ à 103 (**Actinides**) sont aussi classés comme métaux.

2.3 Gaz rares

La colonne 18 regroupe des éléments constituant des gaz monoatomiques (atomes non associés en molécules), inertes chimiquement ou présentant une réactivité très limitée. On les appelle gaz rares car ils sont (sauf Rn) présents en très faible quantité dans l'atmosphère, ou gaz inertes (expression non strictement correcte pour certains d'entre eux), ou encore gaz nobles.

Le point sur ... La liste des éléments est-elle close ?

La liste des éléments présents dans la nature, sur Terre comme dans tout l'univers, se termine avec l'uranium, élément 92. Au cours des cinquante dernières années, beaucoup d'efforts, mobilisant des moyens considérables, ont été faits pour savoir s'il peut en exister d'autres, faits de la main de l'homme, et s'il y a une limite au nombre des éléments possibles. On s'est efforcé d'obtenir par synthèse des noyaux plus lourds que celui de l'uranium, en ajoutant des nucléons aux noyaux d'éléments naturels, d'uranium en particulier, et il en est né une vive compétition, parfois aussi des controverses, entre des équipes travaillant à Darmstadt (Allemagne), Berkeley (États-Unis), Stockholm (Suède), Orsay (France) et Dubna (Russie). En bombardant des noyaux d'uranium-238 avec des neutrons, on peut induire un processus de transmutation par radioactivité β [2.1.1] qui conduit à l'élément 93 (neptunium). Renouvelant l'opération avec le neptunium, on a pu obtenir successivement, de la même façon, les éléments 94 (plutonium), 95 (américium) et 96 (curium). Pour aller au-delà, il a fallu changer de projectiles et lancer sur des noyaux des particules α (c'est-à-dire des noyaux d'hélium, formés de deux protons et deux neutrons) lancées à très grandes vitesses après avoir été accélérées dans un cyclotron. Cette technique a permis d'obtenir les éléments 97 (berkélium) et 98 (californium).

- Les éléments 99 (einsteinium) et 100 (fermium) ont été offerts aux chercheurs lancés dans cette course à l'élément le plus lourd possible par l'explosion nucléaire de Bikini en 1952 ; on les a en effet identifiés dans les retombées qui en ont résulté.
- On ne peut qu'être frappé par la disproportion entre l'importance des moyens mis en œuvre et la petitesse, au sens propre, de l'objectif : obtenir quelques atomes d'un élément nouveau, qui ne vivront qu'une fraction de seconde... mais qui surtout serviront à étendre nos connaissances sur la matière. Et cela n'a pas de prix !
- D'autres techniques, utilisant le bombardement d'atomes naturels plus légers par des ions (carbone, oxygène, néon...), ont ensuite permis d'obtenir les éléments 101 (mendelevium), 102 (nobélium) et 103 (lawrencium), dernier élément chimiquement caractérisé. En effet, il est apparu que la durée de vie [20.5.1] de ces éléments transuraniens (au-delà de l'uranium) diminue très vite lorsque Z augmente. Si celle du neptunium (93) est encore de 2 millions d'années, celle du fermium (100) n'est plus que de 100 jours, celle du lawrencium (103) de 3 heures et demie, celle de l'élément 104 n'excédant pas 3 secondes !
- Par divers moyens, les éléments suivants ont cependant été obtenus, mais dans des conditions ne permettant pas leur identification chimique : sept noyaux observables pendant trente secondes pour l'élément 107, quatre noyaux qui n'ont vécu que quelques dixièmes de millisecondes pour l'élément 110... L'élément 112 a été annoncé en 1996.
- On ignore s'il existe une limite absolue aux valeurs possibles de Z , que certains situent cependant à la valeur 118. Mais d'ores et déjà il paraît difficile d'obtenir d'autres noyaux, du moins dans des conditions permettant une identification certaine. Les derniers éléments annoncés ont été le 114 (Fl-flérovium) et le 116 (Lv-Livermorium).

3 Classification périodique et configuration électronique

Il est remarquable que la classification périodique des éléments, originellement fondée sur des observations expérimentales d'ordre chimique, et les configurations électroniques de ces mêmes éléments, fondées sur un modèle théorique élaboré pour interpréter d'autres observations (spectroscopie), cadrent parfaitement.

Il existe en effet une correspondance directe et systématique entre la disposition du tableau périodique et l'ordre de remplissage des niveaux électroniques. La case occupée par un élément est caractéristique de la nature s , p , d ou f du niveau auquel se trouvent ses électrons de plus haute énergie (c'est-à-dire les derniers arrivés dans une construction progressive des configurations électroniques, en augmentant chaque fois d'une unité la valeur de Z).

3.1 Blocs s , p , d et f

La figure 4.3 montre cette correspondance entre l'organisation interne du tableau périodique et celle des niveaux d'énergie électroniques dans l'atome.

En parcourant le tableau ligne après ligne, dans l'ordre croissant des numéros atomiques, on constate qu'il traduit tout à la fois la règle de Klechkowski [3.7.2] qui fixe l'ordre de remplissage des niveaux, et le principe d'exclusion de Pauli [3.5.2], qui fixe une limite au nombre d'électrons

pouvant occuper une sous-couche (deux pour un niveau s, six pour un niveau p, dix pour un niveau d et quatorze pour un niveau f). La règle de base de sa construction est le retour à la première colonne chaque fois que débute le remplissage d’une nouvelle couche.

Il y a cependant deux entorses à ce parallélisme : les niveaux 5d et 6d, qui devraient se remplir après les niveaux 4f et 5f respectivement, reçoivent un premier électron, par anticipation (éléments $Z = 57$ et $Z = 89$).

On peut ainsi délimiter quatre blocs d’éléments, en fonction de la nature s, p, d ou f du niveau en cours de remplissage. Selon le bloc dans lequel se trouve un élément il sera appelé élément s, élément p, élément d ou élément f.

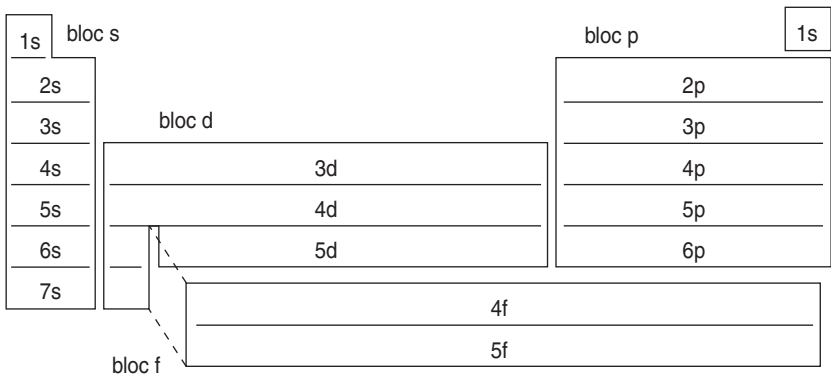


Figure 4.3 – Blocs s, p, d et f dans le tableau de la classification périodique.

Au long de chaque période (mise à part la première), les niveaux (sous-couches) où se placent les nouveaux électrons sont toujours du même type, s, p, d ou f, dans une colonne donnée. D’autre part, le nombre d’électrons que peut recevoir un niveau détermine la largeur de chaque région, ou bloc. Cette régularité fournit un moyen commode pour retrouver la configuration électronique d’un élément : il suffit en effet de parcourir d’un coup d’œil (ou, avec un peu plus d’entraînement, par la pensée) les zones à traverser pour parvenir à l’élément considéré, en partant de H et en suivant l’ordre croissant des numéros atomiques.

QUESTION 4.C

Récapitulons :

- Le début d’une période de numéro n coïncide avec celui du remplissage de la couche dont le nombre quantique principal vaut...
- Le remplissage des sous-couches s s’effectue dans les colonnes...
- Le remplissage des sous-couches p s’effectue dans les colonnes...
- Le remplissage des sous-couches d s’effectue dans les colonnes...
- Le remplissage des sous-couches f s’effectue dans les cases... à... et... à...
- Les niveaux s et p d’une couche de nombre quantique principal n se remplissent au cours de la période numéro...
- Le niveau d d’une couche de nombre quantique principal n se remplit au cours de la période de numéro...
- Le niveau f d’une couche de nombre quantique principal n se remplit au cours de la période de numéro...

3.2 Informations fournies par le tableau périodique

La place occupée par un élément dans le tableau périodique permet de retrouver aisément sa **configuration électronique**.

Exemple L'antimoine Sb ($Z = 51$) est le troisième des éléments p de la cinquième période ; il possède donc trois électrons au niveau 5p. D'autre part, tous les niveaux rencontrés avant d'arriver à 5p, dans une lecture ligne à ligne du tableau, sont remplis. La configuration de Sb est donc (en regroupant les sous-couches d'une même couche [3.5.1]) : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^3$, ou K, L, M, $4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^3$.

Pour parvenir à ce résultat, l'utilisation du tableau périodique ou celle de la règle de Klechkowski [3.10.2] sont deux méthodes totalement équivalentes. Mais l'une et l'autre ont les mêmes limites : un certain nombre d'éléments des blocs d et f ont des configurations légèrement différentes de celles qui peuvent être ainsi prévues. Par exemple, le chrome Cr ($Z = 24$) et le cuivre Cu ($Z = 29$) ont un seul électron 4s au lieu de deux et un électron 3d de plus que prévu. Autre exemple, le praséodyme ($Z = 59$) a trois électrons 4f au lieu de deux et ne possède plus l'électron 5d des éléments 57 et 58. Ces exceptions n'entachent cependant pas véritablement la validité générale du modèle utilisé. Le tableau des configurations électroniques donné dans l'Annexe 3 comporte les configurations exactes de tous les éléments ; c'est donc lui qui doit faire foi en cas de divergence avec les prévisions théoriques.

L'intérêt principal du tableau périodique est de donner très facilement la configuration de la couche de valence, c'est-à-dire la couche de nombre quantique principal n le plus élevé, dans l'état fondamental.

Dans sa définition stricte, et pour l'état fondamental [3.10.2] de l'atome, la couche de valence ne contient que des électrons s ou p, puisque ses électrons d ou f arrivent seulement lorsqu'elle n'est plus couche externe, une ou deux périodes plus tard. Le nombre d'électrons de valence est donc toujours compris entre un et huit et les éléments situés dans une même colonne en possèdent le même nombre, répartis de la même façon entre les cases quantiques s et p. Lorsque toutes les cases ne sont pas occupées par deux électrons, la règle de Hund [3.10.4] doit, bien entendu, être appliquée.

Exemple Les éléments de la colonne 16 ont tous six électrons externes (deux électrons s et quatre électrons p), dont deux électrons p célibataires.

Tableau 4.1 Configuration électronique externe (couche de valence) des éléments dans chaque colonne de la classification périodique.

	s	p		s	p
colonne 1	↑		colonne 14	↑↓	↑ ↑
colonne 2	↑↓		colonne 15	↑↓	↑ ↑ ↑
colonne 3 à 12 (sauf exceptions)	↑↓		colonne 16	↑↓	↑↓ ↑ ↑
colonne 13	↑↓	↑	colonne 17	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑
			colonne 18	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓

Une configuration électronique externe comportant huit électrons appariés en quatre doublets, comme dans la colonne 18, constitue un octet.

La définition de la couche de valence et des électrons de valence appelle deux remarques déjà faites [3.10.6] qu'il faut rappeler ici :

- d'une part, on est parfois conduit à considérer des états de valence dans lesquels, à la différence de l'état fondamental, les électrons de valence sont distribués entre les trois sous-couches s, p de nombre n le plus élevé [3.9.1] ;
- d'autre part, on englobe parfois dans la définition des électrons de valence ceux de la sous-couche d la plus élevée des éléments de transition (colonnes 3 à 11), car ils peuvent participer aux réactions comme ceux des niveaux s et p les plus élevés.

QUESTION 4.D

Deux éléments dont les électrons externes appartiennent à la même couche se trouvent dans une même... (colonne, période), et ils ont des propriétés... (analogues, différentes).
Deux éléments qui ont le même nombre d'électrons externes se trouvent dans une même... (colonne, période), et ils ont des propriétés... (analogues, différentes).

Outre les informations concernant la configuration électronique, qui peuvent être obtenues très commodément dans le tableau périodique comme nous venons de le voir, la place qu'y occupent les éléments est significative, en termes d'analogies ou au contraire de différences, de certains caractères physiques des éléments ou des corps simples correspondants. Deux de ces caractères ont un intérêt particulier en chimie : les énergies d'ionisation et les rayons des atomes et des ions. La suite de ce chapitre est consacrée à ces deux points.

4

Classification périodique et formation des ions

La nature des ions, anions ou cations, qui peuvent se former à partir d'un atome, et la facilité plus ou moins grande avec laquelle ils se forment, varient de manière périodique avec le numéro atomique et, par conséquent, dépendent de la position de l'élément dans le tableau périodique.

4.1 Énergie d'ionisation

Un ion résulte de la perte ou du gain d'un ou plusieurs électrons par un atome. Dans le premier cas, il acquiert une charge positive et devient un cation. Dans le second cas, il acquiert une charge négative et devient un anion. Mais, habituellement, le terme ionisation est réservé au seul cas où une perte d'électron(s) transforme un atome en un ion positif.

Si un atome perd un seul électron, il devient un ion positif portant une charge + 1 (en prenant pour unité la valeur absolue de la charge de l'électron) :



Pour enlever cet électron, une certaine énergie doit lui être fournie. Il faut en effet l'arracher à la force d'attraction qu'exerce sur lui le noyau. Cette quantité d'énergie est l'énergie de première ionisation E_i de l'atome.

L'ionisation peut être provoquée par l'action du rayonnement (effet photoélectrique) ou, à température élevée, par des chocs entre les atomes qui apportent l'énergie nécessaire. Elle peut aussi se produire au cours des réactions chimiques, l'électron étant alors récupéré par un autre partenaire (réactions d'oxydoréduction).

QUESTION 4.E

L'énergie des électrons dans l'atome ne peut prendre que certaines valeurs ; elle est... Chaque niveau principal d'énergie correspond à une valeur particulière du nombre... n . Plus n est... (grand, petit), plus l'électron est... (proche, éloigné) du noyau. Pour $n = \infty$, l'électron a... l'atome, qui est devenu un... (reportez-vous éventuellement au chapitre 3).

L'éventualité de l'ionisation par départ d'un électron a déjà été envisagée, à propos des niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome d'hydrogène. L'arrachement d'un électron à un atome nécessite une énergie au moins égale à la différence ΔE entre le niveau auquel il se trouve et le niveau $n = \infty$ ¹.

Plus haut est le niveau d'énergie d'un électron, plus petit est l'écart énergétique entre ce niveau et le niveau $n = \infty$. Par suite, l'électron le plus facile à arracher est celui (ou l'un de ceux) du plus haut niveau occupé de la couche externe. C'est normalement lui qui part lors de la première ionisation. Il faut fournir des énergies plus importantes pour provoquer ensuite le départ des autres électrons. On constate que les gaz rares possèdent l'énergie de première ionisation la plus élevée, en accord avec une configuration électronique dans laquelle toutes les couches sont pleines.

L'énergie nécessaire à la première ionisation varie beaucoup selon les atomes. Les figures 4.4(a) et 4.4(b) montrent sous deux formes différentes que ces variations obéissent à une loi de périodicité très nette en fonction du numéro atomique. Dans l'ensemble, l'énergie d'ionisation augmente au cours d'une période (à quelques anomalies près ; voir la légende des figures), puis diminue brusquement lors du passage à la période suivante.

Il est compréhensible que l'énergie d'ionisation augmente du début à la fin d'une période, puisque la charge du noyau augmente régulièrement. La diminution de l'énergie d'ionisation lors du passage d'une période à la suivante s'explique par le fait que l'électron arraché appartient à la couche suivante, et qu'il se déplace donc à une plus grande distance du noyau. En fait, dans un atome, l'attraction exercée par le noyau n'est pas la seule force qui s'exerce sur un électron. Il est également soumis à des interactions avec les autres électrons, qui au contraire le repoussent, puisqu'ils sont de même signe que lui. Cette situation a déjà été évoquée à propos des niveaux d'énergie dans les atomes autres que l'hydrogène.

1. L'énergie ΔE nécessaire à l'ionisation a donc une valeur bien déterminée mais, contrairement au cas des transitions spectrales [3.4], tout photon d'énergie égale ou supérieure à ΔE (donc de fréquence ν égale ou supérieure à la valeur seuil $\Delta E/h$) peut provoquer l'ionisation. Le surplus éventuel d'énergie se retrouve sous la forme d'énergie cinétique (non quantifiée) de l'électron arraché, qui quitte l'atome avec une certaine vitesse.

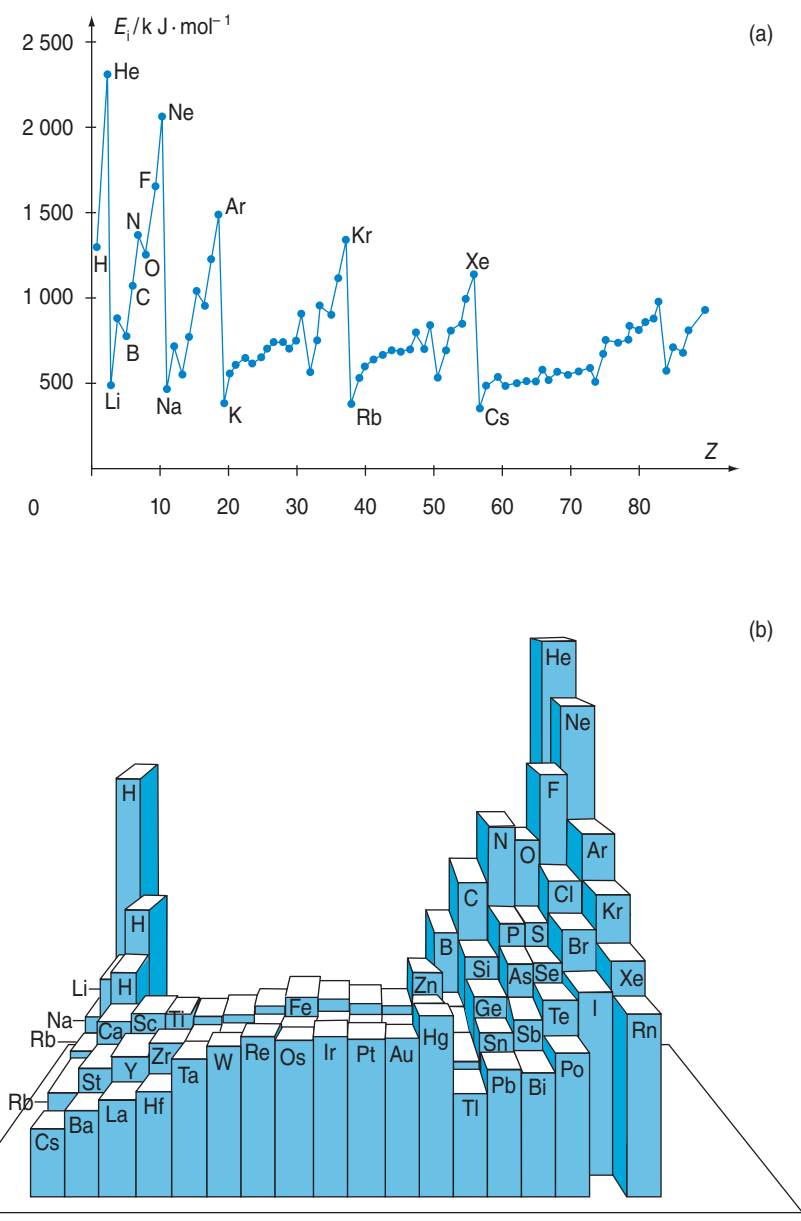


Figure 4.4 – Variations de l'énergie de première ionisation en fonction du numéro atomique (a), et en fonction de la position dans la classification périodique (b).

Ces énergies sont déterminées expérimentalement. Elles sont définies pour les atomes isolés, à l'état gazeux. Sur la figure (a), on peut observer dans les parties ascendantes de Li à Ne et de Na à Ar trois segments correspondant respectivement à 2, puis 3 et 3 éléments. Il y a là un parallélisme intéressant avec l'évolution de la configuration électronique : arrivée successive de 2 électrons s, puis de 3 électrons p d'abord seuls dans leurs cases quantiques respectives (règle de Hund), et enfin de 3 autres électrons p qui s'apparient avec les trois premiers. (D'après P. Atkins.)

Par conséquent, l'attraction réellement perçue par un électron, qui s'oppose à son arrachement lors d'une éventuelle ionisation, est inférieure à celle qu'il percevrait s'il était seul dans l'atome. On dit que les autres électrons font écran entre lui et le noyau et il faut prendre en compte cet effet d'écran pour justifier correctement les variations de l'énergie d'ionisation avec le numéro atomique.

4.2 Charge nucléaire effective (CNE). Modèle de Slater

Tout se passe, en définitive, comme si la charge du noyau était inférieure à sa charge réelle $+Z$. Slater propose de considérer que chaque électron se trouve sous l'attraction d'un noyau de charge effective (efficace) :

$$Z^* = Z - \sigma$$

σ étant la constante d'écran, calculée par addition de contributions individuelles dues à chacun des autres électrons, conformément aux règles suivantes, déterminées à partir de données expérimentales.

1. Procéder au remplissage des différentes sous-couches de l'élément en appliquant la règle de Klechkowski.

✚ **Exemples** $_{26}\text{Fe}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

2. Écrire la configuration électronique de l'élément à l'état fondamental :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$$

3. Individualiser, par des parenthèses, les groupes d'électrons, selon :

$$(1s) (2s 2p) (3s 3p) (3d)(4s 4p) \dots$$

4. Les électrons appartenant à un groupe situé à droite de celui de l'électron considéré n'apportent pas de contribution à l'effet d'écran exercé sur celui-ci.
5. Les autres électrons du même groupe apportent chacun une contribution égale à 0,35 avec une exception : les électrons du groupe (1s) se font mutuellement un écran de 0,30, au lieu de 0,35 (exercice 4.e).
6. Pour calculer la contribution des électrons appartenant à un groupe situé à gauche de celui de l'électron considéré, deux cas sont à distinguer :
 - l'électron considéré, de nombre quantique principal n , se trouve dans un groupe (s, p) : les électrons de la couche précédente ($n - 1$) apportent alors chacun une contribution de 0,85 et ceux des couches plus internes ($n - 2$, $n - 3$) une contribution de 1,00 ;
 - l'électron considéré est dans un groupe (d) ou (f) : chacun des électrons de tous les groupes situés à gauche du sien apporte une contribution de 1,00.

Le tableau 4.2 résume ces règles.

Enfin, pour un meilleur accord avec l'expérience, Slater propose la valeur $n^* = 3,7$ au lieu de $n = 4$, pour le calcul de l'énergie des électrons (4s, 4p), l'énergie d'un électron étant donnée par la formule $\varepsilon = -A \cdot Z^{*2}/n^{*2}$, celle d'un électron dans un atome hydrogénoïde.

Tableau 4.2 Calcul de la constante d'écran σ pour un électron particulier de la couche n .

Ce tableau indique les contributions à la constante d'écran, apportées par chacun des autres électrons de l'atome, selon le groupe dans lequel se trouve l'électron considéré.

Groupe d'origine de l'électron considéré	CONTRIBUTIONS DES AUTRES ÉLECTRONS			
	Électrons des couches $n - 2, n - 3, \dots$	Électrons de la couche $n - 1$	Autres électrons du même groupe ^a	Électrons des couches $n + 1$, $n + 2, \dots$
s, p	1,00	0,85	0,35	0
d	1,00	1,00	0,35	0
f	1,00	1,00	0,35	0

^a Sauf pour le groupe (1s), la contribution de l'autre électron est de 0,30.

Exemple Pour un électron externe s ou p du carbone ($Z = 6$), de configuration $(1s^2), (2s^2, 2p^2)$, l'effet d'écran est exercé par trois électrons du même groupe (s, p) et deux électrons de la couche précédente. Donc :

$$Z^* = 6 - [(3 \times 0,35) + (2 \times 0,85)] = 3,25$$

Pour l'un des électrons 4s du zinc ($Z = 30$), de configuration $(1s^2), (2s^2, 2p^6), (3s^2, 3p^6), (3d^{10}), (4s^2)$:

$$Z^* = 30 - [(1 \times 0,35) + (18 \times 0,85) + (10 \times 1,00)] = 4,35$$

Mais pour l'un des électrons 3d du zinc, les électrons 4s n'intervenant plus, l'effet d'écran est moins important :

$$Z^* = 30 - [(9 \times 0,35) + (18 \times 1,00)] = 8,85$$

QUESTION 4.F

Calculez, en utilisant les règles précédentes, la charge nucléaire effective des éléments de la deuxième période (de Li à Ne) et celle du sodium, pour l'un de leurs électrons de plus haute énergie.

L'évolution de la charge nucléaire effective Z^* d'un élément à l'autre rend bien mieux compte que celle de la charge réelle Z des variations de l'énergie de première ionisation. Elle augmente régulièrement de Li (1,30) à Ne (5,85), de même que les énergies d'ionisation (1^{re} ligne du tableau 4.3). Mais elle retombe à 2,20 pour le sodium Na, ce qui justifie que son énergie d'ionisation soit inférieure à celle du néon, bien que la charge réelle de son noyau soit plus grande.

D'autre part, le calcul des charges effectives permet, selon le modèle de Slater la détermination des énergies de chacun des électrons et de l'énergie totale comme somme des énergies monoélectroniques. La connaissance de cette énergie totale n'offre pas d'intérêt car elle est faussée du fait qu'on attribue la même énergie aux électrons ns et np . Toutefois la différence d'énergie entre celle d'un atome et celle de l'un de ces ions permet une évaluation des potentiels d'ionisation.

$$\begin{aligned} \text{Ainsi pour } C^+ \text{ de configuration : } & (1s^2) (2s^2 2p^1) \\ & E(C^+) = 2\varepsilon^+ (1s) + 3\varepsilon^+ (2s2p) \\ \text{alors que} & E(C) = 2\varepsilon(1s) + 4\varepsilon(2s2p) \\ \text{En fait} & \varepsilon^+ (1s) = \varepsilon(1s) \end{aligned}$$

car dans les deux cas, les électrons 1s subissent le même potentiel nucléaire, les électrons de rang supérieur, plus externes, n'intervenant pas dans le calcul de la constante d'écran. D'où le potentiel de première ionisation du carbone :

$$E_i = E(C^+) - E(C) = 3\varepsilon^+ (2s2p) - 4\varepsilon(2s2p)$$

Nous avons précédemment calculé : $Z^*(C)(2s2p) = 3,25$.

de même, on obtient pour C^+ :

$$Z^*(C^+)(2s2p) = 6 - [(2 \times 0,35) + (2 \times 0,85)] = Z^*(C)(2s2p) + 0,35 = 3,6$$

$$\text{soit : } \varepsilon^+ (2s2p) = -A \times (3,6)^2/4$$

$$\varepsilon(2s,2p) = -A \times (3,25)^2/4$$

$$E_i = 0,8425 \times A = 0,8425 \times 13,6 = 11,5 \text{ eV}$$

résultat que l'on peut comparer à la valeur expérimentale de 11,26 eV.

Le calcul de ces potentiels pour les éléments de la deuxième période (exercice 4.j) montre un bon accord qualitatif avec l'expérience (tableau 4.3).

4.3 Ionisations successives

On peut envisager d'enlever successivement plusieurs électrons à un atome. Il se forme alors des ions portant des charges positives de plus en plus grandes : A^{2+} , A^{3+} , etc. Dans les étoiles, il existe des atomes qui ont ainsi perdu tous leurs électrons et dont il ne subsiste que le noyau.

QUESTION 4.G

Lorsque des atomes d'éléments différents ont perdu tous leurs électrons et se trouvent réduits à leurs noyaux, peut-on encore considérer qu'ils représentent des éléments différents ?

Les énergies nécessaires aux ionisations successives sont de plus en plus grandes. À mesure que partent les électrons d'une couche, l'effet d'écran diminue pour ceux qui restent et la CNE agissant à leur niveau augmente. Le tableau 4.3 donne les valeurs de quelques énergies d'ionisations successives et on peut observer une augmentation très importante lorsque, après le départ de tous les électrons externes, on arrive à la première couche interne.

Par conséquent, dans les conditions énergétiques d'une réaction chimique, les électrons internes ne peuvent pas quitter l'atome. D'autre part, les couches internes ne peuvent pas accueillir de nouveaux électrons puisqu'elles sont par définition complètes. Ce sont les raisons pour lesquelles seule la couche externe (couche de valence) participe aux réactions chimiques, de sorte que sa configuration détermine très largement les propriétés chimiques des éléments [3.10.6 ; 4.3.2].

Tableau 4.3 Énergies d’ionisation successives des éléments de la deuxième période et du premier élément de la troisième période.

Ces énergies sont définies pour un atome isolé et exprimées en électronvolts (eV). Un eV est l’énergie acquise par un électron accéléré par une différence de potentiel de 1 volt ($1\text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ joule).

La première ligne permet de comparer les énergies de première ionisation : elle augmente au long d’une période, puis diminue fortement au début de la période suivante.

Pour chacun des éléments de la deuxième période, de Li à Ne, on observe une augmentation brusque et très importante de l’énergie d’ionisation lorsque, tous les électrons de la couche externe (ici couche L) ayant été arrachés, on commence à arracher ceux de la couche interne (ici couche K) ; les tirets horizontaux marquent cette transition. Dans le cas du sodium, premier élément de la troisième période, cette variation brusque s’observe deux fois : au passage de la couche externe M à la couche interne L, puis au passage de celle-ci à la couche K.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na
A $\rightarrow$ A ⁺	5,39	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56	5,14
A ⁺ $\rightarrow$ A ²⁺	75,64	18,21	25,15	24,38	29,60	35,11	34,97	40,96	47,28
A ²⁺ $\rightarrow$ A ³⁺	122,45	153,89	37,93	47,89	47,45	54,93	62,71	63,45	71,63
A ³⁺ $\rightarrow$ A ⁴⁺		217,71	259,37	64,49	77,47	77,41	87,14	97,11	98,91
A ⁴⁺ $\rightarrow$ A ⁵⁺			340,21	392,07	97,89	113,89	114,24	126,21	138,39
A ⁵⁺ $\rightarrow$ A ⁶⁺				489,98	552,05	138,11	157,16	157,93	172,15
A ⁶⁺ $\rightarrow$ A ⁷⁺					667,02	739,31	185,18	207,26	208,47
A ⁷⁺ $\rightarrow$ A ⁸⁺						871,38	953,88	239,09	264,18
A ⁸⁺ $\rightarrow$ A ⁹⁺							1 103,80	1 195,79	299,87
A ⁹⁺ $\rightarrow$ A ¹⁰⁺								1 362,15	1 465,08

4.4 Ordre de départ des électrons

La règle générale est que les électrons de la couche externe partent en premier.

Pour les éléments du bloc s, ce sont donc les électrons s de la couche externe qui partent en premier. Pour les éléments du bloc p, ce sont les électrons p de cette même couche.

Pour les électrons du bloc d, les électrons *ns* (*n* = numéro de la période de l’élément) partent en premier, bien que les sous-couches *ns* soient remplies avant les sous-couches (*n* – 1)d. Leur niveau est en effet plus élevé que celui des électrons (*n* – 1)d [3.10.1], et en outre ils subissent un effet d’écran plus fort, comme l’a montré le calcul effectué pour les électrons 4s et 3d du zinc [4.4.2].

Après le départ de ces électrons s, les éléments des colonnes 3 à 11 (éléments de transition [4.2.1]) peuvent perdre un électron d, de sorte qu’ils peuvent donner plusieurs ions présentant des charges différentes.

Exemples Le fer (*Z* = 26), de configuration K, L, 3s², 3p⁶, 3d⁶, 4s², peut donner deux ions : en perdant ses deux électrons 4s il donne Fe²⁺ (K, L, 3s², 3p⁶, 3d⁶) et en perdant un troisième électron (3d) il donne Fe³⁺ (K, L, 3s², 3p⁶, 3d⁵)

QUESTION 4.H

La deuxième énergie d'ionisation du béryllium (Be) est le double de la première (voir tableau 4.3). Pourtant il s'agit de deux électrons s de même énergie ; comment peut-on l'expliquer ?

4.5 Affinité électronique

Les atomes peuvent aussi gagner des électrons. Ils deviennent alors des ions négatifs, ou anions.

Exemples $\text{Cl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ $\text{S} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$

Un électron ajouté à un atome vient se placer sur le niveau d'énergie le plus bas où se trouve une place libre. Son énergie diminue donc, puisqu'il passe du niveau $n = \infty$ à un niveau plus bas dans l'échelle des énergies. Par conséquent, la formation d'un anion correspond en général à la libération d'une certaine quantité d'énergie (comptée, par convention, négativement), égale au travail effectué par la force d'attraction exercée sur cet électron par le noyau.

Cependant, l'addition d'un électron n'est pas le processus inverse de l'ionisation. L'électron s'ajoute à un atome neutre qui possède déjà autant d'électrons que de protons et qui va devenir un ensemble chargé négativement. Parfois, dans ce processus, de l'énergie doit, au contraire, être fournie. Cela signifie que l'ion négatif n'est pas stable. On ne le trouvera pas à l'état isolé, par contre il pourra exister en présence d'ions positifs. Mais dans tous les cas l'énergie mise en jeu est appelée affinité électronique E_{ae} .

Les données quantitatives sur la valeur de l'affinité électronique sont moins nombreuses et moins précises que celles qui concernent l'énergie d'ionisation. Il est en effet plus difficile de la déterminer expérimentalement. Mais elle varie, selon les lignes et les colonnes du tableau périodique, approximativement dans le même sens que l'énergie d'ionisation. Cela est normal : les atomes qui retiennent fortement leurs électrons (forte énergie d'ionisation) sont aussi ceux qui en captent facilement un ou plusieurs autres (forte affinité électronique), et inversement.

4.6 Ion le plus stable de chaque élément

Un atome peut donc perdre ou gagner un ou plusieurs électrons. Il s'agit maintenant de savoir, parmi ces diverses éventualités, celles qui se produisent réellement : un élément donne-t-il facilement un ou des ions ? Parmi les divers ions positifs ou négatifs qui peuvent en principe se former, certains ont-ils plus de chance de se former effectivement ?

Les indications qui suivent ne donnent pas une réponse complète à ces questions, valable pour tous les cas qui peuvent se présenter. Elles donnent une tendance générale, et sont surtout applicables aux éléments des premières périodes. Mais des ions non prévisibles sur ces bases peuvent exister, notamment pour les éléments des blocs p et d.

a) Éléments des blocs s et p

Les éléments possédant 1, 2 ou 3 électrons externes (colonnes 1, 2 et 13) ont tendance à les perdre et à donner un ion positif possédant la même configuration électronique que le gaz rare précédent.

⋮ **Exemples** $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$ (configuration de Ne) ; $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ (configuration de Ar) ;
 ⋮ $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (configuration de Ne).

Les éléments possédant 5, 6 ou 7 électrons externes (colonnes 15, 16 et 17) ont tendance à en gagner respectivement 3, 2 ou 1 et à donner un ion négatif possédant la même configuration que le gaz rare suivant. Les ions négatifs n'existent pas tous à l'état gazeux, par contre ils sont souvent stabilisés par la présence d'ions positifs et on peut les trouver par exemple dans les solides ioniques.

⋮ **Exemples** $\text{F} \rightarrow \text{F}^-$, ou $\text{N} \rightarrow \text{N}^{3-}$ (configuration de Ne) ; $\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-}$ (configuration de Ar) ;
 ⋮ $\text{I} \rightarrow \text{I}^-$ (configuration de Xe).

Les éléments de la colonne 14, qui possèdent 4 électrons externes, n'ont pas tendance à donner des ions. C'est le cas, en particulier, du carbone et ce comportement est à l'origine des propriétés manifestées par ses composés, pratiquement tous de nature covalente.

Les gaz rares de la colonne 18, très stables avec 8 électrons externes (octet complet), ne donnent, très difficilement, que des ions positifs.

b) Éléments du bloc d

Ces éléments ont tendance à donner des ions positifs, en perdant leurs électrons externes s, et éventuellement un ou plusieurs électrons d. Souvent ils possèdent donc plusieurs ions stables, comme le fer qui peut se rencontrer sous la forme des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} [4.4.4].

4.7 Électronégativité

La tendance des atomes à gagner des électrons pour donner un anion, ou à en perdre pour donner un cation, peut être reliée à la fois à leur énergie d'ionisation et à leur affinité électronique : si l'une et l'autre sont fortes, la première éventualité est la plus probable.

On peut caractériser globalement la tendance des atomes à gagner ou perdre des électrons par la valeur d'une seule grandeur, leur électronégativité : plus elle est grande, plus un élément tend à conserver ses électrons et, éventuellement, à en capter d'autres, et inversement. Elle intervient donc dans la formation des ions, mais aussi dans la compétition entre atomes liés pour attirer les électrons de la liaison.

L'électronégativité χ est une grandeur définie empiriquement, dans une échelle numérique arbitraire, et il en existe plusieurs définitions. Selon celle de Mulliken, elle est égale à la moyenne arithmétique de l'énergie d'ionisation E_i et de l'affinité électronique E_{ae} :

$$\chi = (E_i + E_{ae}) / 2$$

La définition de Pauling est basée sur la valeur expérimentale des énergies de liaison. Elle s'exprime par un nombre compris entre 0,7 et 4,0, sans unité. On trouvera dans l'Annexe 4 une table d'électronégativités selon Pauling.

La figure 4.5 schématise les variations de l'électronégativité, selon Pauling, des éléments, en fonction de leur position dans la classification périodique.

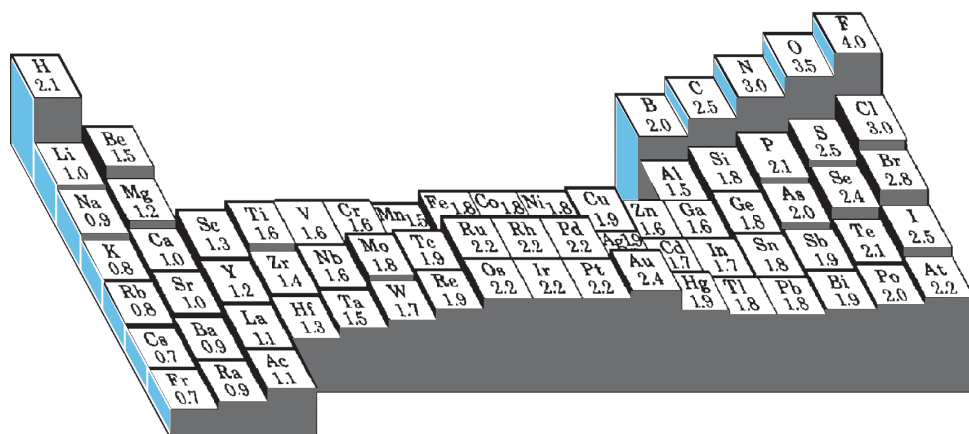


Figure 4.5 – Variations de l'électronégativité en fonction de la position dans la classification périodique (échelle de Pauling).

Comme pour d'autres caractères, on retrouve une double évolution régulière : dans les périodes (augmentation de gauche à droite) et dans les colonnes (augmentation de bas en haut). Ces variations accompagnent celles de la charge nucléaire effective. Les gaz rares n'ont pas d'électronégativité dans l'échelle de Pauling.

Dans les blocs s (colonnes 1 et 2) et p (colonnes 13 à 17), l'électronégativité augmente régulièrement de gauche à droite et de bas en haut (exception faite pour les gaz rares qui n'ont pas d'électronégativité dans cette échelle). Elle varie par contre peu autour de valeurs moyennes dans le bloc d.

Les éléments les plus fortement électronégatifs se trouvent donc dans la partie nord-est du tableau périodique ; ce sont les non-métaux, et le fluor est le plus électronégatif de tous les éléments. Les éléments faiblement électronégatifs se trouvent dans la partie gauche et au centre ; ce sont les métaux et ceux qui se trouvent au bas de la première colonne qui sont les moins électronégatifs (ou les plus métalliques).

On juxtapose parfois à la notion d'électronégativité celle d'électropositivité : un élément peu électronégatif est alors qualifié de fortement électropositif. En fait, il n'existe pas de véritable définition de l'électropositivité, qui est une notion inutile.

5 Classification périodique et rayons atomiques

La taille des atomes, définie par la valeur de leur rayon, est une donnée importante pour étudier les aspects géométriques de la structure de la matière (stéréochimie, cristallographie). Elle intervient aussi directement dans la réactivité (polarisabilité, encombrement autour des sites réactifs, solvation). Elle n'augmente pas régulièrement avec le numéro atomique, mais varie de manière périodique lorsqu'il augmente.

5.1 Notion de rayon atomique

Lorsqu'on discute de la taille des atomes et de leurs variations en fonction du numéro atomique, on admet implicitement qu'ils ont une forme sphérique. Leur taille est donc mesurée par la valeur de leur rayon.

Il est cependant difficile de définir de façon précise ce qu'on entend par volume, ou rayon, d'un atome. Un atome est surtout fait de vide [1.2.2], il n'a pas de limite précise dans l'espace, ne possède pas de surface ni, par conséquent, de volume défini.

Dans le modèle de Bohr, on pourrait considérer comme rayon de l'atome celui de la plus grande trajectoire électronique ; tous les électrons seraient à l'intérieur de la sphère fictive correspondant à ce rayon. Mais, dans le modèle quantique ondulatoire de l'atome [3.5], on ne peut attribuer une trajectoire précise aux électrons. On connaît seulement la probabilité de leur présence dans une région donnée de l'espace autour du noyau : elle diminue quand la distance au noyau augmente, mais ne devient strictement nulle qu'à l'infini. Le volume d'un atome isolé, tout comme son rayon, est donc une notion dénuée de signification physique.

L'expérience montre que les atomes se comportent pourtant les uns envers les autres comme s'ils étaient des sphères compactes, impénétrables les unes aux autres. Lorsque deux atomes se rapprochent, il se manifeste aux très courtes distances des forces de répulsion électrostatique entre leurs électrons et entre leurs noyaux. Dans des conditions données, la distance des noyaux de deux atomes non liés ne peut donc pas être inférieure à une certaine valeur, variable selon la nature de ces atomes. D'autre part, on constate que la distance entre les centres d'atomes liés dans une molécule ou dans un cristal par exemple, différente de la précédente, n'est pas quelconque.

Le rayon qu'on peut ainsi attribuer aux atomes, à partir de la plus grande proximité possible de ses voisins, n'est pas le même dans toutes les circonstances. On est donc conduit à attribuer plusieurs rayons à un même atome. Ainsi le rayon du sodium n'est pas le même selon qu'il s'agit de sodium à l'état de vapeur monoatomique, de sodium métallique solide ou d'un composé comme le chlorure de sodium.

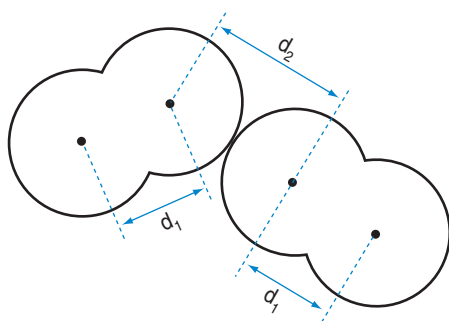


Figure 4.6 – Deux molécules d'un corps simple diatomique, aussi proches l'une de l'autre qu'elles peuvent l'être.

Le rayon de van der Waals des atomes est égal à $d_2/2$, et le rayon de covalence est égal à $d_1/2$.

a) Rayon de van der Waals

Le rayon de van der Waals des atomes d'un élément mesure leur encombrement vis-à-vis des autres atomes ; c'est le rayon de sa sphère d'impénétrabilité par un autre atome. Il est égal par définition à la moitié de la distance minimale à laquelle peuvent s'approcher deux atomes de cet élément, quand ils ne se lient pas. C'est le cas, par exemple, de deux atomes d'un même élément appartenant à deux molécules distinctes, lorsque celles-ci viennent au contact l'une de l'autre (fig. 4.6).

Le tableau 4.4 donne les valeurs du rayon de van der Waals de quelques éléments. Il varie peu au cours d'une période, puisque le nombre de couches ne varie pas, mais il augmente régulièrement de haut en bas dans les colonnes, chaque élément ayant une couche électronique de plus que le précédent.

Tableau 4.4 Rayons de van der Waals de quelques éléments (en nanomètres).

1 ^{re} période	H							He
	0,120							0,140
2 ^e période	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	0,180	–	–	0,170	0,155	0,150	0,147	0,154
							Cl	
							0,175	
							Br	
							0,185	
							I	
							0,18	

b) Rayon de covalence

Lorsque deux atomes se lient dans une molécule, leurs couches électroniques externes s'interpénètrent (on dit : se recouvrent) et la distance entre leurs noyaux devient inférieure à la somme de leurs rayons de van der Waals. On appelle rayon de covalence d'un élément la moitié de la distance entre les noyaux de deux atomes de cet élément, liés dans la molécule du corps simple correspondant (fig. 4.6). Le tableau 4.5 donne les valeurs des rayons de covalence de quelques éléments.

Tableau 4.4 Rayons de covalence de quelques éléments (en nanomètres).

1 ^{re} période	H						
	0,037						
2 ^e période	Li	Be	B	C	N	O	F
	0,134	0,089	0,082	0,077	0,075	0,073	0,072
	Na						Cl
	0,154						0,099
	K						Br
	0,203						0,114
	Rb						I
	0,216						0,134
	Cs						
	0,260						

Les gaz rares n'ont pas de rayon de covalence, puisqu'ils ne forment pas de molécules.

5.2 Longueur des liaisons

On appelle longueur de liaison la distance entre les centres (noyaux) de deux atomes unis l'un à l'autre par une liaison chimique.

La longueur d'une liaison symétrique, entre deux atomes identiques, est par définition égale au double du rayon de covalence de l'élément.

Dans le cas d'une liaison mixte, ou dissymétrique, entre deux atomes différents, les rayons de covalence des deux atomes sont additifs, avec une bonne approximation par rapport aux valeurs expérimentales des longueurs des liaisons. On peut donc calculer, au moins approximativement, la longueur d'une liaison quelconque en faisant simplement la somme des rayons de covalence des deux atomes qu'elle unit.

Exemples La longueur de la liaison I—Cl (distance entre les deux noyaux dans la molécule ICl) est égale à la somme du rayon de covalence de I (défini à partir de la molécule I_2), soit 0,134 nm, et du rayon de covalence de Cl (défini à partir de la molécule Cl_2), soit 0,099 nm ; elle vaut donc $0,134 + 0,099 = 0,233$ nm (la valeur expérimentale est également 0,232 nm, mais l'accord n'est pas toujours aussi bon).

Ce mode de calcul de la longueur des liaisons par addition des deux rayons de covalence ne s'applique qu'aux liaisons simples. Les liaisons multiples, comme la double liaison carbone-carbone de l'éthylène $H_2C=CH_2$ ou la triple liaison de l'acétylène $HC\equiv CH$, sont plus courtes que la liaison simple correspondante (en ce cas, la liaison carbone-carbone de l'éthane H_3C-CH_3). On peut définir d'autres rayons de covalence pour les atomes doublement ou triplement liés, mais leur additivité n'est pas excellente.

5.3 Variation du rayon atomique avec le numéro atomique

La figure 4.7 représente la variation du rayon de covalence en fonction du numéro atomique des éléments. Les tendances qui étaient déjà observables sur les données partielles du tableau 4.5 se confirment et se généralisent :

- Le rayon atomique diminue du premier au dernier élément d'une période (mis à part quelques irrégularités pour les éléments des blocs d et f), puis augmente brusquement au début de la période suivante.
- Le rayon des éléments d'une même colonne augmente avec Z (voir, par exemple, les séries Li, Na, K, Rb, Cs ou F, Cl, Br, I).

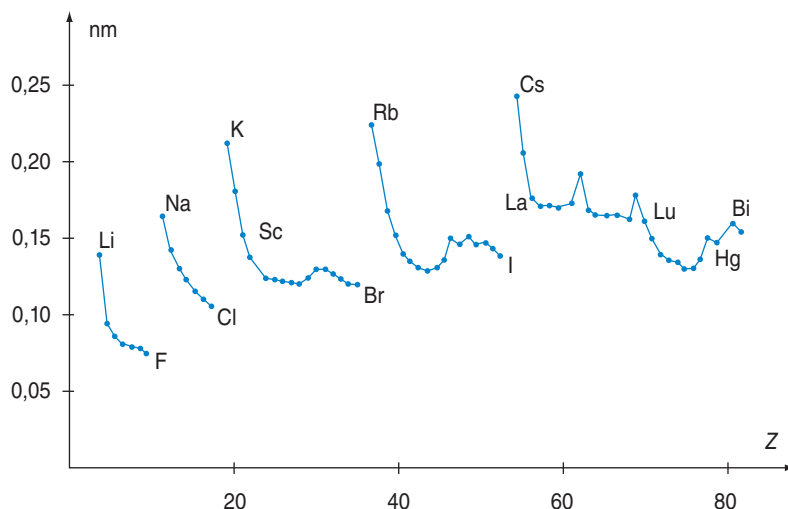


Figure 4.7 – Variations du rayon de covalence des éléments, en fonction du numéro atomique Z .

Malgré quelques irrégularités dans la région des éléments de transition, ces courbes soulignent bien la périodicité des variations du rayon atomique : décroissance générale au cours des périodes et augmentation de haut en bas dans les colonnes. Les gaz rares ne figurent pas ici, car ils ne forment pas de molécules et on ne peut donc pas leur attribuer un rayon de covalence.

L'interprétation de ces variations périodiques met en jeu deux facteurs :

- le nombre de couches électroniques : les électrons évoluent d'autant plus loin du noyau que le nombre quantique principal de la couche à laquelle ils appartiennent est grand ;
- la force de l'attraction électrostatique exercée par le noyau sur les électrons : à nombre de couches égal, les électrons (notamment ceux de la couche externe) se rapprochent d'autant plus du noyau que celui-ci exerce sur eux une attraction plus forte.

A priori, cette force d'attraction paraît pouvoir être calculée pour chaque électron en appliquant la loi de Coulomb ($F = qq'/d^2$) de sorte qu'elle serait proportionnelle à la charge $+Ze$ du noyau. Mais, outre que la distance noyau-électron n'a pas de valeur définie, ce calcul néglige l'influence des autres électrons, que nous avons déjà évoquée à propos des énergies d'ionisation.

Comme dans la recherche d'une corrélation entre Z et l'énergie de première ionisation, les variations du rayon atomique doivent s'interpréter en fonction de la charge nucléaire effective Z^* [4.4.2], et non en fonction de la valeur de Z . En particulier, c'est à cette condition seulement qu'on peut comprendre la brusque augmentation du rayon entre la fin d'une période et le début de la suivante.

5.4 Rayon ionique

La formation d'un ion à partir d'un atome s'accompagne d'une variation importante de volume. Les cations sont moins volumineux que les atomes dont ils dérivent, même si la couche externe n'a pas complètement disparu. Les anions sont, au contraire, plus volumineux que l'atome neutre.

Exemples	Li	0,123 nm	Al	0,125 nm	F	0,064 nm	S	0,104 nm
	Li ⁺	0,060 nm	Al ³⁺	0,050 nm	F ⁻	0,136 nm	S ²⁻	0,184 nm

Ces variations s'expliquent, comme celles du rayon atomique, sur la base des différences entre les charges nucléaires effectives, au niveau des électrons externes, dans l'atome et dans l'ion. Le départ d'un ou plusieurs électrons externes diminue l'effet d'écran exercé sur ceux qui restent, qui sont alors plus fortement attirés par le noyau. Un effet inverse explique le plus grand volume des anions.

Les valeurs des rayons ioniques jouent un rôle important dans la structure géométrique des cristaux ioniques (Na⁺ Cl⁻, K⁺ Br⁻, etc.). Ceux-ci sont constitués d'un empilement ordonné d'anions et de cations, aussi compact que possible, et le rapport entre le rayon des cations et celui des anions détermine la géométrie la plus favorable.

Mots clés

- Actinide
- Affinité électronique
- Alcalins (métaux -)
- Anion
- Cation
- Charge nucléaire effective
- Colonne
- Électronégativité
- Énergie d'ionisation
- Famille (d'éléments)
- Gaz rares
- Groupe (d'éléments)
- Halogènes
- Ion
- Lanthanides
- Longueur de liaison
- Mendeleïev
- Métaux
- Non-métaux
- Période
- Périodique, périodicité
- Rayon de covalence
- Rayon de van der Waals
- Rayon ionique
- Semi-métaux
- Transition (éléments de -)

Savoirs et savoir-faire

- 1 Reconstituer de mémoire la disposition générale du tableau périodique, et y situer les blocs s, p, d et f.
- 2 Nommer les principales familles d'éléments, et les situer dans le tableau périodique.
- 3 Établir la correspondance entre le numéro atomique, la place dans le tableau périodique et la configuration électronique, complète ou externe, d'un élément.
- 4 Définir l'énergie d'ionisation et l'électronégativité, et décrire leurs variations en fonction du numéro atomique, dans le tableau périodique.
- 5 Calculer une CNE et montrer que les variations des grandeurs précédentes sont liées à celles de la CNE.
- 6 Prévoir l'ion normalement le plus stable (probable) d'un élément (quatre premières périodes).
- 7 Donner les définitions du rayon de van der Waals et du rayon de covalence.
- 8 Décrire l'évolution du rayon atomique dans les colonnes et les lignes du tableau périodique, et l'expliquer.
- 9 Calculer les longueurs de liaison en utilisant les rayons de covalence.



Testez-vous

Réponses p. 106

- 4.1** Pour Ba, dire quel est l'ion le plus stable parmi les propositions suivantes :
- ☐ a. Ba^{2+}
 - ☐ b. Ba^+
- 4.2** Même question pour O :
- ☐ a. O^{3-}
 - ☐ b. O^{2-}
- 4.3** Même question pour As :
- ☐ a. As^{3-}
 - ☐ b. As^{2-}
- 4.4** Même question pour I :
- ☐ a. I^+
 - ☐ b. I^-
- 4.5** Même question pour Rb :
- ☐ a. Rb^{2+}
 - ☐ b. Rb^+
- 4.6** Même question pour Te :
- ☐ a. Te^{2+}
 - ☐ b. Te^{2-}
- 4.7** Dans cette série d'éléments, dire quel est l'atome le plus gros, et quel est le plus petit :
- ☐ a. Br
 - ☐ b. Ga
 - ☐ c. Ca
 - ☐ d. Cs
- 4.8** Dans cette série d'éléments, dire quel est l'atome le plus gros, et quel est le plus petit :
- ☐ a. As
 - ☐ b. Se
 - ☐ c. Sb
 - ☐ d. Te
- 4.9** Laquelle de ces propositions est exacte ?
- ☐ a. L'énergie d'ionisation de Ca est plus faible que celle de K.
 - ☐ b. L'énergie de deuxième ionisation de Ca est plus faible que celle de K.
- 4.10** Lesquelles des propositions suivantes sont exactes ?
- ☐ a. Le fluor est le plus électronégatif des éléments.
 - ☐ b. Le soufre est plus électronégatif que l'oxygène.
 - ☐ c. Le césium est le moins électronégatif des éléments.
 - ☐ d. Dans la molécule Li-H l'atome d'hydrogène est chargé positivement.
- 4.11** Laquelle des propositions suivantes est exacte ?
- ☐ a. L'énergie d'ionisation d'un atome est toujours positive.
 - ☐ b. L'affinité électronique d'un atome (énergie d'ionisation de l'anion) est toujours positive.
- 4.12** Parmi les éléments suivants :
- ☐ a. $_{12}\text{Mg}$, $_{15}\text{P}$, $_{20}\text{Ca}$, $_{26}\text{Fe}$ appartiennent au même groupe.
 - ☐ b. $_{12}\text{Mg}$, $_{15}\text{P}$, $_{17}\text{Cl}$, appartiennent à la même période.
 - ☐ c. Le numéro atomique de l'élément de la cinquième période situé dans le même groupe que $_{15}\text{P}$ est 51.

4.13 On considère l'atome de carbone :

- ☐ a. La charge nucléaire effective de Slater perçue par un électron dans un atome est égale à la charge du noyau.
- ☐ b. La charge nucléaire effective de Slater est la même pour les électrons 1s et les électrons 2s.
- ☐ c. La charge nucléaire effective de Slater est la même pour les électrons 2s et les électrons 2p.
- ☐ d. La charge effective ressentie par les électrons de valence (2s et 2p) augmente lorsqu'on ionise l'atome.
- ☐ e. La charge effective ressentie par les électrons 1s varie lorsqu'on ionise l'atome.

Entraînez-vous

Réponses p. 605

Classification périodique et configuration électronique

La méthode à suivre pour établir une configuration électronique à partir de la place d'un élément dans le tableau périodique a déjà été sommairement indiquée, et illustrée par l'exemple de l'antimoine Sb, au paragraphe 3.2. En partant de H, parcourez des yeux le tableau, ligne après ligne, comme vous liriez un texte, jusqu'à ce que vous arriviez à la case de l'élément. Notez par écrit au fur et à mesure les sous-couches que vous traversez et indiquez pour chacune, en exposant, le nombre d'électrons qu'elle contient. Sauf quelques exceptions au niveau des éléments de transition (que vous n'êtes pas censé(e) connaître par cœur), elles sont toutes pleines, et seule la dernière peut ne pas l'être. Prenez garde à l'anomalie qui se produit après les éléments 56 et 88 : un seul électron se place sur le niveau d suivant (5d ou 6d), qui ne continue à se remplir qu'après le remplissage du niveau 4f ou 5f. N'oubliez pas, ensuite, de réordonner la formule de la configuration électronique, en regroupant les sous-couches d'une même couche. Ne négligez pas de vérifier si la somme des exposants que vous avez notés est bien égale à Z .

Si vous cherchez seulement la configuration externe d'un élément, il suffit de regarder quelle est sa place dans la période où il se trouve (c'est-à-dire qu'il suffit de considérer la colonne dans laquelle il se trouve). Appliquez la règle de Hund pour savoir comment les électrons se distribuent entre les cases. *Exemple* : le sélénium Se [$Z = 34$] est un élément de la quatrième période et de la seizième colonne ; sa couche externe est constituée de six électrons de la couche N : un doublet d'électrons 4s et quatre électrons 4p, un doublet et deux électrons célibataires (les électrons 3d qu'il possède aussi n'appartiennent pas à la couche externe).

Rappel : indépendamment de la représentation simplifiée du tableau périodique qui figure dans ce chapitre (figure 4.2), vous trouverez une classification périodique plus détaillée à la fin de ce livre.

4.a Établissez, sans utiliser la règle de Klechkowski, la configuration électronique des éléments suivants. Précisez le nombre de doublets, d'électrons célibataires et de cases vides de leur couche externe (entre parenthèses : valeur de Z).

Ar (18)	Mg (12)	V (23)	Nb (41)	La (57)
Rn (86)	U (92)	Cl (17)	Au (79)	Ir (77)

4.b Identifiez les éléments dont la configuration électronique est la suivante, en déterminant la case dans laquelle ils se trouvent (un moyen simple consisterait à calculer le nombre total d'électrons qu'ils possèdent, qui donnerait pour chacun la valeur de Z et le numéro de la case ; ne le faites pas immédiatement, mais vérifiez ainsi la réponse que vous aurez trouvée) :

1) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2$	3) K, L, M, N, $5s^2, 5p^6, 5d^6, 6s^2$
2) K, L, M, $4s^2, 4p^2$	4) K, L, M, $4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^7, 5s^2, 5p^6, 5d^1, 6s^2$

- 4.c** 1) Quels seraient le numéro atomique et la configuration électronique du gaz rare, actuellement inconnu, qui prendrait place au-dessous du radon (Rn, $Z = 86$) ?
 2) Mêmes questions pour le métal alcalin qui viendrait en dessous du francium (Fr, $Z = 87$).
 3) En dessous de quel élément connu se placerait l'élément inconnu de numéro atomique $Z = 115$; quelle serait sa configuration électronique ?

Formation des ions

Les exercices qui suivent ont pour objet de vous faire réfléchir un peu plus sur les divers points abordés dans la partie de ce chapitre consacrée à la formation des ions et à l'énergie d'ionisation.

4.d Détermination de la constante d'écran σ_{1s} .

L'énergie électronique totale de l'hélium est de -79 eV. En déduire, dans le cadre du modèle de Slater, la valeur de la constante d'écran pour un électron $1s$.

4.e L'atome d'argon Ar et les ions K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , S^{2-} , Sc^{3+} ont la même configuration électronique. Ils ont cependant des propriétés différentes alors que, dit-on couramment, les propriétés sont déterminées par la configuration électronique externe. Comment peut-on expliquer ces différences ?

Cet atome et ces ions ont-ils *a priori* des rayons identiques ou différents ? Dans la deuxième hypothèse, classez-les par ordre de rayon croissant.

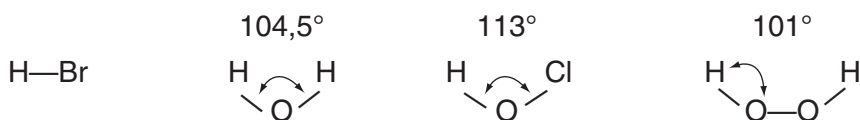
4.f Le domaine des radiations visibles s'étend sur une gamme de longueur d'onde allant de 400 à 700 nm environ. Le rayonnement visible peut-il provoquer certaines des ionisations figurant dans le tableau 4.3 ?

4.g Calculez, selon le modèle de Slater, les premiers potentiels d'ionisation de He, des éléments de la 2^e ligne du tableau périodique, de Na, Mg, Al et Si. Comparez aux résultats expérimentaux.

Rayons atomiques

Les exercices qui portent sur la relation entre rayons de covalence et longueur de liaisons supposent seulement connue la règle d'additivité des rayons de covalence de deux atomes liés. D'autres exercices vous invitent à utiliser des données, dont certaines devront être recherchées dans le chapitre, pour obtenir une représentation de la forme de quelques molécules simples ; ils font appel à quelques notions simples de trigonométrie.

- 4.h** Les liaisons F—F et Br—Br ont respectivement pour longueur 0,142 et 0,228 nm. Quelle est la longueur de la liaison Br—F ? Quelle est la longueur hors-tout de la molécule F₂ (c'est-à-dire la dimension de l'espace qu'elle occupe, dans la direction de son plus grand axe) ?
- 4.i** Dessinez avec précision, à l'échelle de 20 cm pour un nanomètre, la « silhouette » définissant la forme extérieure et l'encombrement des molécules suivantes, en supposant que dans tous les cas les centres des atomes sont dans un même plan (ce qui n'est pas toujours vrai pour la dernière, car les plans contenant la liaison O—O et l'une des deux liaisons O—H peuvent former un angle dièdre).



- 4.j** Calculez la distance à laquelle se trouvent les centres des deux atomes d'hydrogène dans la dernière des molécules de l'exercice précédent. Comparez la valeur trouvée avec la distance directement mesurée sur le dessin que vous avez fait.

Réponses à QCM

Énoncés p. 103

Pour les questions 4.1 à 4.6, se référer à la section 4.4 Classification périodique et formation des ions.

4.1 a**4.2** b**4.3** a**4.4** b**4.5** b**4.6** b

4.7 a et d- Cs est le plus gros, Br est le plus petit ($\text{Cs} > \text{Ca} > \text{Ga} > \text{Br}$). Se référer à la section 4.5 Classification périodique et rayons atomiques.

- 4.8 b et c-** Sb est le plus gros, Se est le plus petit ($Sb > Te > As > Se$). *Se référer à la section 4.5 Classification périodique et rayons atomiques.*
- 4.9 b-** *Se référer à la section 4.4 Classification périodique et formation des ions.*
- 4.10 a et c-** Les réponses **b** et **d** sont inexactes car H est plus électronégatif que Li, il portera donc une charge partielle négative dans LiH. *Se référer à la section 4.4 Classification périodique et formation des ions.*
- 4.11 a-** La réponse **b** est erronée car l'affinité électronique peut être positive (cas de tous les éléments électronégatifs qui possèdent des formes anioniques stables) ou négative (cas des métaux alcalino-terreux, Be, Mg, etc. c'est alors le signe que les ions négatifs ne sont pas stables lorsqu'ils sont isolés). *Se référer à la section 4.4 Classification périodique et formation des ions.*
- 4.12 b et c-** Mg, P et Cl appartiennent à la 3^e période ; l'élément 51, antimoine Sb, possède $(15 + 2 \times 18)$ électrons, soit 3 électrons p, sa configuration externe est $5p^3$. *Se référer à la section 4.2 Classification périodique moderne.*
- 4.13 c et d-** *Se référer à la section 4.4 Classification périodique et formation des ions.*

La liaison chimique : du modèle de Lewis au modèle quantique

Introduction

On rencontre parfois des atomes à l'état isolé (gaz rares, hydrogène à très haute température, par exemple), mais cette situation est très rare. Le plus souvent les atomes s'associent entre eux pour former des édifices plus ou moins complexes. Ces édifices sont soit des molécules, pouvant comporter de deux à plusieurs milliers d'atomes, soit des assemblages d'atomes ou d'ions dans des cristaux. Selon le type de ces associations d'atomes, la matière peut se présenter sous divers états physiques : solide, liquide ou gazeux.

De nombreuses questions se posent : pourquoi les atomes s'assemblent-ils ? Qu'est-ce qui détermine la possibilité ou l'impossibilité de leurs assemblages ? De quoi dépend la proportion dans laquelle les atomes d'éléments différents s'unissent ? Pourquoi à une même température certains corps sont-ils solides, d'autres liquides ou gazeux ?

Notre but est de pouvoir répondre à ces questions et pour commencer, il faut examiner ce qu'est une liaison entre des atomes et comment elle peut se former ou se rompre.

Dans ce chapitre, la liaison est d'abord décrite selon le modèle de Lewis. La principale idée nouvelle sera que deux atomes peuvent avoir des électrons en commun et que la liaison est assurée par un doublet partagé entre deux atomes. Ce modèle a l'intérêt d'être simple et il est couramment utilisé lorsqu'il est suffisant pour répondre à certaines questions, mais nous verrons qu'il a des limites. C'est la raison pour laquelle nous devons envisager un autre modèle dans lequel l'électron n'est plus considéré comme une particule mais possède un caractère ondulatoire [3].

Le modèle quantique de l'atome permet de construire un nouveau modèle de la liaison. Celui-ci n'élimine pas le modèle antérieur de Lewis : il l'englobe, le complète et lui donne une portée plus grande. Le rôle important des doublets d'électrons est conservé mais l'état des électrons est décrit selon le formalisme propre à la mécanique ondulatoire. Il leur est attribué une fonction d'onde, ou orbitale moléculaire, comme il est attribué une orbitale atomique aux électrons appartenant en propre à un atome.

L'application de ce nouveau modèle à des molécules comportant plus de deux atomes soulève des difficultés mathématiques, en raison de la multiplicité et de la complexité des interactions entre les noyaux et les électrons. Il est donc nécessaire de faire des approximations, comme celle de la théorie de la liaison de valence, qui suppose que les liaisons sont indépendantes les unes des autres.

Une autre difficulté est d'expliquer avec ce modèle la géométrie des molécules telle qu'elle est connue par l'expérience. Pour y parvenir on introduira la méthode de l'hybridation des orbitales atomiques.

L'application de la mécanique quantique à la description de la structure de l'atome et de la liaison est un domaine en plein développement et nous verrons que même dans le cadre restreint qui est présenté ici, la méthode des orbitales moléculaires permet d'expliquer plusieurs problèmes où le modèle de Lewis présentait des limites : les liaisons multiples, les systèmes conjugués à électrons non localisés ; elle donne aussi une autre explication de l'hypervalence.

Préalables

- Modèle de Bohr de l'atome [3].
- Modèle quantique de l'atome [3].
- Organisation du nuage électronique ; configuration électronique ; couche de valence [3].
- Notion de stabilité d'un système en relation avec son énergie potentielle.
- Classification périodique des éléments [4].

1 Liaison entre deux atomes

Lorsqu'on dit de deux atomes qu'ils sont liés, ou qu'ils forment une liaison, que veut-on dire exactement ? En quoi consiste cette liaison et quelle est la nature de la force qui les maintient ensemble ? Ne peuvent-ils plus se séparer ?

1.1 Interaction entre deux atomes

Entre deux atomes, il peut se manifester deux types d'interactions : des forces de répulsion entre les nuages électroniques et entre les noyaux, qui portent des charges de même signe, et des forces d'attraction entre les électrons de l'un et le noyau de l'autre, qui portent des charges de signes contraires.

Si deux atomes, d'hydrogène par exemple, très loin l'un de l'autre, se rapprochent, il se manifeste d'abord entre eux une force d'attraction (l'attraction l'emporte sur la répulsion). Ils s'attirent mutuellement, de plus en plus fortement au fur et à mesure que la distance diminue. Puis, lorsque la distance de leurs noyaux devient très petite (de l'ordre de grandeur du diamètre atomique), la situation s'inverse : il se manifeste au contraire globalement, entre les deux atomes, une répulsion qui augmente très vite s'ils continuent à se rapprocher.

Entre les distances où les atomes s'attirent et celles où ils se repoussent, il existe une distance où les deux effets se compensent et pour laquelle les atomes se trouvent dans une position d'équilibre stable. S'ils s'éloignent un peu l'un de l'autre, la force d'attraction qui se manifeste aux plus grandes distances les rappelle l'un vers l'autre. Inversement, s'ils se rapprochent un peu, la force de répulsion qui se manifeste aux plus courtes distances tend à les écarter l'un de l'autre. Ils peuvent osciller autour de leur position d'équilibre, mais ils y sont toujours ramenés.

Ces oscillations ont réellement lieu : des atomes liés vibrent en permanence autour de leur position d'équilibre, comme deux masses réunies par un ressort. Les fréquences de ces vibrations

sont caractéristiques des atomes concernés et de leur mode de liaison. Elles se situent dans la gamme de fréquences du rayonnement infrarouge [3.1.1], dont l'absorption par la matière est susceptible d'exciter ces oscillations.

1.2 Énergie de liaison

QUESTION 5.A

Un ressort offre une analogie avec le cas des deux atomes d'hydrogène en interaction. Si on le comprime en rapprochant ses spires, ou si on l'étire en les écartant, il revient à sa longueur initiale quand l'action cesse. Que devient, quand le ressort est déformé par une force extérieure, le travail qui est dépensé pour modifier sa longueur ? Que peut-on dire de l'énergie du ressort, et de sa longueur, lorsqu'il est au repos ?

L'énergie potentielle du système formé par les deux atomes varie en fonction de leur distance, comme l'indique la figure 5.1. Elle est minimale pour la distance d'équilibre d_{eq} et elle ne peut être que plus grande pour toute autre valeur de la distance entre les deux noyaux.

En effet, pour écarter ou rapprocher les deux atomes à partir de leur distance d'équilibre, il faut fournir un travail contre la force de rappel qui se manifeste alors. Ce travail augmente l'énergie potentielle du système.

Comme tout système mécanique, celui que forment les deux atomes d'hydrogène a spontanément tendance à prendre l'état dans lequel son énergie est minimale et à y rester aussi longtemps qu'une action extérieure n'intervient pas.

Puisque ces deux atomes ne peuvent se séparer spontanément et qu'il faut fournir de l'énergie pour les séparer, on dit qu'ils sont liés, ou encore qu'il existe une liaison entre eux. La molécule H_2 , comme toutes les autres molécules, existe parce que son énergie est inférieure à celle des atomes séparés.

La différence d'énergie entre l'état atomes séparés et l'état atomes liés représente à la fois l'énergie qui est libérée lorsque la liaison se forme et celle qu'il est nécessaire de fournir pour

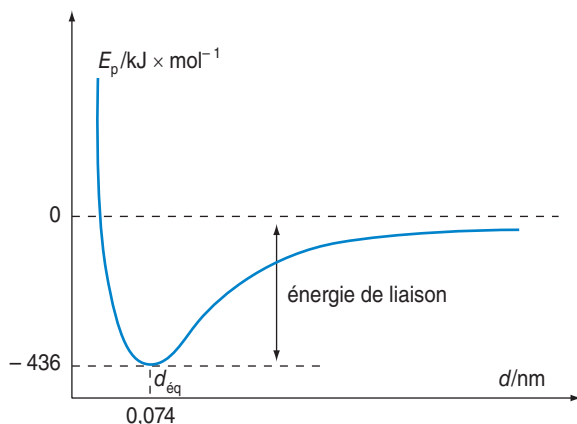


Figure 5.1 – Variation de l'énergie potentielle du système formé par deux atomes d'hydrogène, en fonction de la distance de leurs noyaux.

Par le jeu des attractions et des répulsions qui se manifestent entre deux atomes, il existe une distance pour laquelle l'énergie potentielle du système qu'ils forment est minimale ($d_{\text{eq}} = 0,074 \text{ nm}$). Deux atomes qui sont parvenus à cette distance forment une molécule. Ils ne peuvent être séparés que si on fournit un travail égal à l'énergie de liaison.

la rompre. On l'appelle énergie de liaison ; elle vaut $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la molécule de dihydrogène. Le tableau 5.1 donne les valeurs de quelques énergies de liaison.

La rupture des liaisons peut être provoquée soit par l'effet de la chaleur (thermolyse), soit par l'action du rayonnement (photolyse).

La distance d_{eq} correspond à la longueur de liaison. Le rayon de covalence d'un élément [4.5.1b] est égal à la moitié de cette distance dans la molécule symétrique de l'espèce simple correspondante (pour H : $0,074 \text{ nm}/2 = 0,037 \text{ nm}$).

On peut voir sur la figure 5.1 que l'énergie du système augmente très rapidement lorsque la distance entre les deux atomes devient inférieure à d_{eq} . Cela signifie que la force de répulsion augmente elle-même très vite et c'est pour cette raison que les atomes se comportent comme s'ils étaient des sphères compactes impénétrables les unes aux autres.

Tableau 5.1 Valeurs de quelques énergies de liaison, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Il s'agit des valeurs des énergies relatives à la dissociation des liaisons ; ce terme sera défini, et la convention de signe à son sujet précisée, en thermodynamique.

Liaisons simples									
H—H	436	C—H	415	N—H	391	O—H	463	F—F	158
H—F	563	C—C	344	N—N	159	O—O	143	Cl—Cl	243
H—Cl	432	C—Cl	328	N—O	175	O—F	212	Br—Br	193
H—Br	366	C—N	292	N—F	270	S—H	368	I—I	151
H—I	299	C—O	350	N—Cl	200	S—S	266		
Liaisons multiples									
C=C	615	C=O	724	C=N	614	N=N	418		
C≡C	812			C≡N	889	N≡N	946		

2 Modèle de Lewis de la covalence

Dans la molécule de dihydrogène de l'exemple précédent, la liaison est en définitive assurée par les deux électrons qui attirent à la fois les deux noyaux et les maintiennent unis. Ce type de liaison s'appelle **covalence**, ou **liaison covalente**.

Mais pourquoi deux atomes d'hélium, s'approchant l'un de l'autre, ne s'unissent-ils pas ? Et pourquoi les atomes d'hydrogène ne s'unissent-ils que deux par deux ? Un troisième atome ne pourrait-il pas se lier à l'un de ceux qui ont déjà formé une molécule diatomique ?

Une liaison ne se forme pas toutes les fois qu'un atome en rencontre un autre, certaines conditions doivent être remplies. Le modèle de Lewis (physicien américain, 1875-1946) de la covalence définit ces conditions ; il utilise la représentation simplifiée de la configuration électronique externe déjà indiquée [3.10.6].

2.1 Caractéristiques du modèle

La liaison covalente, ou liaison par électrons partagés, est assurée par un doublet d'électrons commun aux deux atomes. Ce doublet peut avoir deux origines.

a) Schéma de la covalence proprement dite

Chacun des deux atomes fournit un des électrons de sa couche externe occupant seul une case quantique (électron célibataire). Ces deux électrons s'apparient pour constituer le doublet commun aux deux atomes :



Exemples

– Formation de la molécule de dichlore Cl_2 :



– Formation de la molécule d'ammoniac NH_3 :



Comme l'illustrent ces exemples, les doublets d'électrons – communs ou non à deux atomes – peuvent être représentés dans les formules soit par deux points, soit par un tiret.

b) Schéma de la coordinence¹

L'un des deux atomes (le donneur) fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe. L'autre (l'accepteur) qui comporte une lacune électronique dans sa couche externe (symbolisée par un rectangle) reçoit ce doublet (symbolisé par un tiret) :

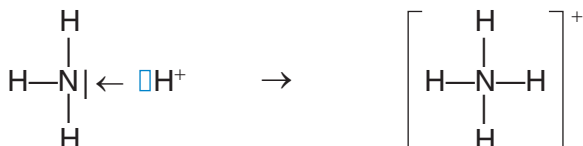


Exemple

– Combinaison de H^+ et Cl^- pour former la molécule HCl :



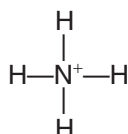
– Formation de l'ion ammonium NH_4^+ à partir de l'ammoniac NH_3 en présence d'un acide, source d'un ion H^+ :



1. Appelée également liaison de coordination, ou liaison dative.

Ainsi l'ion NH_4^+ comporte-t-il trois liaisons N—H qui existaient déjà dans l'ammoniac et qui s'étaient formées par covalence et une liaison N—H qui se forme par coordinence. Mais seule l'histoire de la quatrième liaison la distingue des autres et en définitive, les quatre liaisons N—H sont indiscernables.

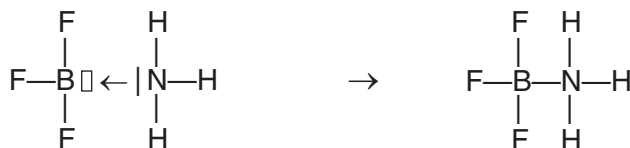
Dans la formule ci-dessus, la charge + de l'ion NH_4^+ est affectée globalement à l'ensemble qui contient un proton de plus qu'il ne contient d'électrons. Une autre représentation consiste à attribuer à l'azote une charge formelle¹ + 1 :



L'azote a en effet fonctionné comme donneur et s'est appauvri en électrons : le doublet qui lui appartenait en propre est devenu un doublet partagé ; il en a perdu la moitié soit l'équivalent de la charge d'un électron. L'ion H^+ a, au contraire, récupéré une charge négative équivalente à celle d'un électron et ne porte plus de charge.

Pour évaluer ces charges formelles plus simplement, on peut imaginer que lorsque la liaison est brisée, chaque atome récupère l'un des électrons du doublet mis en commun. Dans l'exemple de NH_4^+ , après rupture des quatre liaisons N—H , l'azote se trouvera entouré de quatre électrons de valence alors qu'il en possède normalement cinq : il porte donc une charge formelle + 1. Par contre, les quatre hydrogène disposeront chacun d'un électron, ce qui est leur situation normale ; ils ne portent donc pas de charge formelle.

Autre exemple : le trifluorure de bore BF_3 et l'ammoniac NH_3 forment un complexe par coordinence :



Le composé formé est globalement neutre, puisqu'il résulte de la réunion de deux molécules neutres. Mais on peut faire figurer sur N (donneur) une charge + et sur B (accepteur) une charge -. En effet, si on imagine de rompre la liaison B—N en donnant un électron à B et l'autre à N, on voit que, par rapport aux molécules initiales, B a gagné un électron et N en a perdu un.

La somme algébrique des charges formelles est soit nulle si la molécule est neutre, soit égale à la charge globale s'il s'agit d'un ion.

Les conditions de formation d'une liaison covalente sont donc clairement définies : les deux atomes doivent soit posséder tous deux un électron célibataire, soit posséder l'un un doublet disponible et l'autre une lacune électronique.

1. L'expression charges formelles signifie qu'il s'agit de charges résultant d'un bilan théorique, non de charges ayant réellement, ou physiquement, ces valeurs. Ici, la charge réelle de l'azote dépend aussi d'autres facteurs, comme la polarisation des liaisons N—H [5.2.2].

QUESTION 5.B

Pouvez-vous maintenant formuler vous-même clairement la raison pour laquelle l'hélium ne forme pas de molécule, et celle pour laquelle l'hydrogène ne forme que des molécules diatomiques ?

c) Rupture d'une liaison

En cas de rupture d'une liaison covalente, par exemple au cours d'une réaction, on retrouve les deux schémas de la covalence et de la coordinence, mais inversés.

Les atomes qui se séparent peuvent conserver chacun l'un des électrons du doublet qui leur était commun : c'est le schéma de la rupture homolytique. Dans d'autres cas, l'un d'eux conserve le doublet et l'autre présente un lacune électronique : c'est le schéma de la rupture hétérolytique.

d) Électrons liants et non liants

Les exemples précédents montrent que, parmi les électrons externes, certains seulement participent à la formation des liaisons. Très fréquemment il subsiste dans la couche externe des atomes, une fois les liaisons formées, des doublets inemployés (voir par exemple, ci-dessus, le cas du chlore dans les molécules Cl_2 ou HCl).

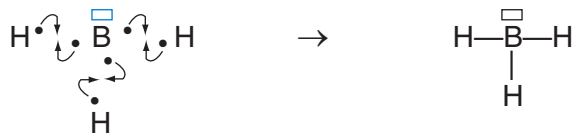
Les **doublets** assurant des liaisons sont dits **liants**. Ceux qui n'assurent pas de liaisons sont dits **non liants** ; on les appelle aussi **doublets libres**, ou **paires libres** et également doublets n .

• **Exemples** Dans l'ammoniac (ci-dessus) l'azote possède trois doublets liants et un doublet non liant. Dans l'eau, l'oxygène possède deux doublets liants et deux doublets non liants :



D'autre part, la formation des liaisons ne conduit pas nécessairement à la saturation des couches externes par huit électrons (configuration de gaz rare). Il peut subsister dans la molécule des lacunes électroniques représentées par des cases vides sur certains atomes.

⚡ **Exemple** Dans l'hydrure de bore BH_3 , le bore possède une orbitale restée vide :



Il y a donc, au total, dans les couches externes de la molécule BH₃, trois doublets liants et une lacune électronique.

e) Liaisons multiples

Deux atomes peuvent mettre en commun plus d'un doublet électronique. Ils s'unissent alors par une **liaison double** (deux doublets communs) ou **triple** (trois doublets communs).

Exemples Dioxygène :



et diazote :



La théorie de Lewis ne distingue pas les deux (ou trois) liaisons d'une liaison multiple. Nous verrons plus tard [5.4.4] qu'elles ne sont pas de même nature ; l'une d'entre elles est une **liaison σ** et les autres des **liaisons π** .

f) Recherche et représentation de la structure des édifices covalents

Le comportement chimique des molécules dépend très directement du nombre et de la nature des liaisons (σ ou π) entre leurs atomes, ainsi que de l'existence de doublets non liants ou de lacunes électroniques.

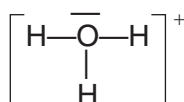
Décrire la structure électronique d'une molécule consiste à préciser le rôle de tous les électrons des couches externes de tous ses atomes.

En premier lieu, il faut construire le squelette le plus probable de la molécule en respectant les règles suivantes : les atomes d'hydrogène sont toujours en bout de chaîne ; les atomes les plus électronégatifs sont généralement en bout de chaîne et les moins électronégatifs en position centrale (l'oxygène lié à un hydrogène pourra faire exception).

Pour établir la structure, on dénombre les électrons de valence (en rajoutant éventuellement autant d'électrons que de charges – sur la molécule et en retranchant autant d'électrons que de charges +) et on en déduit le nombre de doublets qui interviennent. On pourra éventuellement s'aider de la configuration électronique externe des atomes constitutifs de la molécule. Cette information est utile, non pour décrire un mode de formation réel des molécules, mais pour avoir une distribution raisonnable des électrons dans la molécule.

On construit ensuite la structure en entourant chaque atome d'un octet d'électrons.

Ainsi, l'ion hydronium H_3O^+ qui comporte 8 électrons de valence (1 pour chaque hydrogène, 6 pour l'oxygène, – 1 pour la charge positive) est construit avec trois liaisons équivalentes O—H ayant chacune un doublet, plus un doublet libre sur l'oxygène.

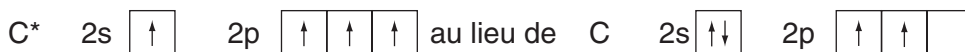


Des formules telles que celles qui viennent d'être établies pour BH_3 , O_2 , N_2 , H_2O , NH_3 et H_3O^+ , montrant le nombre et le rôle (liant ou non liant) des doublets externes de chaque atome, ainsi que la présence éventuelle de lacunes électroniques (symbolisées par des cases vides), sont appelées formules (ou représentations) de Lewis.

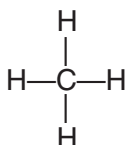
g) États de valence

Le carbone a pour configuration électronique $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Il possède deux électrons célibataires ($2p$) et devrait donc former deux liaisons covalentes. Or le composé le plus simple de C et H est CH_4 (méthane) et non CH_2 et, dans la quasi-totalité de ses composés, le carbone forme de même quatre liaisons.

Pour pouvoir former quatre liaisons covalentes, il faut disposer de quatre électrons célibataires et ce résultat peut être obtenu si l'un des deux électrons $2s$ passe dans la troisième case $2p$:



Il n'y a plus alors de difficulté conceptuelle pour former le méthane :



La configuration $1s^2, 2s^2, 2p^2$ est celle de l'état fondamental : la configuration $1s^2, 2s^1, 2p^3$ correspond à un autre état de valence du carbone.

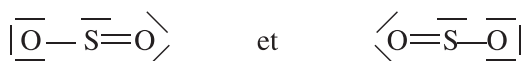
De même, le phosphore (K, L, $3s^2, 3p^3$) possède deux composés chlorés : PCl_3 et PCl_5 . Il n'y a pas de difficulté particulière à construire la molécule PCl_3 , en utilisant ses trois électrons célibataires $3p$. Nous allons voir par la suite comment construire PCl_5 .



Dans les états de valence qu'on est ainsi conduit à envisager, il n'y a pas lieu de faire une distinction entre les électrons célibataires s , p ou d , du point de vue de leur capacité à former une liaison et de la nature de cette liaison.

Au lieu de multiplier les électrons célibataires dans un état de valence hypothétique, on peut au contraire constituer plus de doublets que n'en comporte l'état fondamental des atomes impliqués pour lesquels la règle de Hund est respectée.

Exemple Pour le dioxyde de soufre SO_2 (avec 9 doublets), deux formules en accord avec la règle de l'octet sont possibles :



Le soufre, élément le moins électronégatif, est placé au centre de la molécule. L'un des atomes d'oxygène est lié au soufre par deux doublets (soit une liaison σ et une liaison π) l'autre est lié par un seul doublet, fourni par le soufre, selon une liaison de coordinence. Pour cela il faut imaginer un regroupement des six électrons de cet oxygène en trois doublets, correspondant à un état de valence différent de son état fondamental. Les deux liaisons S–O seraient différentes (l'une double et l'autre simple) ce qui n'est pas observé expérimentalement, les deux liaisons ayant la même longueur. Mais l'existence de ces deux formules possibles, selon Lewis, va nous permettre de lever cette contradiction [5.2.3].

Pour établir la structure électronique des molécules, on peut ainsi faire intervenir des états de valence particuliers des atomes, *a priori* moins stables que l'état fondamental. Mais on trouve une justification de principe à ce procédé en considérant que la possibilité de former un plus grand nombre de liaisons (par exemple, quatre au lieu de deux pour le carbone) compense largement l'énergie qu'il faut virtuellement apporter pour faire passer l'atome dans l'état de valence nécessaire.

Du reste, il s'agit seulement d'états virtuels, relevant d'un modèle et non de réels états excités [3.10.5]. Leur utilisation sur le papier ne suppose pas qu'on leur attribue une existence physique réelle et il serait erroné de penser que les atomes prennent d'abord ces configurations particulières et forment ensuite des liaisons. Il s'agit seulement de décrire et de justifier au mieux les capacités de former des liaisons qu'on observe expérimentalement.

h) Octet étendu et hypervalence

Les éléments de la deuxième période suivent assez bien la règle de l'octet, ce qui n'est plus le cas pour les éléments situés plus bas dans la classification périodique. Si on veut décrire la liaison dans PCl_5 avec autant de doublets de liaison que de liaisons, alors l'atome de phosphore doit être entouré par 10 électrons de valence, une paire sur chaque liaison P—Cl. De même, dans SF_6 , le soufre doit s'entourer de 12 électrons de valence si on veut que chaque atome F soit relié au S par un doublet.

Des systèmes de ce type, pour lesquels il y a plus d'un octet d'électrons sur au moins un atome, sont appelés hypervalents, on dira que leur octet est étendu.

L'explication usuelle pour l'hypervalence (par exemple PCl_5) et pour l'extension de l'octet en général (certaines structures de Lewis de SO_4^{2-}) se réclame de la disponibilité d'orbitales d vacantes de basse énergie, qui peuvent accueillir les électrons supplémentaires. Selon cette explication, un atome P peut accueillir plus de 8 électrons s'il utilise ses orbitales d vacantes. Ainsi dans PCl_5 , il faut impliquer au moins une orbitale 3d. La rareté de l'hypervalence dans les composés des éléments de la deuxième période est alors attribuée au fait qu'il n'y a pas d'orbitales 2d pour ces éléments. Cependant une bien meilleure raison pour la rareté de l'hypervalence en deuxième période peut être la difficulté géométrique de rassembler plus de 4 atomes autour d'un atome central de petite taille, ce qui n'a que peu de rapport avec des orbitales d. Des calculs de structure électronique suggèrent que l'explication traditionnelle donne une importance bien trop grande au rôle des orbitales d dans les composés hypervalents. Nous verrons au paragraphe 5.4.7 qu'on peut expliquer l'hypervalence sans avoir du tout recours aux orbitales d.

QUESTION 5.C

L'azote se trouve au-dessus du phosphore, dans la même colonne du tableau périodique, et il a donc la même configuration électronique externe que lui. Pourquoi alors existe-t-il seulement NCl_3 et pas NCl_5 ?

2.2 Polarisation des liaisons. Modèle ionique

Lorsque deux atomes liés par covalence sont identiques (cas d'une liaison homo-nucléaire, comme dans H_2 ou Cl_2), le doublet qu'ils ont en commun est équitablement partagé entre eux. Il se trouve, en moyenne, à égale distance des deux noyaux. L'ensemble du nuage électronique est symétrique par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de la liaison et équidistant des deux noyaux.

Si les deux atomes ne sont pas identiques (cas d'une liaison hétéro-nucléaire, comme dans HCl ou CO), l'un est toujours plus électronégatif que l'autre [4.4.7] et il attire plus fortement le doublet. Celui-ci n'est donc plus, en moyenne, au centre de la liaison, et le nuage électronique n'est plus globalement symétrique : il est déplacé vers l'élément le plus électronégatif. On dit dans ce cas que la **liaison covalente** est **polarisée**.

Ayant plus ou moins accaparé le doublet, l'élément le plus électronégatif présente un excès de charge négative. Par conséquent, l'autre présente un déficit de charge négative, ou encore un excès de charge positive. Ces charges sont notées δ^+ et δ^- .

Exemple



- Dans le cas d'une liaison formée par covalence, δ a une valeur comprise entre 0 et 1, la valeur 0 correspondant à une liaison covalente pure, non polarisée, entre deux atomes identiques. La valeur limite 1 est le résultat d'un transfert total vers l'atome le plus électronégatif de l'électron provenant de l'autre atome.
- Dans le cas d'une liaison formée par coordinence, δ est certainement positif ; la valeur limite est 2 puisqu'il s'agirait (cas très hypothétique) du transfert total du doublet de l'atome donneur vers l'accepteur.

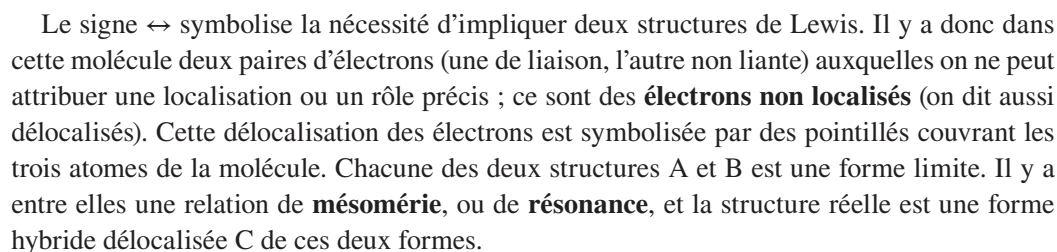
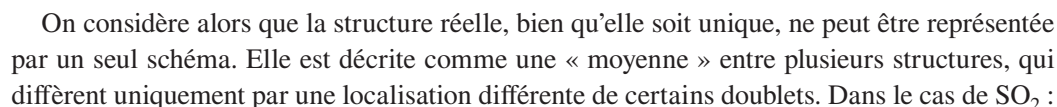
Le bilan global du cas limite est donc le transfert d'électron de l'élément le moins électronégatif au plus électronégatif. Cette situation se rencontre lorsqu'il existe une très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes. Le résultat est la formation de deux ions :



Dans ce cas, on parle alors souvent de **liaison ionique** ou d'interaction ionique. Mais il s'agit d'une situation limite, qui n'est jamais réalisée à 100 %. Même entre Na et F, situés aux extrêmes de l'échelle des électronégativités, les charges δ n'atteignent que $\pm 0,9$.

On peut donc considérer qu'il n'existe qu'un type de liaison : covalente, soit symétrique, soit polarisée plus ou moins fortement, et pouvant à l'extrême tendre vers le schéma de la structure ionique.

Il arrive que, pour une molécule ou un ion, on puisse concevoir deux ou plusieurs structures électroniques, sans avoir de bonnes raisons pour choisir préférentiellement l'une d'elles et écarter les autres. On l'a vu précédemment pour le dioxyde de soufre SO_2 qui possède 9 doublets conduisant à l'écriture de deux formules de Lewis respectant la règle de l'octet :



- les deux oxygènes sont représentés identiquement, avec deux doublets non liants, ne participant pas à la liaison ;
- quatre électrons délocalisés entre les trois atomes, un provenant de chaque oxygène et deux fournis par le soufre.

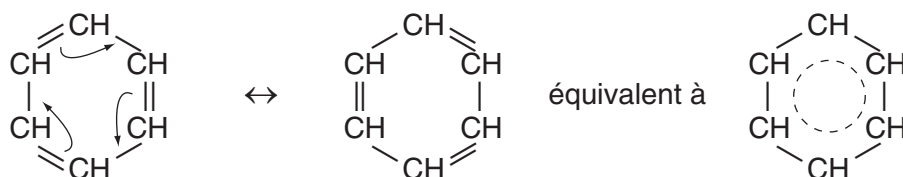
Les formes limites n'ont pas de réalité physique et le composé qu'elles décrivent n'est pas un mélange de molécules différentes. Les molécules de ce composé ne prennent pas non plus alternativement des structures différentes. Il n'y a qu'une sorte de molécules (de SO_2 par exemple), qui ont un certain degré de ressemblance avec chaque forme limite.

• **Exemple** Le composé habituellement représenté par $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ est mieux décrit comme un hybride de deux formes limites :



La première met l'accent sur la présence d'électrons π [5.2.1] sur la première et la dernière liaison, la seconde montre, entre autres, l'existence d'un pôle positif sur le premier atome de carbone. De fait, certaines réactions de ce composé sont bien expliquées par cette particularité.

Les électrons non localisés sont des électrons π ou des électrons n [5.2.1]. La mésomérie intervient en particulier dans les structures **conjuguées**, où alternent des liaisons simples et multiples, comme dans le composé ci-dessus ou encore comme dans le benzène :



Les trois doublets π présents dans la structure du benzène ne sont pas localisés sur trois liaisons carbone-carbone particulières ; ils appartiennent à l'ensemble des six liaisons du cycle, qui sont de ce fait équivalentes. Mais trois doublets ne peuvent pas se trouver en permanence sur six liaisons et celles-ci ne peuvent donc pas être toutes des vraies doubles liaisons. Chacune présente un caractère partiel de double liaison, suggéré par la représentation en pointillés [voir aussi 5.3.2e].

Il existe une preuve expérimentale de cette situation : la longueur moyenne des liaisons simples C—C est 0,154 nm, celle des liaisons doubles C=C est 0,135 nm, et les six liaisons carbone-carbone du cycle benzénique ont toutes la même longueur, intermédiaire entre ces deux valeurs, soit 0,140 nm.

2.4 Notion de valence

On appelle usuellement **valence** le nombre de liaisons qu'un élément peut former. La formule des composés hydrogénés des éléments de la deuxième période (LiH, BeH₂, BH₃, CH₄, NH₃, H₂O, HF) permet, par exemple, d'attribuer à chacun d'eux une valence égale au nombre d'atomes d'hydrogène auxquels il se lie. La valence apparaît donc directement liée au nombre d'électrons externes ou périphériques.

Mais dans de très nombreux cas, la valence d'un élément n'a pas une valeur aussi clairement définie. Souvent un élément peut former un nombre variable de liaisons selon son état de valence, c'est-à-dire selon la façon dont il utilise ses électrons : le carbone peut avoir les valences 2 et 4, le phosphore les valences 3 et 5, l'iode les valences 1, 3, 5 et 7, etc.

D'autre part, dans les structures à électrons non localisés [5.2.3], la valence des éléments peut ne pas avoir une valeur bien déterminée. Ainsi dans SO₂ le premier atome d'oxygène forme, selon la structure (forme limite) considérée, soit une soit deux liaisons et dans la structure réelle, suggérée par la représentation de certaines liaisons en pointillés, la notion de valence n'a plus vraiment de sens.

On utilise aussi, pour décrire l'état de liaison d'un atome, le **nombre de coordination**. Il est égal au nombre d'atomes liés à celui qu'on considère, quelle que soit la nature, simple ou multiple, des liaisons.

2.5 Limites et insuffisances du modèle de Lewis

Le modèle de Lewis de la liaison chimique est intéressant par sa simplicité. Il permet d'interpréter d'une façon satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons qui constituent les bases de toute analyse de la réactivité. Il constitue une référence suffisante, largement utilisée, pour une grande partie de la chimie descriptive, minérale et organique.

Mais il ne traite que les liaisons simples, doubles ou triples et s'avère mal adapté à la description de structures d'un type intermédiaire, comme celle du benzène par exemple. Le procédé consistant à écrire plusieurs formules mésomères pour un même composé, lorsqu'il s'agit de décrire des structures comportant des électrons non localisés, est lourd à utiliser.

D'autre part, le modèle de Lewis n'apporte pas d'éléments de justification, d'interprétation ou de prévision sur des points comme : l'orientation géométrique des liaisons, la différence de comportement chimique entre les liaisons π et les liaisons σ (par exemple : réactions d'addition sur les doubles liaisons), l'existence de l'ion H_2^+ (liaison par un seul électron), le paramagnétisme du dioxygène, etc.

Les modèles quantiques vont apporter des réponses sur ces divers points.

3 Orbitales atomiques hybrides

3.1 Principe de recouvrement maximum des orbitales atomiques

Si on admet, selon Lewis, que la liaison entre deux atomes A et B est due à la mise en commun de deux électrons (pour une liaison simple) il faut maximiser au mieux la probabilité de présence de ces électrons entre les noyaux. Nous connaissons la « forme » des orbitales atomiques [3.6.5] définissant ces probabilités de présence dans un atome. Il suffit de placer les orbitales atomiques des deux atomes A et B en recouvrement maximum, compte tenu de la distance internucléaire, pour obtenir la plus grande probabilité de présence des électrons entre les noyaux. Les figures 5.2 ci-dessous illustrent ce recouvrement entre quelques orbitales. Il est nécessaire qu'il soit positif. Il faudra donc aussi tenir compte du signe de ces fonctions qui est généralement positif pour les orbitales ns (produit d'un polynôme en r et d'une exponentielle décroissante en r), du signe de x , y , z respectivement pour np_x , np_y et np_z . Il suffit alors de choisir l'orientation des axes internucléaires pour mettre en recouvrement les lobes de même signe.

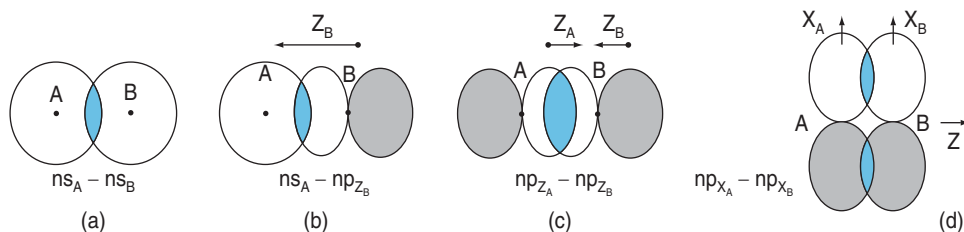


Figure 5.2 – Différents types de recouvrement entre orbitales atomiques (les volumes en grisé sont relatifs aux lobes où la fonction est négative).

Les trois premiers exemples de recouvrement (a, b, c) admettent l'axe internucléaire comme axe de symétrie de révolution ; il s'agit de recouvrements axiaux, qualifiés de recouvrements σ , les orbitales atomiques ayant le même axe. Dans le dernier cas (d) les deux orbitales p_x (ou p_y), l'axe z étant l'axe internucléaire, ne sont pas portées par le même axe ; elles se recouvrent latéralement. On parle de recouvrement π . Il est facile d'admettre que pour une même distance internucléaire, le recouvrement axial est plus efficace que le recouvrement latéral.

Ainsi, une liaison covalente σ (mise en commun de deux électrons célibataires) sera représentée par le recouvrement axial entre deux orbitales centrées respectivement sur A et B et contenant chacune un des électrons. La liaison de coordinence sera traitée de façon identique à ceci près que l'orbitale du donneur contiendra, *a priori*, le doublet tandis que celle de l'accepteur devra être vide. Les recouvrements de type (d) concernent une liaison covalente π .

3.2 Orbitales atomiques hybridées

a) Définition

L'utilisation des orbitales np_x , np_y et np_z permet de satisfaire le principe de recouvrement mais conduit presque systématiquement, pour des molécules polyatomiques, à des angles de liaisons de 90 degrés, souvent en contradiction avec l'expérience. Il nous faut donc transformer la base d'orbitales ns , np_x , np_y , np_z . Pour cela, il suffit d'en construire des combinaisons linéaires en s'appuyant sur le théorème qui démontre que si les fonctions sont de même énergie, toute combinaison linéaire est encore de même énergie¹.

On peut donc définir de nouvelles fonctions ou orbitales atomiques **hybrides** h_i sur la base des fonctions ns et np :

$$h_i = c_{1i} ns + c_{2i} np_x + c_{3i} np_y + c_{4i} np_z \quad (i = 1, 4)$$

c_{1i} , c_{2i} , c_{3i} et c_{4i} étant les coefficients du développement.

Plusieurs cas sont envisageables.

- Hybridation **digonale** ou **sp**.

Combinaison linéaire de ns et d'une seule fonction np (p_z , par convention) pour obtenir deux hybrides **digonales**, $di_i = c_{1i} ns + c_{4i} np_z$ ($i = 1, 2$) et deux orbitales « pures » non hybridées np_x et np_y ce qui correspond à une configuration : $di_1 di_2 np_x np_y$.

- Hybridation **trigonale** ou **sp²**.

En combinant une fonction s et deux fonctions p (p_x et p_y , toujours par convention) conduisant à trois hybrides **trigonales**, $tr_i = c_{1i} ns + c_{2i} np_x + c_{3i} np_y$ ($i = 1, 3$) et une orbitale pure np_z pour une configuration : $tr_1 tr_2 tr_3 np_z$.

- Hybridation **tétraгонаle** ou **tétraédrique**, **sp³**.

Combinaison de l'ensemble des fonctions s et p pour obtenir **quatre hybrides** tétraгонаles $te_i = c_{1i} ns + c_{2i} np_x + c_{3i} np_y + c_{4i} np_z$ ($i = 1, 4$) soit une configuration : $te_1 te_2 te_3 te_4$.

1. En fait contrairement au cas précédent [3.6.4] où l'on a défini les fonctions $2p_x$ et $2p_y$ à partir de $2p_1$ et $2p_{-1}$, dans le cas présent les fonctions s et p n'étant que d'énergies voisines l'approximation sera d'autant plus justifiée que cette différence énergétique sera faible.

QUESTION 5.D

Pourquoi ne prévoit-on pas une hybridation sur la base de deux ou trois orbitales p (sans orbitale s) ?

b) « Forme » et géométries des orbitales hybrides

Dans le cas de l'hybridation sp les deux combinaisons linéaires sont la somme et la différence des orbitales s et p_z . Rappelons qu'il s'agit d'une combinaison d'OA centrées sur un même atome. Les figures [5.3] illustrent la forme de ces hybrides disposées à 180 degrés l'une de l'autre selon l'axe de symétrie Oz. Elles présentent un lobe positif volumineux et un petit lobe négatif, les signes étant ceux de l'orbitale hybride dans chaque région de l'espace. Dans la région de l'espace où l'orbitale p_z est positive, les deux orbitales s et p_z s'ajoutent ; par contre ces deux orbitales se retranchent dans la région où p_z est négative ; c'est cette dernière orbitale qui impose son signe à leur somme algébrique.

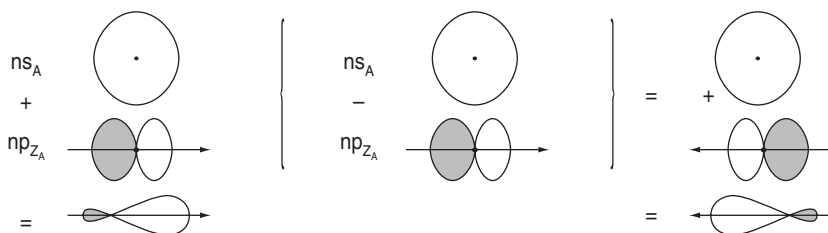
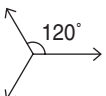
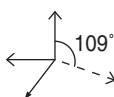


Figure 5.3 – « Formes » des hybrides sp .

Quant à l'hybridation sp^2 , le mélange de p_x et p_y seules mènerait à deux nouvelles fonctions p_δ et $p_{\delta'}$ (voir réponse à la question 5.D) ; la combinaison avec la fonction s conduit à trois hybrides de mêmes formes générales que les hybrides sp . Les axes de symétrie de révolution sont dans le plan xOy et font un certain angle entre eux. Si on décide, *a priori*, (et pour nous ce sera le cas) que ces hybrides sont équivalentes, comme le sont les trois fonctions p , l'angle ne peut être que de 120 degrés. Enfin, la combinaison de l'orbitale s et des trois orbitales p conduit à quatre hybrides tétraédrales sp^3 équivalentes dont les axes de révolution font entre eux un angle de $109^\circ 28'$ selon une parfaite symétrie tétraédrique.

Le tableau 5.2 illustre ces résultats.

Tableau 5.2 Symétries engendrées par différentes hybridations.

Mode	OA concernées par l'hybridation	OA pures non hybridées	Symétrie des OA hybridées
sp	s, p_z	p_x, p_y	$\delta_2 \leftarrow \bullet \rightarrow \delta_1$ linéaire
sp^2	s, p_x, p_y	p_z	 120° plane
sp^3	s, p_x, p_y, p_z		 109° tétraédrique

c) Recouvrement σ , recouvrement π

La première conséquence de l'utilisation d'orbitales atomiques hybrides est d'augmenter le recouvrement axial de type σ pour la même distance internucléaire, et donc la probabilité de trouver les électrons entre les deux atomes. Un deuxième type de recouvrement, latéral de type π (selon la figure 5.2 d) peut être envisagé entre orbitales pures, non hybridées.

Ainsi, à partir de la formule de Lewis, définissant le nombre de simples et doubles liaisons, on peut déterminer le mode d'hybridation des atomes de la molécule selon le schéma suivant :

nombre de liaisons σ = nombre d'orbitales hybrides ;

nombre de liaisons π = nombre d'orbitales pures ;

d'où le mode d'hybridation de l'atome et la géométrie moléculaire.

d) Quelques exemples

► BeH_2

Le béryllium doit être dans un état de valence $1s^2 2s^1 2p^1$ pour former deux liaisons σ Be-H. Deux orbitales hybrides équivalentes sont donc nécessaires d'où une hybridation sp pour Be dont la configuration électronique peut alors s'écrire : $di^1 di^1 p_x^0 p_y^0$.

Les deux hybrides sont en recouvrement maximum avec les orbitales $1s$ des hydrogènes, la molécule est linéaire, car les orbitales hybrides forment entre elles un angle de 180° .

► BH_3

À partir de son état de valence, $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$, le bore forme trois liaisons σ , d'où la nécessité de trois hybrides sp^2 selon une configuration $tr_1 tr_1 tr_1 2p_z^0$. Les trois liaisons B-H sont identiques, les trois hybrides sont équivalentes, en recouvrement avec les orbitales $1s_H$: la molécule est plane, les angles entre les liaisons B-H sont de 120° .

► CH_4

L'état de valence $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ du carbone conduit à quatre liaisons σ C-H équivalentes, nécessitant une hybridation sp^3 , une configuration électronique $te^1 te^1 te^1 te^1$ d'où une géométrie tétraédrique de la molécule.

► C_2H_4

La formule développée $\text{C}=\text{C}$ montre que chaque atome C est concerné par 2 liaisons σ C-H et une liaison σ C-C, 1 liaison π C-C, soit 3 liaisons σ et 1 liaison π , ce qui implique une hybridation sp^2 pour chaque C et une configuration $tr^1 tr^1 tr^1 2p_z^1$. Les deux orbitales $2p_z$ non hybridées conduisent, par recouvrement latéral, à la liaison π . Ce recouvrement n'est possible que si les deux orbitales $2p_z$ des deux atomes de carbone sont définies selon deux axes z parallèles : la molécule est plane, les angles de liaison sont voisins de 120° .

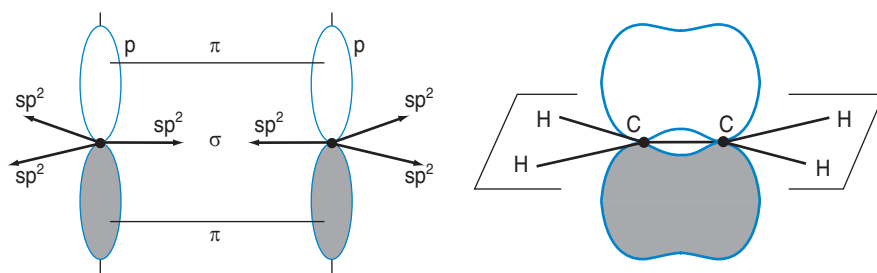


Figure 5.4 – Structure de la molécule d'éthylène.

QUESTION 5.E

Établissez comme nous venons de le faire pour l'éthylène le schéma de liaison de la molécule de formaldéhyde $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$.

► C_2H_2

La triple liaison $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ prévoit 2 liaisons σ et 2 liaisons π par carbone, soit la nécessité de 2 hybrides et 2 orbitales non hybridées pour chacun d'entre eux ; l'hybridation sp conduit à la configuration : $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$. La molécule est linéaire. Le recouvrement entre orbitales $2p_x$ d'une part et $2p_y$ d'autre part explique les deux liaisons π .

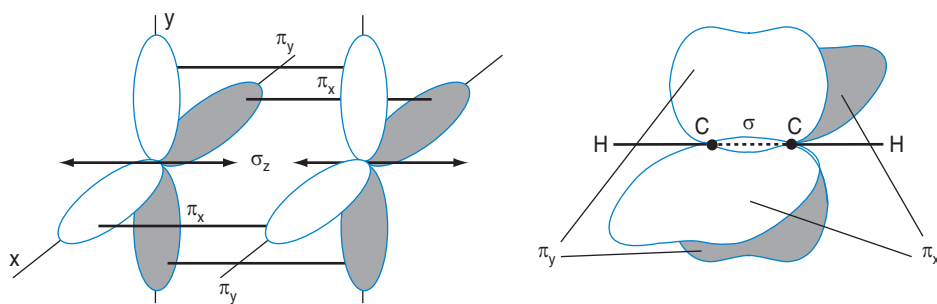


Figure 5.5 – Structure de la molécule d'acétylène.

► H_2O

La structure de Lewis comporte deux liaisons σ et deux doublets non liants localisés sur l'oxygène. Plusieurs modes d'hybridation sont *a priori* possibles. L'hybridation sp^3 et une configuration $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ de l'oxygène conduisent à des paires d'électrons non liants en moindre répulsion électronique. Dans cette hypothèse, l'angle $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ est prévu aux environs de 109° .

e) Hybridation et délocalisation des électrons π

L'existence de structures dans lesquelles certains électrons ne peuvent être localisés sur une seule liaison ou un seul atome a déjà été signalée [5.2.3]. Cette situation se rencontre dans les systèmes conjugués où on trouve des électrons π séparés par une liaison simple d'autres électrons π ($A=B-C=D$), d'électrons non liants ($A=B-\bar{C}$) ou d'une orbitale vide ($A=B-\bar{C}$).

Ces structures peuvent être décrites par le procédé de la mésomérie, en utilisant simultanément plusieurs formules dont on dit qu'elles sont en **résonance**. Lorsqu'il a été question de ce sujet [5.2.3], des expressions approximatives telles que mélange ou moyenne de plusieurs structures de Lewis ont dû être employées. Le modèle de l'hybridation des orbitales atomiques propose une solution **unique** satisfaisant chacune des formules mésomères et illustre, par le recouvrement des orbitales non hybridées, la délocalisation des électrons π .

Pour le benzène, par exemple, chaque atome de carbone participe par une liaison σ C-H, deux liaisons σ C-C et une liaison π C-C, ce qui implique une hybridation sp^2 et une configuration électronique $tr^1 tr^1 tr^1 2p_z^1$. À la condition que la molécule soit plane, les axes z, axes de symétrie des fonctions $2p_z$ de chaque carbone sont parallèles ; ces orbitales se trouvent toutes en situation de se recouvrir latéralement. Ce recouvrement de proche en proche démontre la délocalisation des six électrons π sur l'ensemble du squelette σ de la molécule. L'hybridation se trouve en accord avec la planéité de la molécule et le caractère de double liaison entre les atomes de carbone du benzène.

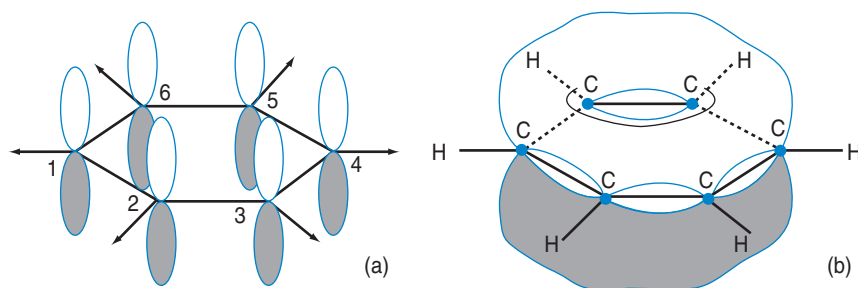


Figure 5.6 – Structure de la molécule de benzène C_6H_6 .

(a) Les six atomes de carbone, tous dans l'état d'hybridation sp^2 , forment six liaisons σ par recouvrement coaxial d'orbitales hybrides. L'orientation coplanaire, à 120° , des orbitales hybrides (tableau 5.1) conduit tout naturellement les atomes de carbone à se placer aux sommets d'un hexagone régulier. Les six orbitales hybrides encore disponibles sont utilisées pour former des liaisons C-H, elles ont leurs axes dans le plan de cet hexagone et la molécule est donc entièrement plane (toutes les liaisons, C-C ou C-H, sont coplanaires).

(b) Les six orbitales p non hybridées, dont les axes se trouvent ainsi parallèles, se recouvrent latéralement avec leurs voisines pour former en définitive un nuage électronique dans lequel évoluent trois doublets π , sur l'ensemble du cycle.

QUESTION 5.F

Le butadiène $H_2=CH-CH=CH_2$ est aussi un système conjugué. Peut-on mettre en évidence, à l'aide de l'hybridation, la délocalisation π sur l'ensemble de la molécule et en prévoir la géométrie ?

Ainsi le modèle de l'hybridation des orbitales atomiques explique le phénomène de la délocalisation des électrons π dans les systèmes conjugués (alternance, selon Lewis, de la double et simple liaison C–C) de la chimie organique. Mais il permet, de même, de rendre compte de cette délocalisation pour d'autres molécules.

Revenons à l'exemple de SO_2 [5.2.3] : le soufre participe, quelle que soit la formule mésomère, à deux liaisons σ S–O, une liaison π et possède un doublet non liant. Ce résultat conduit à envisager une hybridation sp^2 du soufre de configuration $tr^1 tr^1 tr^2 3p_z^2$. Le doublet non liant se trouvant décrit par une orbitale hybride trigonale, l'autre doublet participe au système π par l'orbitale $3p_z$. Quant aux oxygènes, ils sont équivalents dans la molécule alors que les formules mésomères prévoient pour l'un ou pour l'autre une simple ou une double liaison avec le soufre. La solution est de prévoir, pour chacun, une hybridation unique sp^2 de configuration $tr^1 tr^2 tr^2 2p_z^1$ avec deux doublets non liants décrits par des hybrides. Chaque atome d'oxygène pourra échanger une liaison σ et disposera d'un électron π . La molécule étant plane, l'angle OSO est voisin de 120° , le recouvrement des trois orbitales pures $2p_z^1(\text{O})$, $3p_z^2(\text{S})$ et $2p_z^1(\text{O})$ explique la délocalisation des 4 électrons π et explique le caractère de double liaison observé entre soufre et oxygène (fig. 5.7).

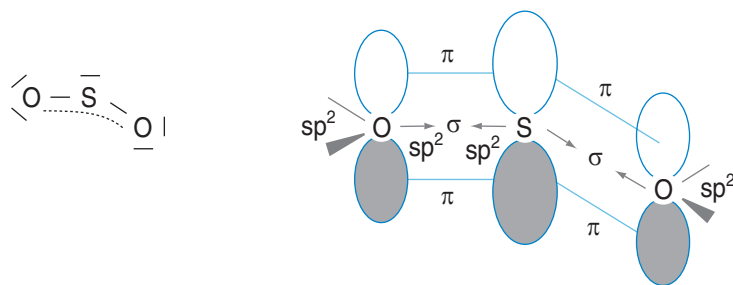


Figure 5.7.

4 Modèle quantique des orbitales moléculaires

4.1 Recherche d'une fonction d'onde moléculaire

La probabilité de présence des électrons d'une molécule peut se définir par des fonctions Ψ qui s'expriment mathématiquement sur l'ensemble de cette molécule. Ces fonctions, appelées orbitales moléculaires (OM), peuvent être occupées au maximum, comme toute orbitale, par deux électrons de spins opposés.

De même que les orbitales atomiques (OA), les OM sont solutions d'une équation de Schrödinger [3.6]. Mais le calcul doit prendre en compte toutes les interactions qui déterminent l'énergie des électrons de liaison, placés dans le champ d'influence de l'ensemble des noyaux de la molécule. Le problème est donc, dans sa généralité, extrêmement compliqué.

La situation se simplifie au maximum dans le cas de l'ion H_2^+ constitué de trois particules seulement : deux protons et un électron. En admettant de surcroît que les protons sont

immobiles et que seul l'électron, beaucoup plus léger qu'eux, se déplace (approximation de Born-Oppenheimer), l'équation de Schrödinger écrite pour cet électron unique peut être résolue. La recherche *a priori* d'un minimum d'énergie du système en fonction de la distance entre les deux protons conduit à des valeurs en très bon accord avec l'expérience pour l'énergie de la liaison ($255 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et pour sa longueur (0,106 nm). Ainsi, la théorie des orbitales moléculaires permet-elle de justifier l'existence de liaisons à un électron, par celle d'un minimum d'énergie pour une certaine distance des deux noyaux.

Si le système comporte plus de deux électrons, la résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger devient impossible. Cette méthode ne permet-elle donc même pas de traiter directement et sans approximation le cas de la molécule H_2 .

4.2 Méthode L.C.A.O.

Devant l'impossibilité de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger pour un système de quatre particules et plus, on recourt à des méthodes d'approximation. Leur critère de validité est de conduire au meilleur accord possible entre la valeur calculée et la valeur expérimentale pour diverses grandeurs observables, comme par exemple les énergies et les longueurs des liaisons.

Les méthodes les plus simples ne donnent pas un excellent accord entre le calcul et les données expérimentales. Mais les chimistes théoriciens se sont efforcés de perfectionner leurs outils et de très bons résultats peuvent maintenant être obtenus avec des méthodes plus sophistiquées, qui nécessitent l'utilisation d'ordinateurs. Les progrès technologiques dans le domaine de l'informatique permettent actuellement de traiter de nombreux problèmes avec des ordinateurs de bureau.

Nous verrons ici la plus simple de ces méthodes d'approximation. Il s'agit de la **méthode L.C.A.O.** (*Linear Combination of Atomic Orbitals* = combinaison linéaire des Orbitales Atomiques ; le sigle n'est habituellement pas traduit en français). Elle a été proposée par Mulliken en 1932.

Cette méthode consiste à admettre, par exemple pour une molécule diatomique AB, que l'orbitale moléculaire ψ , fonction d'onde décrivant l'électron dans la molécule, peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde atomiques ψ_A et ψ_B mises en commun par les deux atomes A et B :

$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$

Le choix des meilleures OA se fait dans le cadre du principe de recouvrement maximum des fonctions de même énergie ou d'énergie voisine. Les coefficients c_A et c_B sont déterminés de manière que la solution satisfasse à un certain nombre de conditions : énergie minimale du système, probabilité de trouver les deux électrons dans l'espace entier égale à 1, etc.

Remarque La solution est indépendante du fait qu'il s'agisse d'une covalence (un électron fourni par chaque atome) ou d'une coordinence (le doublet fourni par l'un des deux atomes) [5.2.1]. Il s'agit d'un traitement mathématique appliqué aux fonctions d'onde, indépendamment du fait que les orbitales correspondantes sont occupées ou non.

4.3 Molécule H₂

La méthode L.C.A.O. permet de traiter de façon relativement simple et satisfaisante le cas de la molécule H₂, qui offre un exemple de liaison formée par deux électrons 1s, décrits par le même type d'orbitale atomique. Les OM sont des combinaisons linéaires des deux OA 1s (A) et 1s (B), A et B désignant les deux atomes d'hydrogène. La résolution conduit à deux solutions mathématiquement possibles :

$$\psi_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [1s(A) + 1s(B)] : \text{orbitale liante} \quad (5.1)$$

$$\psi_{\sigma^*} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [1s(A) - 1s(B)] : \text{orbitale antiliante} \quad (5.2)$$

Le symbole σ^* se lit « sigma-étoile ». Dans ces expressions, la grandeur S est appelée intégrale de recouvrement ; elle est donnée par l'intégrale du produit des deux OA, soit :

$S = \int 1s(A) \cdot 1s(B) dv$ et vaut 0,6 pour une distance internucléaire égale à 0,074 nm (longueur de liaison de H₂). Les symboles σ et σ^* indiquent que les OM sont de symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire ; les dénominations d'orbitale liante et anti-liante seront explicitées plus loin.

Cette notation est réservée à des cas simples comme celui de la molécule H₂ pour lequel il n'y a pas d'ambiguïté dans la notion d'orbitale liante et antiliante. Dans des problèmes plus complexes, impliquant un plus grand nombre d'orbitales moléculaires, la notion d'orbitale liante est moins nette et on utilisera de préférence la notation de symétrie appropriée (par exemple (g) ou (u) selon que la fonction d'onde est symétrique (g-gerade) ou antisymétrique (u-ungerade) par rapport au centre de symétrie, s'il existe).

Comme pour les OA, le carré de ces fonctions ψ^2 représente en chaque point de l'espace la densité de probabilité de présence des électrons, mais la distribution spatiale de cette probabilité de même que les énergies des OM sont différentes.

a) Distribution spatiale de la densité électronique

► Orbitale liante

Le carré de ψ_{σ} est :

$$\psi_{\sigma}^2 = \frac{1}{2(1+S)} [1s(A) + 1s(B)]^2 \quad (5.3)$$

soit :

$$\psi_{\sigma}^2 = \frac{1}{2(1+S)} [1s(A)^2 + 1s(B)^2 + 2 \cdot 1s(A) \cdot 1s(B)] \quad (5.4)$$

S'agissant de l'hydrogène, pour lequel $Z = 1$, l'expression de 1s donnée dans le tableau 3.1 peut s'écrire de façon simplifiée $K \cdot e^{-r/a_0}$, K regroupant les termes constants. La relation (5.4) devient alors :

$$\psi_{\sigma}^2 = \frac{K^2}{2(1+S)} [e^{-2r_A/a_0} + e^{-2r_B/a_0} + 2e^{-(r_A + r_B)/a_0}] \quad (5.5)$$

r_A et r_B étant, respectivement, les distances de l'électron aux noyaux de l'atome A et de l'atome B, lorsqu'il se déplace sur la droite passant par ces noyaux. La figure 5.8a traduit graphiquement la façon dont la densité électronique varie le long de cette droite.

Les deux courbes A et B correspondent aux deux premiers termes de l'expression (5.4) ou de l'expression (5.5). Elles représentent la variation de la densité électronique au voisinage de chacun des deux noyaux H_A et H_B , telle qu'elle existe dans l'atome H isolé.

La courbe C correspond au troisième terme de l'expression (5.4) ou de l'expression (5.5). Sa valeur est constante entre H_A et H_B puisque, dans cet intervalle, la somme $r_A + r_B$ est constante et égale à la distance entre les deux noyaux. Hors de l'intervalle H_A-H_B elle décroît exponentiellement.

La courbe D représente, pour chaque point de l'axe de la molécule, la somme des trois termes. On constate que, par suite de l'existence du troisième terme, la densité électronique est plus forte entre les deux noyaux que si les densités des deux nuages électroniques des deux atomes s'additionnaient simplement.

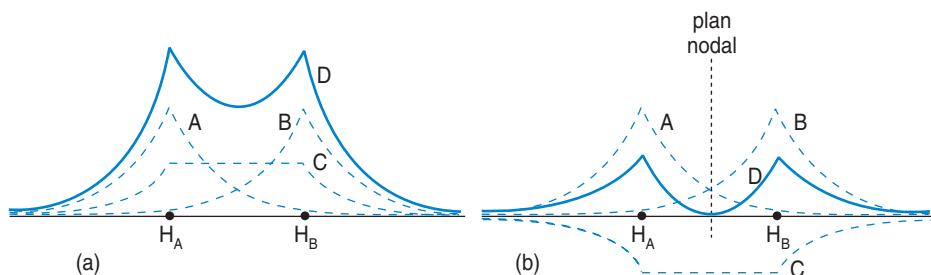


Figure 5.8 – Variation de la densité électronique le long de l'axe de la liaison H—H.

(a) Pour l'orbitale moléculaire liante. (b) Pour l'orbitale moléculaire antiliante.

Les fonctions Ψ atomiques s'additionnent simplement (relation 1), mais la fonction Ψ^2 comporte un terme supplémentaire (relation 5.4), dont le signe modifie totalement la répartition de la densité électronique dans l'espace séparant les deux noyaux.

On retrouve donc, d'une certaine manière, le schéma de Lewis : la densité électronique est plus forte dans l'espace qui sépare les deux noyaux ; le doublet électronique commun qui assure la liaison se localise préférentiellement dans cette zone.

► Orbitale antiliante

La figure 5.8b représente la variation de $\Psi_{\sigma^*}^2$ le long de l'axe de la molécule, dans le cas de l'orbitale antiliante. La seule différence avec celui de l'orbitale liante, et avec la figure 5.8a, est que la troisième contribution dans les relations (5.4) et (5.5) (double produit des deux OA) est négative au lieu d'être positive :

$$\Psi_{\sigma^*}^2 = \frac{1}{2(1-S)} [1s(A) - 1s(B)]^2$$

$$\Psi_{\sigma^*}^2 = \frac{1}{2(1-S)} [1s(A)^2 + 1s(B)^2 - 2 \cdot 1s(A) \cdot 1s(B)]$$

La densité électronique globale représentée par la courbe D (courbe A + courbe B – courbe C) est nulle à mi-distance des deux noyaux. Elle est en fait nulle dans tout le plan perpendiculaire à l'axe de la molécule et équidistant des deux noyaux, qui est donc un plan nodal.

Si les électrons occupent cette orbitale antiliante et seulement celle-ci, les deux atomes ne sont pas liés ; au contraire, ils se repoussent et tendent à se séparer. C'est pourquoi on appelle cette orbitale antiliante.

Les deux atomes ne sont réellement liés que si les deux fonctions d'onde s'ajoutent, comme dans la relation (5.1). Ce résultat est généralisable : il y a formation d'une liaison si les fonctions d'onde atomiques qui sont impliquées dans l'orbitale moléculaire occupée ont le même signe dans la région du recouvrement.

En règle générale :

- les OM liantes sont des combinaisons linéaires d'OA de même signe dans la région de recouvrement, on parlera de recouvrement positif ;
- les OM antiliantes sont relatives à des OA de signe contraire dans la zone de recouvrement, soit un recouvrement négatif.

Les deux situations décrites par les figures 5.8a et 5.8b peuvent également être représentées par le tracé des surfaces d'isodensité électronique [3.6.5]. Celles-ci présentent une double symétrie : symétrie de révolution par rapport à l'axe de la molécule, et symétrie de réflexion par rapport au plan perpendiculaire à cet axe, équidistant des deux noyaux. La figure 5.9 représente l'allure des intersections de ces surfaces avec le plan contenant l'axe de la molécule, ici le plan du papier.

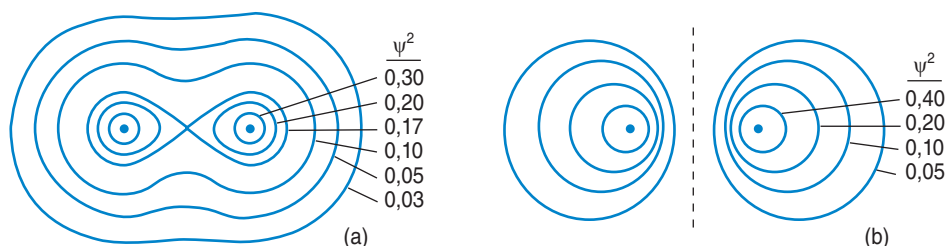


Figure 5.9 – Surfaces d'isodensité électronique pour l'orbitale liante (a) et l'orbitale antiliante (b) de la molécule H_2 .

Dans le premier cas, la densité électronique est grande à mi-distance des noyaux, dans le second elle y est nulle, ainsi que dans tout le plan orthogonal à la liaison et équidistant des noyaux (plan nodal).

b) Niveaux d'énergie

Les courbes de variation de l'énergie des orbitales du système formé par les deux atomes en fonction de leur distance (fig. 5.10) confirment le caractère liant ou antiliant des deux orbitales moléculaires.

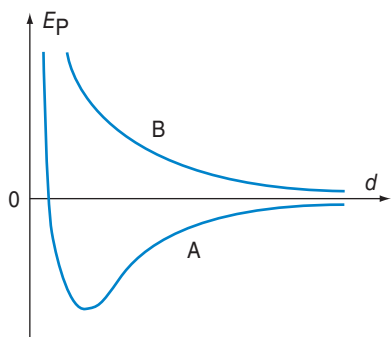


Figure 5.10 – Énergie calculée des orbitales dans le système H—H, en fonction de la distance internucléaire d .

Courbe A : orbitale σ liante ; courbe B : orbitale σ^* antiliante. Seule l'interaction liante conduit à la formation d'une molécule plus stable que les atomes séparés.

Si le doublet commun occupe l'orbitale liante ψ_σ (aussi appelée plus simplement orbitale σ ou OM σ), il existe une distance pour laquelle l'énergie est minimale ; c'est la distance d'équilibre des deux atomes, qui s'identifie à la longueur de liaison. La molécule est plus stable que les atomes séparés.

La courbe B correspond à l'énergie de l'orbitale antiliante σ^* . Plus les deux atomes sont proches, plus l'énergie est grande ; elle est toujours supérieure à celle des deux atomes éloignés à l'infini et il n'existe pas de position d'équilibre. La molécule serait moins stable que les atomes séparés.

On a l'habitude de représenter sur un diagramme tel que celui de la figure 5.11 les niveaux d'énergie relatifs des deux OA initiales et des deux OM auxquelles elles donnent naissance par une combinaison linéaire de leurs fonctions d'onde. Un tel diagramme, appelé diagramme moléculaire, fait apparaître l'existence de niveaux d'énergie pour les électrons de liaison, comme il en existe pour les électrons d'un atome isolé [3.10.1].

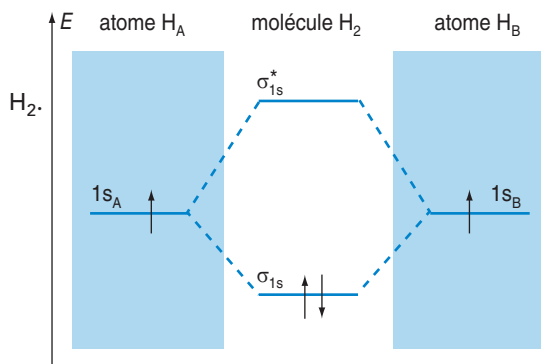


Figure 5.11 – Diagramme des niveaux d'énergie moléculaires pour la molécule

Les deux OA, de même énergie, donnent naissance à deux OM d'énergies différentes. La distance entre les deux atomes est supposée égale à la distance d'équilibre dans la molécule.

Le placement dans ces niveaux moléculaires des électrons participant aux liaisons obéit aux mêmes règles que le placement des électrons dans les niveaux des atomes [3.10]. Dans l'état fondamental, ils occupent prioritairement les niveaux les plus bas en respectant les règles de Pauli et de Hund. Ainsi la molécule de dihydrogène, dans l'état fondamental, est décrite par le diagramme 5.11 ; l'orbitale antiliante est vide. Si l'un des électrons, grâce à un apport d'énergie, passait au niveau antiliant σ^* , la molécule se trouverait dans un état excité.

c) Ordre de liaison

Il existe cependant des situations où l'orbitale antiliante est nécessairement occupée, même dans l'état fondamental. Ainsi peut-on imaginer que les orbitales $1s$ de deux atomes d'hélium ($Z = 2$, configuration $1s^2$) fusionnent comme celles de deux atomes d'hydrogène. Elles donnent alors deux OM, σ et σ^* , et le diagramme des niveaux d'énergie moléculaires est celui de la figure 5.12.

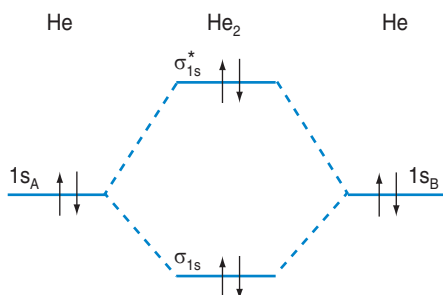


Figure 5.12 – Diagramme moléculaire d'une molécule d'hélium He_2 hypothétique.

Du fait qu'il y a quatre électrons à placer, les deux orbitales σ et σ^* sont nécessairement occupées.

Ce système comporte quatre électrons qui se placent par paires dans les niveaux σ et σ^* . L'énergie totale de la molécule n'est pas dans ce cas inférieure à celle des deux atomes séparés ; le recouvrement des deux OA ne procure aucun gain de stabilité par rapport à l'état de non-liaison.

On dit alors que l'ordre de liaison est nul, ce qui revient à considérer que la molécule n'existe pas. Effectivement, l'hélium est un gaz monoatomique.

D'une manière générale, l'**ordre de liaison** est égal à la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants et le nombre d'électrons antiliants :

$$\text{Ordre de liaison} = \frac{1}{2} (\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants})$$

Il n'y a de liaison que si l'ordre de liaison n'est pas nul. Plus il est élevé, plus la liaison est stable (énergie de dissociation forte).

Pour He_2 , il vaut $(2 - 2) : 2 = 0$; on le trouve effectivement nul. Mais pour H_2 , on trouve 1 et pour H_2^+ , 0,5, de même que pour He_2^+ , qui existe également.

QUESTION 5.G

Établissez les diagrammes moléculaires de H_2^+ et de He_2^+ ; placez les électrons sur les OA et les OM, et vérifiez les valeurs ci-dessus des ordres de liaison.

Remarque Il est intéressant, sur ce point, de comparer une fois encore la théorie de Lewis, et celle des orbitales moléculaires. Dans le modèle de Lewis il a simplement été affirmé [5.2.1] qu'une liaison ne peut se former que si les deux atomes possèdent soit chacun un électron célibataire, soit l'un un doublet et l'autre une case vide. Ces conditions garantissent effectivement qu'il n'y a pas plus de deux électrons au total dans les cases quantiques (orbitales) concernées par la formation de

la liaison. L'orbitale moléculaire liante suffit donc pour les loger, il n'est pas nécessaire d'utiliser l'orbitale antiliante, et l'ordre de liaison est égal à 1. Ainsi les deux théories prévoient-elles l'inexistence de la molécule He_2 , mais dans le modèle quantique cette conclusion se présente comme une conséquence logique d'une théorie plus générale. On constate aussi que la théorie de Lewis ne peut rien conclure pour les systèmes tels que H_2^+ ou He_2^+ .

4.4 Autres molécules diatomiques homonucléaires

À partir de la deuxième période de la classification périodique, les éléments possèdent des électrons externes (couche de valence) et des électrons internes. D'autre part, la couche externe peut posséder des électrons s et des électrons p.

Le problème est donc moins simple que pour l'hydrogène ou l'hélium. Il faut pouvoir déterminer les combinaisons d'orbitales atomiques qui sont susceptibles de former des orbitales moléculaires.

Une simplification résulte cependant du fait que seuls les électrons de la couche externe sont à prendre en compte. Ceux des couches internes ne peuvent en effet apporter que des contributions nulles à l'ordre de liaison.

QUESTION 5.H

Êtes-vous en mesure de justifier de manière précise cette dernière affirmation ? (relisez éventuellement le paragraphe 5.4.3c).

D'autre part, deux règles limitent également le nombre des possibilités :

- seules des OA d'énergies peu différentes peuvent former des OM ;
- la formation des OM doit conserver les éléments de symétrie que possèdent les OA dans la molécule.

a) Liaisons σ et liaisons π

A priori, trois combinaisons d'orbitales atomiques externes peuvent s'envisager : s—s, s—p et p—p, mais des facteurs de symétrie introduisent des distinctions supplémentaires. Nous avons déjà évoqué les différents types de recouvrements [5.3.1], (fig. 5.2), entre orbitales atomiques mais il est utile à ce stade de notre exposé de revenir sur le sujet.

➤ Recouvrements conservant une symétrie axiale (ou de révolution)

La figure 5.13 représente les trois cas qui sont à envisager : recouvrement de deux orbitales s, d'une orbitale s et d'une orbitale p, et de deux orbitales p coaxiales.

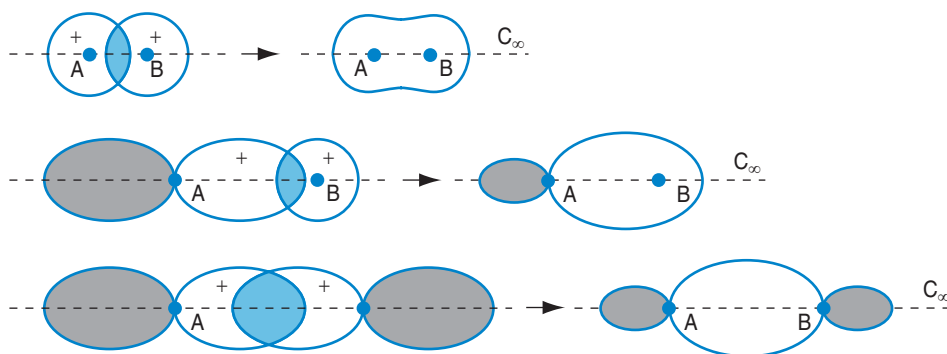


Figure 5.13 – Les trois modes de formation d’une liaison σ .

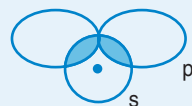
Dans les trois cas, l’orbitale moléculaire possède l’axe de symétrie de révolution que possédaient déjà les orbitales atomiques impliquées dans sa formation (recouvrement coaxial). Dans cette figure et dans la suivante, les signes indiqués sont ceux de la fonction ψ dans la région correspondante de l’orbitale atomique ; des fonctions d’onde de même signe (mais non nécessairement positives : les signes indiqués pourraient être tous inversés) donnent lieu par recouvrement à une orbitale moléculaire liante.

N.B. Dans cette figure et dans la suivante, la représentation des orbitales est schématique ; elle indique leur allure générale et leurs éléments de symétrie, mais ne vise pas à l’exactitude mathématique.

Les OM ainsi formées sont appelées d’une manière générale **orbitales σ** (cette dénomination n’est donc pas réservée à l’OM résultant du recouvrement des deux OA 1s, comme dans le dihydrogène [5.4.2]). La zone de recouvrement peut être grande et les liaisons correspondantes (liaisons σ) sont très stables. En raison de la symétrie axiale de ces OM, les deux atomes liés gardent la possibilité de tourner l’un par rapport à l’autre autour de l’axe de la liaison, en entraînant dans cette rotation les autres atomes auxquels ils peuvent éventuellement être liés. On parle de libre rotation autour d’une liaison σ .

QUESTION 5.1

À propos du recouvrement s—p, pourquoi n’envisage-t-on ici qu’une approche de l’orbitale p selon son axe de révolution, et non pas une approche selon son plan nodal, qui permettrait un double recouvrement (schéma ci-contre) ? (on peut invoquer deux raisons à cela).



► Recouvrement conservant une symétrie de réflexion par rapport à un plan

Ce type de recouvrement concerne deux orbitales p dont les axes sont parallèles et il conduit à une **orbitale π** . Les liaisons correspondantes (liaisons π) sont plus faibles que les liaisons σ car le recouvrement est plus petit. Il a lieu, en effet, dans une région de faible densité électronique des OA. En raison de l’absence de symétrie axiale des OM, les liaisons π ne permettent pas la rotation l’un par rapport à l’autre des deux atomes liés.

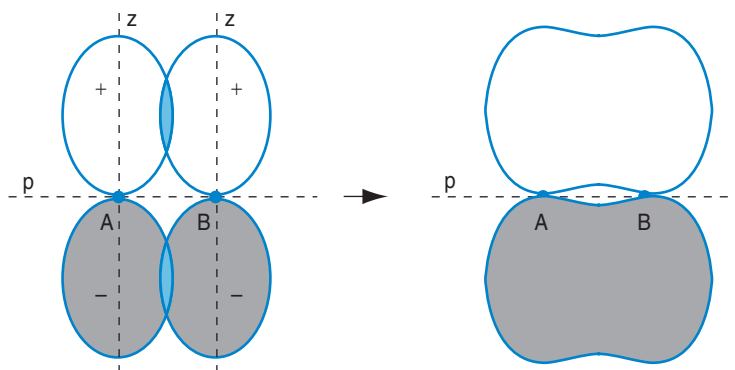


Figure 5.14 – Formation d'une liaison π .

Les orbitales π ont à la fois un axe de symétrie (fig. 5.14) et un plan de symétrie P , qui est aussi un plan nodal [3.6.5b]. L'orbitale π résultant du recouvrement latéral de deux orbitales p possède également ce plan de symétrie, qui reste un plan nodal.

b) Molécules F_2 , O_2 et N_2

Dans ces trois molécules diatomiques homonucléaires, les deux atomes sont habituellement représentés unis, respectivement, par une liaison simple ($F-F$), double ($O=O$) ou triple ($N\equiv N$). Elles constituent trois exemples différents de mise en œuvre du modèle des orbitales moléculaires.

► Difluor F_2

L'atome de fluor a pour configuration électronique externe $2s^2, 2p^5$. Si deux atomes de fluor se trouvent sur un axe z , leurs orbitales $2p$ se présentent comme l'indique la figure 5.15 (compte tenu de l'orientation des trois orbitales p d'un même atome [fig. 3.11]) :

- les deux OA $2s$ (non représentées sur la figure) peuvent se combiner pour donner deux OM σ_s et σ_s^* ;
- les deux OA $2p_z$, coaxiales peuvent se combiner pour donner deux OM σ_s et σ_s^* ;
- les OA $2p_x$ et $2p_y$, dont les axes sont parallèles, peuvent se recouvrir latéralement deux par deux pour donner, respectivement, deux OM π_x et π_x^* et deux OM π_y et π_y^* , dont les plans nodaux sont perpendiculaires (plan yOz et plan xOz).

La figure 5.16a représente le diagramme moléculaire [5.4.3b] de la molécule F_2 . Les quatorze électrons du système sont tous appariés et occupent, sous forme de doublets, tous les niveaux sauf σ_s^* . Huit occupent des OM liantes (σ_s , σ_z , π_x et π_y) et six occupent des orbitales antiliantes (σ_s^* , π_x^* et π_y^*). La distribution des électrons entre les OM peut se résumer dans la formule $\sigma_s^2, \sigma_z^2, \pi_x^2, \pi_y^2, \sigma_s^{*2}, \pi_x^{*2}, \pi_y^{*2}$.

L'ordre de liaison [5.4.3c] est égal à $(8 - 6) : 2 = 1$; on retrouve la structure de la molécule F_2 selon Lewis, et sa liaison unique entre les deux atomes F.

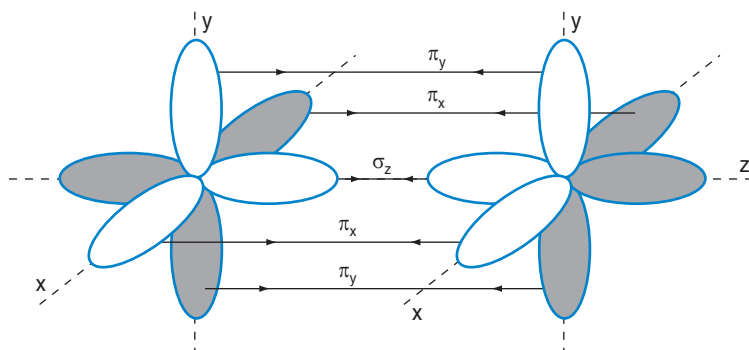


Figure 5.15 – Possibilités de recouvrement entre les orbitales 2p de deux atomes de fluor.

Un recouvrement axial forme une orbitale σ ; par convention, on y affecte les orbitales $2p_z$. Deux recouvrements latéraux (orbitales $2p_x$ et $2p_y$) forment deux orbitales π .

La forme donnée ici aux orbitales π , différente de celle qui a été précédemment indiquée, n'a qu'une valeur symbolique et vise uniquement à rendre le dessin le plus clair possible.

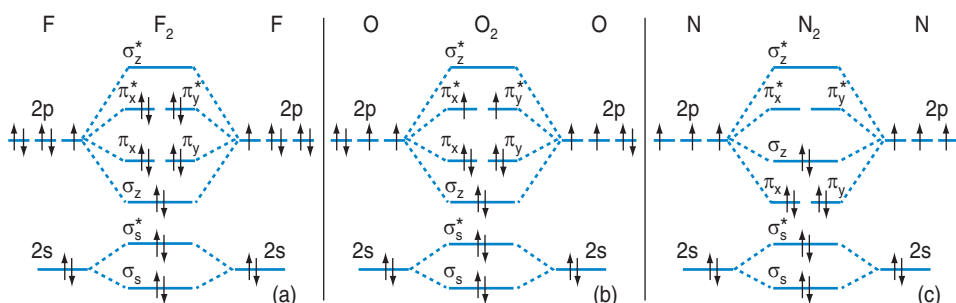


Figure 5.16 – Diagrammes moléculaires du difluor F_2 (a), du dioxygène O_2 (b) et du diazote N_2 (c).

Les orbitales atomiques et les orbitales moléculaires qui résultent de leur recouvrement sont les mêmes dans les trois cas, mais le nombre d'électrons à répartir entre les niveaux d'énergie de la molécule n'est pas le même. Les écarts verticaux entre les niveaux d'énergie ont ici des valeurs arbitraires.

N.B. Ces diagrammes sont fondés sur l'hypothèse simplificatrice que les interactions entre les orbitales s et p sont faibles. Dans le cas contraire, l'ordre des niveaux σ_z et (π_x, π_y) est inversé. C'est le cas pour N_2 et pour la série $Li_2 - C_2$.

► Dioxygène O_2

La configuration externe de l'oxygène est $2s^2, 2p^4$. Le diagramme des OM de la molécule O_2 (fig. 5.16b) est le même que celui de F_2 , puisque les OA impliquées sont les mêmes, mais le système comporte au total deux électrons de moins. Conformément à la règle de Hund [3.10.4], les deux électrons de niveau le plus élevé occupent seuls chacun une des deux orbitales π_x^* et π_y^* . La molécule O_2 possède donc deux électrons célibataires.

Il y a donc huit électrons liants, comme dans F_2 , mais seulement quatre électrons antiliants. L'ordre de liaison est égal à $(8 - 4) : 2 = 2$. On retrouve la structure de Lewis de la molécule O_2 , avec sa double liaison $O=O$. Mais la méthode des orbitales moléculaires obtient ainsi un de ses succès, en expliquant pourquoi le dioxygène est paramagnétique. Cette propriété suppose en effet la présence dans la molécule d'un ou plusieurs électrons célibataires, or la structure de Lewis ne comporte que des doublets (voir le schéma de la formation de la molécule et sa formule de Lewis [5.2.1]).

► Diazote N_2

La configuration externe de l'azote est $2s^2, 2p^3$ et il n'y a plus que deux électrons antiliants pour huit électrons liants (fig. 5.16c). L'ordre de liaison vaut donc $(8 - 2) : 2 = 3$ et dans ce cas encore on retrouve une description de la molécule en conformité avec celle du modèle de Lewis, qui comporte une triple liaison entre les deux atomes d'azote [5.2.1].

4.5 Molécules diatomiques hétéronucléaires

La description de l'état de liaison entre deux atomes différents repose sur les mêmes principes généraux que celle des molécules symétriques. Cependant, du fait qu'il s'agit de deux atomes différents, le schéma ne peut plus présenter la même symétrie.

Les différences entre les deux atomes à prendre en compte sont essentiellement les suivantes :

- les deux atomes n'offrent pas nécessairement des OA de même type ;
- les niveaux d'énergie des OA initiales, même si elles sont de type identique, ne sont pas les mêmes (ils dépendent de la charge Z du noyau). En règle générale, plus un élément est électronégatif, plus ses niveaux d'énergie atomiques sont bas.

La molécule de fluorure d'hydrogène HF constitue un bon exemple de cette situation. Les configurations externes des deux éléments sont :

H : $1s^1$ (OA d'énergie $-13,6$ eV) ;

F : $2s^2$ ($-42,6$ eV), $2p^5$ ($-18,7$ eV).

On peut considérer que seuls les niveaux $1s$ de H et $2p$ de F, dont les énergies sont voisines, participent à la formation de la liaison [5.4.1].

L'orbitale s de H ne peut recouvrir, de façon coaxiale, qu'une seule orbitale $2p$ de F ($2p_z$ par exemple). Les deux autres orbitales $2p$ ne participent donc pas à la liaison et restent pratiquement inchangées ; leurs électrons constituent des doublets non liants, c'est-à-dire ni liants, ni antiliants. Il en est de même des électrons $2s$. On retrouve donc le schéma de Lewis $H-\underline{\underline{F}}$.

La figure 5.17 représente le diagramme moléculaire de la molécule HF. Le niveau de l'OM σ se trouve plus proche de celui de l'OA $2p$ du fluor que de celui de l'OA $1s$ de l'hydrogène, et ceci est général : l'OM liante ressemble toujours plus à la plus basse des OA qui contribuent à sa formation. Mathématiquement, cela signifie que, dans la combinaison linéaire des OA [5.4.1], les coefficients c_A et c_B affectés à chacune d'elles ne sont plus égaux. Celui de l'OA la plus basse est plus grand que celui de l'autre, et cette OA contribue davantage à la formation de l'OM.

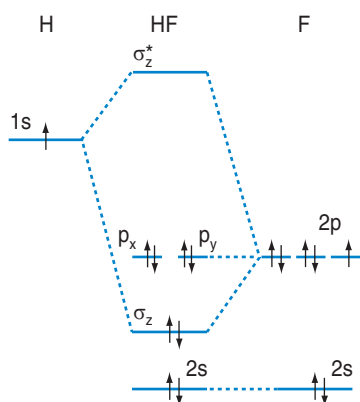


Figure 5.17 – Diagramme moléculaire du fluorure d'hydrogène HF.

L'OA 1s de H se combine avec l'une des OA 2p de F, qui sont à un niveau d'énergie proche du sien. Les deux autres OA 2p, ainsi que l'OA 2s, conservent leur caractère atomique et leurs électrons sont non liants (paires libres).

Pour la liaison H—F, la fonction d'onde moléculaire est de la forme $\psi = 0,45\psi_{1s}(H) + 0,83\psi_{2p}(F)$. Cela signifie à la fois que l'OM ressemble plus à l'OA 2p du fluor qu'à l'OA 1s de l'hydrogène et aussi que les électrons mis en commun sont plus souvent sur l'atome F ($0,83^2 = 77\%$ du temps) que sur l'atome H ($0,45^2 = 23\%$ du temps). On peut aussi dire que les électrons de liaison sont en moyenne plus près de F que de H.

On dit dans ce cas que la liaison covalente est polarisée. Ce type de situation a déjà été envisagé à propos du modèle de Lewis [5.2.2] et cette polarisation a alors été attribuée à une différence d'électronégativité entre les deux éléments. Plus cette différence est grande, plus la liaison est polarisée. À la limite, le doublet peut ne plus être mis en commun et appartenir entièrement (ou presque) à l'atome le plus électronégatif ; c'est le schéma ionique.

QUESTION 5.J

Il ressort de ce qui précède que la polarisation des liaisons peut être attribuée soit à une différence entre les énergies des deux OA qui se combinent, soit à une différence d'électronégativité entre les deux éléments qui se lient. En fait, ces deux points de vue ne sont pas vraiment différents et ces deux facteurs sont très directement liés l'un à l'autre. Voyez-vous pourquoi ?

Dans le modèle des orbitales moléculaires, cette situation est décrite dans un langage différent, mais fondamentalement équivalent. Plus l'écart entre les niveaux d'énergie des OA est grand, plus l'OM liante ressemble à l'OA de plus basse énergie (qui est aussi celle de l'élément le plus électronégatif). Parallèlement, l'OM antiliante ressemble de plus en plus à l'OA de plus haute énergie (fig. 5.18). La notion de liante et d'antiliante perd son sens.

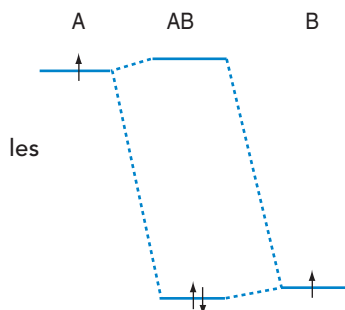


Figure 5.18 – Évolution du diagramme moléculaire lorsque les niveaux des deux OA sont très écartés.

Les OM liante et antiliante deviennent très peu différentes, respectivement, de l'OA la plus basse et de l'OA la plus haute.

À la limite, l'OM liante peut s'identifier à l'OA de plus basse énergie. Il n'y a plus alors, à proprement parler, d'OM, ni d'électrons mis en commun. Le doublet de liaison occupe l'OA de l'élément le plus électronégatif, et il s'agit de la structure ionique déjà décrite [5.2.2].

Dans un langage plus simple, on pourrait dire que si l'un des deux atomes (ici l'atome B) accapare totalement le doublet, il n'y a plus d'interaction entre les OA, qui conservent leur niveau et leurs caractéristiques d'origine.

4.6 Molécules polyatomiques

L'application de la méthode des orbitales moléculaires à une molécule polyatomique, comportant plus de deux atomes et plus d'une liaison, conduit à considérer que chaque électron est soumis à l'influence simultanée de tous les noyaux de la molécule. Le problème à n particules ainsi posé est pratiquement insoluble exactement, en raison de sa complexité mathématique.

La théorie de la liaison de valence est une approche simplifiée du problème, fondée sur une approximation : on considère la molécule comme formée d'une suite de liaisons indépendantes et localisées, résultant chacune du recouvrement de deux orbitales atomiques, comme dans une molécule diatomique.

Cette façon de découper une molécule en tranches, correspondant chacune à une **orbitale moléculaire localisée**, se justifie par le fait que les liaisons d'une molécule sont effectivement, au moins en première approximation, assez indépendantes les unes des autres. Une liaison O—H, par exemple, présente des caractéristiques (longueur, énergie de formation, comportement chimique...) peu différentes dans tous les composés qui en comportent une (eau, alcools, phénols, acides organiques). On peut ainsi valablement décrire les deux liaisons O—H de l'eau, aussi bien que celle d'un alcool, par une orbitale moléculaire résultant du recouvrement de l'une des orbitales 2p de l'oxygène par l'orbitale 1s d'un hydrogène, sans se préoccuper des autres électrons et des autres noyaux de la molécule.

Cette approximation des OM localisées ne permet en outre pas de décrire la délocalisation des électrons π et rien ne nous empêche de prévoir que, pour toute molécule polyatomique, les liaisons puissent, *a priori*, être toutes délocalisées sur l'ensemble de la molécule. Nous abandonnons, alors, le modèle simple de Lewis qui décrit les liaisons comme étant localisées entre deux atomes adjacents. Cette nouvelle approche, qui ne pose aucun *a priori* sur la distribution des électrons vis à vis des différents atomes, doit nous conduire à une description plus réaliste de la liaison. La seule condition sera alors que les **OM délocalisées**, combinaisons linéaires de l'ensemble des OA, obéissent à la symétrie de la molécule étudiée, ce qui implique, pour les OA, la même condition de symétrie.

Cette méthode nécessitant une connaissance des règles de symétrie, nous ne pourrions en donner qu'un exemple simple en reprenant, en guise d'introduction, celui de la molécule d'eau.

a) Éléments de symétrie de H₂O

La figure 5.19 met en évidence les opérations de symétrie qui laissent inchangée la molécule H₂O et précise le choix des axes cartésiens :

- une rotation d'un angle de 180° autour de l'axe Oz ;
 - une réflexion par rapport au plan moléculaire S₁ ;
 - une réflexion par rapport au plan perpendiculaire S₂ passant par l'axe Oz ;
- (l'axe Ox est choisi dans le plan S₁, Oy, perpendiculaire, dans le plan S₂).

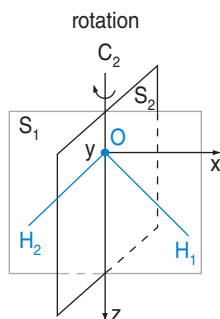


Figure 5.19 – Géométrie de la molécule H_2O
éléments de symétrie, définition des axes.

b) Choix de la base d'OA

Le choix le plus simple, on parlera de « base minimale », est le suivant :

- les OA de valence de l'oxygène : $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$;
- les orbitales $1s_1$ et $1s_2$ respectivement centrées sur H_1 et H_2 .

c) Classement des OA par symétrie

On dira que l'on recherche « les OA de symétrie » en les classant selon leur comportement vis-à-vis des symétries moléculaires. Le tableau 5.3 en résume les résultats où l'on voit que, pour les orbitales de l'oxygène, $2s$ et $2p_z$ demeurent inchangées sous toute opération de symétrie alors que $2p_x$ et $2p_y$ réagissent différemment par rapport à la rotation et aux réflexions.

Tableau 5.3 Comportement des OA de valence
vis-à-vis des symétries moléculaires (s pour $2s$, x pour $2p_x$...).

OA	Rotation	Réflexion par rapport à S_1	Réflexion par rapport à S_2
s	s	s	s
x	$-x$	x	$-x$
y	$-y$	$-y$	y
z	z	z	z
$1s_1$	$1s_2$	$1s_1$	$1s_2$
$1s_2$	$1s_1$	$1s_2$	$1s_1$

Par contre les OA $1s$ des hydrogènes ne sont pas des orbitales de symétrie car elles se transforment soit en elles-mêmes soit l'une en l'autre. Il est donc nécessaire, sur cette base ($1s_1, 1s_2$) de trouver des combinaisons linéaires qui obéissent aux symétries du problème. Il est aisé de montrer, pour cet exemple simple, que la somme ($1s_1 + 1s_2$) demeure inchangée sous toute opération alors que la différence ($1s_1 - 1s_2$) obéit aux mêmes transformations que l'orbitale $2p_x$ de l'oxygène.

En résumé, les OA de symétrie sont :

- $2s$, $2p_z$ et ($1s_1 + 1s_2$), soit 3 OA de symétrie (a) ;
- $2p_x$ et ($1s_1 - 1s_2$) soit 2 OA de symétrie (b) ;
- $2p_y$ unique OA de symétrie (c).

d) Orbitales moléculaires

Si les OM doivent obéir aux symétries de la molécule, il est logique qu'elles ne peuvent qu'être combinaisons linéaires d'OA de même symétrie. Ainsi on obtient, sachant que le nombre d'OM est égal au nombre d'OA combinées :

- 3 OM de symétrie (a) combinaisons linéaires de $2s$, $2p_z$ et $(1s_1 + 1s_2)$;
- 2 OM de symétrie (b) combinaisons linéaires de $2p_x$ et $(1s_1 - 1s_2)$;
- 1 OM de symétrie (c) qui n'est autre que l'OA $2p_y$ de l'oxygène.

e) Niveaux d'énergie. Diagramme d'OM

- l'OM (c) sera strictement **non liante** puisque identique à l'OA $2p_y$;
- des 2 OM (b), l'une sera **liante** (1b) et l'autre sera **antiliante** ($2b^*$) ;
- des 3 OM (a), l'une sera **liante** (1a), une autre **antiliante** ($3a^*$) et la dernière (2a) **peu liante**, c'est-à-dire au moins d'énergie plus stable que celle de l'une des OA qui la composent ($2s$, $2p_z$, $1s_H$).

Le classement en énergies peut se faire à partir de considérations géométriques sur les recouvrements (> 0 ou < 0) entre les OA en considérant que pour les OM (a), la combinaison ($2s$, $2p_z$) conduit à une hybride de symétrie sp.

Le résultat est illustré par la figure 5.20 :

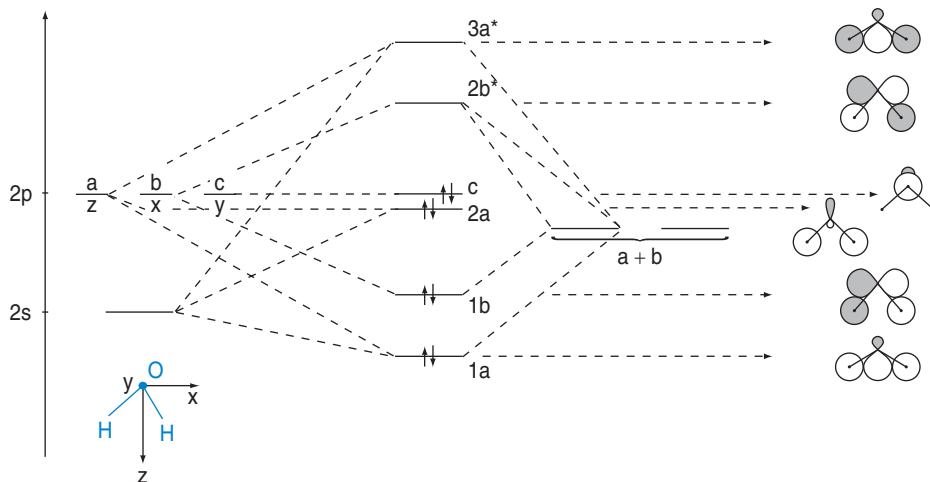


Figure 5.20 – Diagramme d'OM délocalisées de H_2O .

Ainsi le niveau 1a est plus liant que 1b, $3a^*$ plus antiliant que $2b^*$; 2a (peu liant) est plus stable que c strictement non liant.

f) Interprétation du diagramme 5.20

En plaçant, par énergie croissante, les 8 électrons de valence sur ce diagramme qualitatif, la liaison sur l'ensemble de la molécule peut se résumer à :

- 6 électrons délocalisés sur les 3 atomes participant à 2 OM liantes et une peu liante ;
- 1 doublet non liant localisé sur l'atome d'oxygène.

On est loin de la description de Lewis, prévoyant deux liaisons O–H identiques et deux doublets non liants localisés sur l'oxygène. La description quantique est, bien entendu, plus proche de la réalité expérimentale, en particulier de la spectroscopie. Mais son approche et son application à des molécules plus complexes nécessitent des connaissances sur la théorie de la symétrie qui nous limitent, dans cet ouvrage, à cet unique exemple.

4.7 Hypervalence et orbitales moléculaires

Nous allons reconsidérer le problème de l'hypervalence dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires sur l'exemple du composé PCl_5 . Il s'agit d'un problème un peu plus compliqué que les précédents, mais qui mérite cependant qu'on s'y attarde afin de donner une explication plus exacte de l'hypervalence.

Considérons les orbitales de valence 3s et 3p du P et une orbitale 3p sur chaque atome de Cl, pointant vers l'atome P. Nous considérons plutôt les orbitales 3p du Cl que l'orbitale 3s car elles sont les plus hautes en énergie. À partir de ces 9 orbitales atomiques, il est possible de construire 9 orbitales moléculaires. Le calcul montre que 4 de ces orbitales sont liantes, 4 sont antiliantes et 1 est non liante (fig. 5.21).

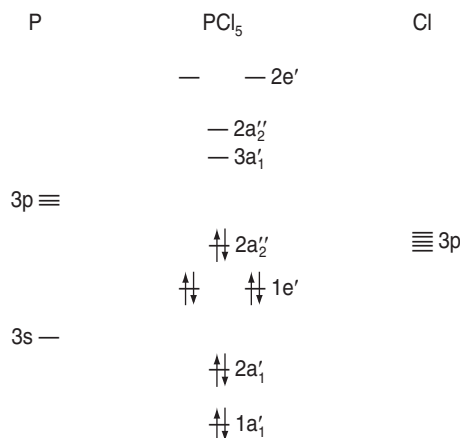


Figure 5.21 – Diagramme moléculaire restreint de la molécule PCl_5 .

Sur ce diagramme ne sont reportées que les OM construites avec les quatre OA du P et une OA sur chaque Cl.

Il faut loger 10 électrons dans ces 9 orbitales. Les deux premiers entrent dans l'orbitale $1a'_1$ liante, deux dans l'orbitale $2a'_1$ non liante, quatre dans l'orbitale $1e'_1$ liante et deux dans l'orbitale $1a''_2$ liante. Il n'y a pas d'électrons dans les quatre orbitales antiliantes restantes ($3a'_1$, $2a''_2$ et $2e'_1$). La théorie rend ainsi compte de la formation des cinq liaisons de PCl_5 avec 4 orbitales liantes et une non liante. Le point important est que la liaison dans PCl_5 peut s'expliquer sans faire intervenir les orbitales 3d du P pour étendre l'octet et donc sans hybridation de type sp^3d . Cela ne signifie pas que des orbitales d ne participent pas à la liaison¹, mais par contre elles

1. Les calculs dont il est fait mention ici font intervenir les autres orbitales s et p des Cl qui participent aussi un peu aux liaisons, ainsi que des orbitales d sur P et les atomes Cl. Le rôle de ces dernières n'est pas plus important ici que dans le composé PCl_3 : elles interviennent pour moins de 1 % dans les orbitales de liaison.

ne sont pas nécessaires pour lier 5 atomes de chlore à un atome de phosphore. La limite de la théorie de la liaison de valence est l'hypothèse que chaque orbitale atomique de l'atome central doit participer à la formation d'une seule liaison. La réponse de la théorie des orbitales moléculaires est qu'elle rend compte de l'hypervalence en fournissant un grand nombre d'orbitales moléculaires supplémentaires qui ne sont pas toutes antiliantes.

Cet exemple nous montre que l'existence de l'hypervalence dépend d'autres facteurs que la possibilité d'occuper des orbitales d.

Mots clés

- Combinaison linéaire (des OA)
- Coordinence
- Covalence
- Donneur et accepteur
- Doublet commun
- Doublet libre
- Électrons appariés
- Électrons liants, non liants
- Électrons non localisés
- Électrons σ , π , n
- Énergie de liaison
- État de valence
- Forme limite
- Hybridation
- Hybride de résonance
- Interaction ionique
- Liaison covalente
- Liaison de valence (théorie de la -)
- Liaison π
- Liaison σ
- Longueur de liaison
- Mésomérie
- Méthode L.C.A.O.
- Orbitale antiliante
- Orbitale liante
- Orbitale moléculaire
- Ordre de liaison
- Polarisation
- Recouvrement des OA
- Résonance
- Systèmes conjugués
- Valence

Savoirs et savoir-faire

- 1 Imaginer et représenter (cases quantiques, formules de Lewis) la structure électronique d'un composé covalent, molécule ou ion, connaissant sa formule moléculaire.
- 2 Dénombrer dans une structure covalente les électrons σ et π , les électrons non liants et les lacunes électroniques.
- 3 Prévoir l'existence et le sens de la polarisation des liaisons.
- 4 Reconnaître si deux structures électroniques correspondent à deux molécules différentes, ou à deux formes limites d'une même molécule.
- 5 Expliquer le principe de la méthode L.C.A.O.
- 6 Définir et décrire les divers modes de recouvrement des OA s et p.
- 7 Construire le diagramme moléculaire d'une molécule diatomique.
- 8 Calculer un ordre de liaison.
- 9 Construire la structure électronique de molécules polyatomiques simples, comportant des liaisons simples et/ou multiples, et des éléments dans leurs divers états d'hybridation.
- 10 Prévoir les caractères géométriques des molécules qui sont liés à leur structure électronique.



Testez-vous

Réponses p. 149

5.1 Parmi les propositions suivantes, indiquer la structure électronique possible de BrO^- selon le modèle de Lewis :

- ☐ a. $[\text{Br}=\text{O}]^\ominus$
☐ b. $[\text{Br}-\text{O}]^\ominus$
☐ c. $[\text{Br}\equiv\text{O}]^\ominus$

5.2 Les électrons d'une molécule se répartissent dans les différents niveaux d'énergie quantifiés selon un certain nombre de règles : quelles sont les propositions correctes ?

- ☐ a. Les électrons remplissent d'abord les niveaux d'énergie les plus élevés.
☐ b. On peut mettre deux électrons par orbitale moléculaire.
☐ c. S'il existe un électron célibataire, la molécule est dite « diamagnétique ».
☐ d. Les électrons d'une même orbitale moléculaire ont des spins antiparallèles.

5.3 Pour H_2S , trouver, parmi les propositions, les nombres corrects de doublets σ et π liants, les doublets non liants (n) et les lacunes électroniques (v) :

- ☐ a. σ ; 0 π ; 2 n ; 0 v
☐ b. 1 σ ; 1 π ; 2 n ; 0 v

5.4 Même question pour BF_3

- ☐ a. σ ; 3 π ; 6 n ; 1 v
☐ b. σ ; 0 π ; 9 n ; 1 v

5.5 Même question pour CH_3^+

- ☐ a. σ ; 1 π ; 0 n ; 0 v
☐ b. σ ; 0 π ; 0 n ; 1 v

5.6 Même question pour $\text{ClCH}=\text{CH}_2$

- ☐ a. σ ; 1 π ; 3 n ; 0 v
☐ b. σ ; 2 π ; 2 n ; 0 v

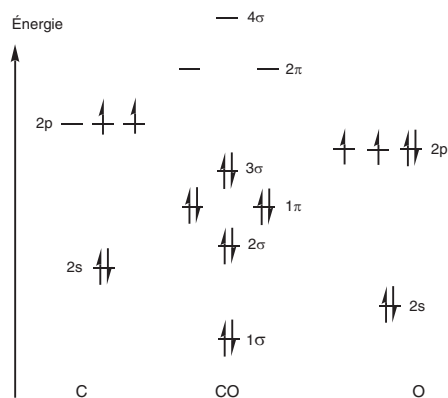
5.7 Même question pour $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$

- ☐ a. 7 σ ; 1 π ; 0 n ; 1 v
☐ b. σ ; 2 π ; 1 n ; 0 v

5.8 Dire si les couples de formules suivantes correspondent bien à des formes limites d'un même composé ?

- ☐ a. $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ et $\text{O}\equiv\text{C}-\text{O}$
☐ b. $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ et $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NH}$
☐ c. $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$ et $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{OH}$
☐ d. $\text{N}=\text{N}=\text{O}$ et $\text{N}\equiv\text{N}-\text{O}$

Le diagramme des orbitales moléculaires de CO est reproduit ci-dessous :



5.9 Selon le diagramme des orbitales moléculaires de CO, les propositions suivantes sont-elles exactes ?

- ☐ a. La molécule CO comporte deux liaisons π et une liaison σ .
☐ b. La capture d'un électron par la molécule ($\text{CO} + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}^-$) provoque

une augmentation de la distance internucléaire.

5.10 Selon le diagramme des orbitales moléculaires de CO, attribuer à CO sa longueur de liaison :

- ☐ a. 0,1128 nm
- ☐ b. 0,1115 nm

5.11 Selon le diagramme des orbitales moléculaires de CO, attribuer à CO⁺ sa longueur de liaison :

- ☐ a. 0,1128 nm
- ☐ b. 0,1115 nm

5.12 Parmi les propositions suivantes sur la notion d'orbitale, quelles sont celles qui sont exactes ?

- ☐ a. Lorsqu'un électron est décrit par une orbitale moléculaire liante sa probabilité de présence entre les noyaux est supérieure à celle existant entre atomes isolés situés à la même distance.
- ☐ b. Une orbitale moléculaire antiliante comporte un plan nodal (de densité électronique égale à zéro) perpendiculaire à l'axe internucléaire.
- ☐ c. Une orbitale moléculaire est généralement écrite sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales des atomes de la molécule.
- ☐ d. La probabilité de présence d'un électron tend rapidement vers zéro lorsqu'on s'éloigne de la molécule.



Entraînez-vous

Réponses p. 606

Établissement de la formule de Lewis

Il s'agit d'arriver à écrire une formule dans laquelle figurent tous les doublets des couches externes, sous la forme de couples de points ou sous celle d'un tiret, qu'ils soient communs à deux atomes (doublets liants) ou libres (doublets non liants), ainsi que les éventuelles cases libres.

Au départ, il faut bien entendu connaître le nombre d'électrons de valence de chacun des éléments participant à la structure covalente. Vous pourrez trouver dans l'Annexe 3 la configuration de l'état fondamental de ces éléments, ce qui devrait vous aider à bâtir correctement les octets.

Dans le cas des ions, il faut – selon qu'il s'agit d'un anion ou d'un cation – ajouter ou enlever un ou plusieurs électrons au total des électrons de valence.

Le symbole écrit en premier dans les formules de l'exercice 5.a est celui de l'atome central, auquel tous les autres sont directement liés ; c'est généralement l'élément le moins électronégatif.

Exemple L'anion nitrite NO₂⁻, où l'azote est atome central et qui comporte, au total, un électron de plus que ceux de la molécule neutre NO₂. On peut le construire avec un ensemble de 18 électrons, c'est-à-dire 9 doublets. On commencera par placer les deux doublets de liaison N—O : il reste 7 doublets. Pour compléter l'octet de chaque atome avec des doublets

libres, il faudrait disposer de 2 fois 3 doublets pour les deux oxygène et 2 doublets pour l'azote, soit un total de 8 doublets. Comme nous ne disposons que de 7 doublets, il faut donc en partager un entre deux atomes, créant ainsi une double liaison $N=O$.

Les configurations électroniques dont vous aurez besoin se trouvent dans la table donnée en annexe 3. Il serait toutefois plus profitable que vous les établissiez en utilisant le tableau périodique.

5.a Établissez et représentez selon la convention de Lewis, la structure électronique des molécules ou des ions suivants (l'atome en gras est l'atome central, tous les autres lui sont liés – vérifiez la règle selon laquelle l'élément le moins électronégatif est en position centrale).

SO_2Cl_2	SO_3	SF_4	SF_6	SOF_2
ICl_3	$POCl_3$	PH_3	BrF_5	BCl_3
$BrClF_2$	$SiCl_4$	$(ClO_3)^-$	$(CCl_3)^-$	$(AlCl_4)^-$
$(CO_3)^{2-}$	$(CSN)^-$	$(PO_4)^{3-}$	$(H_3S)^+$	$(NO_2)^+$

Détermination des charges formelles

La détermination des charges formelles que portent éventuellement certains des atomes peut se faire *a priori* par le procédé, tout à fait artificiel, déjà décrit [5.2.1]. Il consiste, rappelons-le, à faire d'abord une attribution arbitraire des électrons externes aux atomes, selon les règles suivantes :

- les doublets libres sont attribués à l'atome qui les porte ;
- les doublets communs sont partagés : un électron à chacun des atomes qu'ils lient.

Puis on compare le nombre total d'électrons ainsi attribués à chaque atome avec le nombre d'électrons que comporte normalement la couche externe de l'élément ; à chaque électron en plus correspond une charge -1 , et à chaque électron en moins une charge $+1$.

Exemples Dans la structure (A) du composé SO_2 [5.2.3], l'oxygène de gauche est ainsi crédité de trois doublets et d'un électron provenant de la rupture fictive de la liaison, soit 7 électrons au total ; c'est-à-dire un électron de plus que l'atome isolé. Cet oxygène porte donc une charge formelle -1 . Le soufre possède un doublet et trois électrons provenant de la rupture fictive des deux liaisons, soit cinq électrons, donc un de moins que pour l'atome isolé ce qui lui confère une charge formelle $+1$. Le deuxième oxygène est crédité de six électrons, soit une charge formelle nulle. Pour la structure (B), le rôle des oxygène est inversé.

La somme algébrique des charges formelles est nulle pour une molécule, et égale à la charge globale pour un ion.

5.b Déterminez la localisation et la valeur des charges formelles dans les molécules ou ions suivants :



Formes mésomères

La question est de savoir reconnaître si deux formules de Lewis correspondent à deux formes mésomères (c'est-à-dire deux descriptions différentes) d'une même molécule ou d'un même ion, ou si elles correspondent à deux composés différents.

Rappel. Deux formes mésomères, ou formes limites, ne diffèrent que par la localisation différente de doublets π (assurant des liaisons doubles ou triples) ou n (doublets non liants) ; l'ordre dans lequel les atomes sont liés les uns aux autres y est le même. Cette différence de localisation de certains électrons peut toutefois avoir pour conséquence de faire apparaître, ou de modifier, des charges formelles.

5.c Les couples de structures suivants correspondent-ils ou non à des formes limites d'un même composé ?

a) $\bar{\text{N}}-\text{N}=\text{O}$ et $\text{N}=\text{N}=\text{O}$	d) $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{H}$ et $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$
b) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}^+-\text{H}$ et $\text{H}_2\text{C}^+-\text{O}-\text{H}$	e) $\text{C}=\bar{\text{O}}$ et $\text{C}\equiv\text{O}$
c) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ et $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NH}$	f) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$ et $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$

Établissement des diagrammes moléculaires

Il s'agit d'établir des diagrammes du même type que ceux qui ont été donnés dans ce chapitre pour H_2 (fig. 5.5), He_2 (fig. 5.6), F_2 , O_2 et N_2 (fig. 5.10).

Ces diagrammes comportent trois zones verticales :

- dans celles de droite et de gauche sont figurées les orbitales atomiques de la couche externe de chacun des deux éléments, dans une échelle arbitraire d'énergie croissante de bas en haut, ainsi que les électrons (en doublets ou célibataires) occupant ces OA dans l'état fondamental. Il s'agit donc d'une simple représentation de la configuration électronique dans l'état fondamental ; au besoin, reportez-vous au chapitre 3 pour l'établir d'abord de la manière habituelle ;
- dans celle du centre sont figurées les orbitales moléculaires, de type s ou p, liantes ou antiliantes, résultant de la combinaison des OA. La combinaison de deux OA donne toujours deux OM, l'une liante et l'autre antiliante ; il y a donc au total autant d'OM que d'OA.

Une fois ce cadre fixé, il reste à distribuer les électrons disponibles (c'est-à-dire tous ceux qui se trouvent dans la couche externe de chacun des deux atomes isolés), en respectant les règles habituelles (Pauli, Hund).

5.d Établissez les diagrammes moléculaires des molécules Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 et Ne_2 .

Quelles sont, parmi ces molécules, celles qui peuvent en principe exister ?

Certaines sont-elles (ou seraient-elles) paramagnétiques ?

De toutes les molécules diatomiques correspondant aux éléments de la deuxième période (les cas de F_2 , O_2 et N_2 ont été traités dans le chapitre), quelle est *a priori* celle qui est la plus stable, c'est-à-dire celle qui a la plus grande énergie de liaison ?

5.e Établissez le diagramme moléculaire du monoxyde de carbone CO (attention à la différence d'électronégativité entre C et O).

États d'hybridation

Rappelez-vous qu'on recourt au procédé de l'hybridation pour justifier le caractère identique et indiscernable de plusieurs liaisons entre un atome central et plusieurs autres atomes, alors que ces liaisons paraîtraient – sur la base de la configuration de l'état fondamental – mettre en jeu des électrons de sous-couches différentes (notamment s et p), et donc présenter des caractères différents. Les divers états d'hybridation possibles pour un atome permettent aussi de donner un schéma satisfaisant de la formation des liaisons doubles et triples, qui correspondent à des états d'hybridation différents.

Une fois encore, vous devez donc, en premier lieu, établir la configuration électronique externe détaillée (niveau des cases quantiques, ou orbitales) des atomes, puis prendre en compte la nature des liaisons formées dans le composé étudié, et faire coïncider les deux aspects en invoquant l'état d'hybridation qui convient.

5.f Déterminez l'état d'hybridation des atomes en gras dans les formules suivantes :

1) AlCl_3	3) SiCl_4	5) NH_4^+	7) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
2) SO_2	4) CO_2	6) O=CCl_2	8) $\text{H—C}\equiv\text{N}$

5.g Quelle géométrie pourrait-on prévoir pour la molécule $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$?

(On entend ici par géométrie la forme du squelette constitué par les trois atomes de carbone, et la disposition relative des liaisons C—H des deux groupements CH_2 terminaux.)

Réponses aux QCM

Énoncés p. 145

5.1 **b-** BrO^- comporte 14 électrons de valence ($\text{Br}(7) + \text{O}(6) + \text{charge moins } (1)$). Les structures **a**, **b** et **c** comportent respectivement 12, 14 et 16 électrons. Seule la structure **b** est donc possible ; les charges formelles sont zéro pour Br et -1 pour O. *Se référer à la section 5.2 Modèle de Lewis de la covalence.*

5.2 **b et d-** Pour **b** il faut faire attention aux orbitales π qui vont par paires dans les molécules linéaires et qui peuvent accepter $2 + 2 = 4$ électrons. La réponse **a** est erronée, car c'est le contraire. La réponse **c** est erronée car une molécule diamagnétique a tous ses électrons appariés. *Se référer à la section 5.4 Modèle quantique des orbitales moléculaires.*

5.3 **a-** Pour les questions 5.3 à 5.7, se référer à la section 5.2 Modèle de Lewis de la covalence.

5.4 **b**

5.5 **b**

5.6 a

5.7 a

5.8 a et d- Pour b et c des atomes d'hydrogène ont été déplacés et il ne s'agit donc pas de formes limites d'une même molécule. *Se référer à la section 5.2 Modèle de Lewis de la covalence.*

5.9 a et b- L'électron supplémentaire dans CO^- occupant une OM antiliante, la liaison est plus longue. *Se référer à la section 5.4 Modèle quantique des orbitales moléculaires.*

5.10 a- *Se référer à la section 5.4 Modèle quantique des orbitales moléculaires.*

5.11 b- *Se référer à la section 5.4 Modèle quantique des orbitales moléculaires.*

5.12 a, b, c et d- *Se référer à la section 5.4 Modèle quantique des orbitales moléculaires.*

Géométrie des molécules

Introduction

Quelle que soit la façon dont on décrit sa formation et sa structure (modèle de Lewis, ou modèle des orbitales moléculaires), une molécule est un objet matériel, concret, qui a une réalité physique et des caractères ou des propriétés observables, éventuellement mesurables – comme sa masse, par exemple – complètement indépendants du modèle descriptif utilisé.

En particulier, une molécule possède un volume et une forme : ses atomes y sont disposés les uns par rapport aux autres d'une façon qui n'est pas quelconque. La stéréochimie moléculaire, abordée dans ce chapitre, est la partie de la chimie qui étudie cette organisation géométrique interne des molécules et des ions covalents.

La stéréochimie moléculaire apporte des données importantes pour la compréhension et l'interprétation de la réactivité. L'aptitude de deux espèces chimiques à réagir ensemble dépend en effet, entre autres, de facteurs géométriques, ou stériques. Il faut notamment que la forme des molécules permette aux sites réactifs concernés par la réaction de se rencontrer effectivement. Cet aspect de la réactivité joue un rôle très important pour les réactions qui se produisent dans les organismes vivants, soit du fait de leur propre fonctionnement (rôle des enzymes, ou des neurotransmetteurs du cerveau, par exemple), soit à la suite de l'introduction dans l'organisme d'une substance médicamenteuse.

Les données sur la stéréochimie des molécules proviennent pour une large part d'expériences. Les premières ont eu pour origine l'observation de certains cas d'isomérisie (Pasteur en 1848, Le Bel et Van't Hoff en 1873) ; d'autres nous sont apportées par des déterminations expérimentales utilisant des techniques parfois très sophistiquées.

Des modèles théoriques ont évidemment été cherchés pour rendre compte et prévoir la géométrie d'une molécule à partir de sa structure électronique. La théorie des orbitales moléculaires et le procédé de l'hybridation qui la complète [5.3] prennent en compte l'orientation spatiale des liaisons, mais le modèle VSEPR exposé dans ce chapitre fournit des conclusions intéressantes en se référant simplement au modèle de Lewis de la liaison covalente.

Préalables

- Configuration électronique externe des atomes liés (formule de Lewis) [5.2].
- Rayon de van der Waals [4.5.1a] ; rayon de covalence [4.5.1b].

1 Géométrie moléculaire

1.1 Description de la géométrie d'une molécule

Décrire la géométrie d'une molécule revient à définir la position relative dans l'espace des centres de tous ses atomes. Ces positions relatives dépendent de trois paramètres :

- 1) les distances de centre à centre des atomes directement liés, c'est-à-dire les longueurs des liaisons (distances d_1 , d_2 et d_3 de la figure 6.1) ;
- 2) les angles que forment entre elles les liaisons d'un atome avec ses voisins (angles α_1 et α_2 de la figure 6.1) ;
- 3) les angles dièdres formés par les plans contenant les liaisons d'un atome et celles d'un autre atome auquel il est directement lié (angle θ de la figure 6.1, formé par les plans contenant la liaison A—B et la liaison C—D).

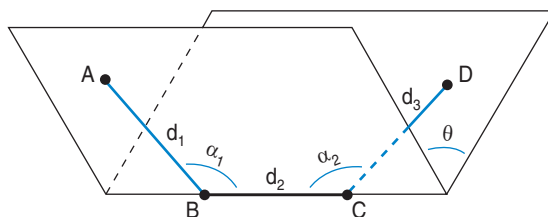


Figure 6.1 – Paramètres définissant la géométrie d'une molécule du type A—B—C—D.

Ces paramètres sont des distances d , des angles α et un angle dièdre θ . Plus une molécule contient d'atomes et de liaisons, plus il y a de paramètres à connaître pour fixer sa géométrie.

Les valeurs de ces divers paramètres définissent un réseau de points (les centres des atomes) qui constituent avec les segments de droites qui les joignent deux par deux, le squelette de la molécule.

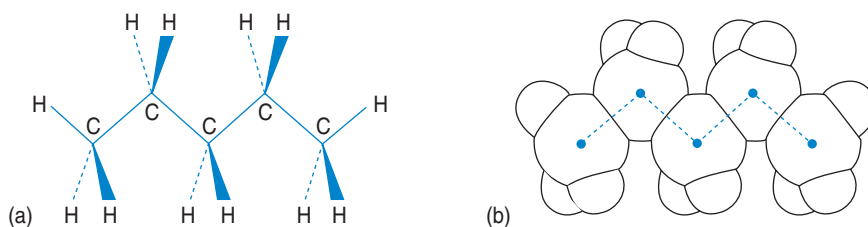


Figure 6.2 – Deux représentations de la molécule de pentane $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$.

La position relative des atomes dans l'espace et l'orientation des liaisons qui les unissent définissent le squelette de la molécule (— : dans le plan du papier ; - - - : en arrière ; $\blacktriangleright$: en avant).

En attribuant à chaque atome un volume (à partir de son rayon de van der Waals), on obtient la forme de la molécule, c'est-à-dire les limites du domaine de l'espace qu'elle occupe, et qui ne peut être occupé simultanément par une autre molécule.

La forme extérieure de la molécule, son enveloppe en quelque sorte, peut être ensuite obtenue en habillant ce squelette, c'est-à-dire en donnant à chaque atome, supposé sphérique, un rayon correspondant à son encombrement (rayon de van der Waals [4.5.1a]).

QUESTION 6.A

Combien y a-t-il de paramètres de chaque type (d , α , θ) à connaître pour définir la géométrie d'une molécule comportant deux atomes ? Trois atomes ? Quatre atomes ? (Dans ce dernier cas, le type de molécule de la figure 6.1 n'est pas le seul à envisager.) À partir de combien d'atomes une molécule peut-elle ne pas avoir toutes ses liaisons dans un même plan ?

Les distances entre atomes et les angles des liaisons dépendent de facteurs qui ne sont pas strictement déterminants. Leurs valeurs sont susceptibles de varier avec l'environnement moléculaire : elles sont telles que les interactions entre atomes et l'énergie potentielle de l'ensemble soient minimales (distances interatomiques [5.1.2], angles).

Le plus souvent, cette minimisation de l'énergie potentielle de la molécule résulte d'un compromis, ou d'une optimisation entre les diverses interactions car elles ne peuvent pas être toutes minimales en même temps dans une géométrie donnée.

1.2 Longueur de liaison

Diverses méthodes physiques, relevant de la spectroscopie, permettent de déterminer expérimentalement les distances internucléaires entre atomes liés, c'est-à-dire la longueur des liaisons dans les molécules (tabl. 6.1). Mais on peut aussi les calculer, avec généralement une assez bonne approximation, par addition des rayons de covalence des atomes concernés. Le tableau 4.5 contient ainsi les informations permettant de calculer la longueur de quelques liaisons simples parmi les plus courantes.

Tableau 6.1 Longueur réelle (expérimentale)
de quelques liaisons, simples et multiples (en nanomètres).

C-H	0,110	C-C	0,154	C-N	0,147	C-O	0,143
N-H	0,101	C=C	0,135	C=N	0,130	C=O	0,122
O-H	0,096	C≡C	0,120	C≡N	0,116		

L'approximation est cependant d'autant moins bonne que la liaison est plus fortement polarisée [5.2.2]. Par ailleurs, il convient de rappeler que ce mode de calcul des longueurs de liaisons ne s'applique qu'aux liaisons simples et que celles des liaisons doubles ou triples, plus courtes que les liaisons simples entre les mêmes atomes, ne peuvent pas se déterminer de cette façon.

1.3 Angle de liaison

Si un atome forme plus d'une liaison, la question se pose de connaître les angles que ces liaisons forment entre elles et leur orientation dans l'espace autour de cet atome.

Si la molécule étudiée est formée d'un atome central, auquel tous les autres sont directement liés, l'orientation relative des liaisons issues de cet atome central suffit (avec les longueurs des liaisons) à définir la géométrie de cette molécule.

Mais si la molécule est plus compliquée, il peut être nécessaire de considérer successivement comme atome central plusieurs de ses atomes. Ainsi, pour la molécule $\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$, il faut examiner successivement l'orientation spatiale relative des liaisons autour de chacun des deux atomes de carbone (il se posera ensuite un problème supplémentaire, qui sera abordé plus loin [6.2.5]).

2 Modèle VSEPR

2.1 Règles de Gillespie

Il est possible de prévoir l'orientation relative des liaisons issues d'un atome en appliquant les règles de Gillespie, fondées sur le modèle VSEPR (*Valence Shell Electrons Pairs Repulsion* = Répulsion des paires électroniques de la couche de valence). Il ne s'agit pas d'une nouvelle théorie de la liaison, mais seulement d'un procédé de raisonnement, simple et efficace. Du point de vue théorique, la référence de ces règles est le modèle de Lewis de la liaison [5.2].

On fait l'hypothèse simplificatrice que tous les doublets, liants et non liants, de la couche externe (considérée dans sa définition extensive et incluant donc éventuellement des électrons d) évoluent à la même distance du noyau, comme s'ils se déplaçaient à la surface d'une sphère dont le centre serait le noyau. Ces doublets se repoussent mutuellement et on admet qu'ils se localisent sur cette sphère dans des positions qui minimisent ces répulsions. Cela revient à dire qu'ils se localisent préférentiellement aussi loin que possible les uns des autres.

Selon leur nombre, les doublets de la couche de valence se localisent donc dans l'espace conformément à l'une ou l'autre des figures de répulsion de la figure 6.3. Les directions dans lesquelles on les trouve sont, lorsqu'il s'agit d'électrons liants, les directions des liaisons.

On peut voir une contradiction entre l'idée que les électrons évoluent autour du noyau et celle de leur localisation en un point précis de l'espace. D'une part, il s'agit d'un modèle qui ne prétend pas décrire la structure électronique réelle des molécules. D'autre part, s'agissant d'électrons de liaison (doublets partagés), s'il est vrai qu'ils ne sont pas aussi précisément localisés, il est cependant réel qu'ils se trouvent préférentiellement (ou le plus souvent) au voisinage de l'axe de la liaison (fig. 5.9). Par ailleurs, il n'y a pas à faire de distinction entre doublets s, p ou d, puisque les orbitales s'hybrident et correspondent en définitive à des états identiques, de même énergie [5.3.5]. On peut noter du reste que la théorie de l'hybridation et le modèle VSEPR conduisent à définir les mêmes orientations pour les orbitales et donc pour les liaisons (voir, par exemple, les cas de BeH_2 , BH_3 et CH_4 [5.3.2d]).

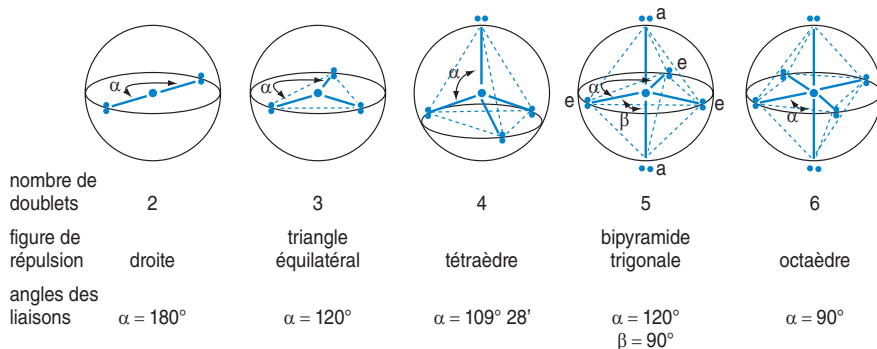


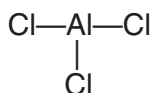
Figure 6.3 – Localisation dans l'espace des doublets électroniques de la couche de valence d'un atome.

En fonction de leur nombre, ces doublets occupent les sommets de diverses figures de répulsion, inscrites dans une sphère. Les directions dans lesquelles ils se localisent forment des angles égaux, sauf dans le cas de la bipyramide trigonale qui définit cinq directions qui ne sont pas toutes équivalentes (deux directions axiales a et trois directions équatoriales e).

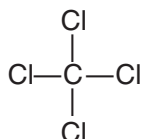
Exemples



Il y a deux doublets autour de l'atome central Be ; la molécule est linéaire.



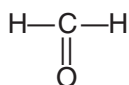
Il y a trois doublets autour de Al ; la molécule est plane et les trois atomes de chlore sont aux sommets d'un triangle équilatéral dont Al occupe le centre (les positions attribuées aux atomes sont celles occupées par leurs noyaux).



Il y a quatre doublets autour de C ; les quatre chlores sont aux sommets d'un tétraèdre régulier dont le carbone occupe le centre.

Dans le cas des liaisons multiples, un seul doublet (celui de la liaison σ [5.4.4]) est pris en compte ; les électrons des liaisons π sont ignorés.

Exemple



On considère que le carbone est entouré de trois doublets, un pour chaque liaison C—H et un pour la liaison avec l'oxygène. La figure applicable est donc le triangle équilatéral, dont les sommets sont occupés par les hydrogènes et l'oxygène.

2.2 Figures de répulsion et géométrie moléculaire

Le choix de la figure de répulsion à utiliser dépend du nombre total de doublets, liants ou non liants, de la couche externe. Mais, lorsqu'il y a un ou plusieurs doublets non liants, la géométrie de la molécule, c'est-à-dire la position relative des atomes, correspond à une partie seulement de la figure de répulsion.

Ainsi dans H_2O comme dans NH_3 , l'atome central est entouré de quatre doublets. Dans les deux cas, la figure de répulsion à utiliser est donc le tétraèdre, ce qui fixe la valeur des angles. Mais les deux liaisons O—H de l'eau correspondent à deux seulement des quatre directions définies par le tétraèdre, les deux autres étant celles où se localisent les deux doublets non liants, et la molécule a en définitive la forme d'un V.

De même, la molécule NH_3 n'est pas tétraédrique, mais pyramidale : les trois liaisons N—H forment les arêtes d'une pyramide à base triangulaire, dont l'azote serait le sommet. La quatrième direction définit la localisation du doublet non liant.

2.3 Position des doublets non liants

Dans le triangle et le tétraèdre, les sommets sont équivalents. La localisation du (ou des) doublet(s) non liant(s) est donc indifférente ; c'est le cas pour les molécules d'eau et d'ammoniac de la figure 6.4.

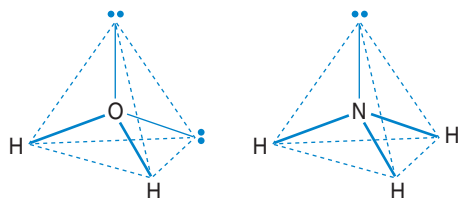


Figure 6.4 – Géométrie des molécules d'eau et d'ammoniac.

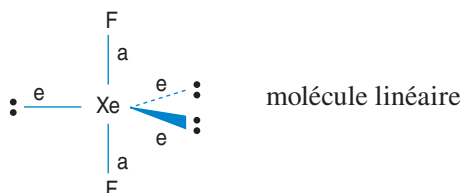
Des molécules de géométrie différente (ici « en V » et « en pyramide ») peuvent s'inscrire dans la même figure de répulsion.

La bipyramide trigonale peut par contre poser à cet égard un problème. Selon que les doublets non liants se trouvent en position axiale ou en position équatoriale (fig. 6.3), la géométrie de la molécule (l'orientation des liaisons) est différente.

Les doublets non liants, placés sous l'influence d'un seul noyau, exercent une interaction (répulsion) plus forte sur les autres doublets. La conséquence est la même que s'ils étaient plus encombrants qu'un doublet liant : ils occupent de préférence les directions qui forment les plus grands angles avec les directions adjacentes, ou qui les éloignent le plus des autres doublets.

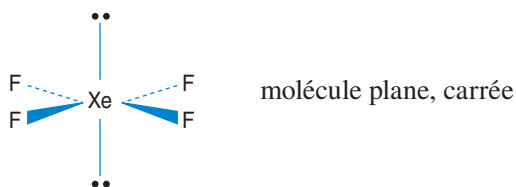
Dans la bipyramide trigonale ils occupent donc les directions équatoriales *e*, plutôt que les directions axiales *a*.

Exemple XeF_2



Dans l'octaèdre, tous les sommets sont équivalents ; la position d'un unique doublet non liant est donc indifférente. Mais, par contre, il y a deux façons de placer deux doublets non liants : soit adjacents, on les dira en position *cis* (aux extrémités d'une arête), soit opposés, on les dira en position *trans* (aux extrémités d'une diagonale). Pour la raison indiquée plus haut, cette dernière position est préférée.

Exemple XeF_4



QUESTION 6.B

Établissez (et dessinez) les diverses géométries *a priori* concevables pour les molécules XeF_2 et XeF_4 . Faites pour chacune l'inventaire des angles que forment les directions de localisation des doublets non liants avec les directions adjacentes et justifiez les géométries préférentielles.

Tableau 6.2 Application des règles de Gillespie à divers types de molécules (dans la dernière colonne, l'atome en gras est l'atome central).

Type de molécule AX_mE_n	Nombre total de doublets (m + n)	Figure de répulsion	Nombre de liaisons (m)	Forme des molécules	Exemples
AX_2	2	Droite	2	Linéaire	Be Cl ₂ , CO ₂ , HCN
AX_3	3	Triangle équilatéral	3	Triangle en V	BF ₃ , Al Cl ₃
AX_2E	3		2		SO ₂ , Sn Cl ₂
AX_4	4	Tétraèdre	4	Tétraèdre	CH ₄ , Si Cl ₄ , NH ₄ ⁺
AX_3E	4		3	Pyramide en V	NH ₃ , NF ₃ , H ₃ O ⁺
AX_2E_2	4		2		H ₂ O , H ₂ S
AX_5	5	Bipyramide trigonale	5	Bipyramide	PCl ₅
AX_4E	5		4	(*)	Te Cl ₄ , SF ₄
AX_3E_2	5		3	en T	ICl ₃ , ClF ₃
AX_2E_3	5		2	Linéaire	XeF ₂
AX_6	6	Octaèdre	6	Octaèdre	SF ₆
AX_5E	6		5	Pyramide	BrF ₅ , IF ₅
AX_4E_2	6		4	Carré	XeF ₄

(*) La forme des molécules du type AX_4E n'a pas de nom particulier.

Le tableau 6.2 résume et complète ces indications. Les molécules y sont répertoriées sous la formule générale AX_mE_n où A est l'atome central, X le symbole des doublets liants, en nombre m, et E celui des doublets non liants, en nombre n.

QUESTION 6.C

Les trois molécules BCl₃, NCl₃ et BrCl₃, malgré l'analogie de leur formule, ont des géométries très différentes. Pouvez-vous les établir ?

QUESTION 6.D

Sur la base de la structure électronique de la molécule, les cinq liaisons du composé PCl₅ sont considérées comme identiques. Pourtant, dans la bipyramide trigonale que forme cette molécule, la longueur des liaisons axiales est 0,219 nm et celle des liaisons équatoriales est 0,204 nm. Pouvez-vous suggérer une explication ?

2.4 Valeurs réelles des angles de liaison

Les règles de Gillespie permettent de déterminer le type géométrique des molécules (linéaire, en V, en T, carrée, etc.) mais elles ne permettent pas, en raison des approximations sur lesquelles elles reposent, de prévoir les valeurs exactes des angles de liaisons. Celles-ci sont en effet plus ou moins

fortement modifiées, par rapport au modèle théorique, par des facteurs divers et seule une détermination expérimentale peut les fournir. Les exemples suivants illustrent quelques-uns des facteurs en cause.

Le méthane CH_4 , l'ammoniac NH_3 et l'eau H_2O sont trois molécules qui s'inscrivent dans un tétraèdre. L'angle formé par les liaisons C—H , N—H ou O—H devrait donc être dans les trois cas $109^\circ 28'$ (fig. 6.3). Or seul le méthane, en raison de sa symétrie tétraédrique réelle, est conforme à cette prévision. Pour NH_3 et H_2O , l'angle des liaisons vaut respectivement $107,6^\circ$ et $104,5^\circ$. On attribue ces écarts à un effet répulsif des doublets non liants (il y en a un dans NH_3 et deux dans H_2O) plus fort que celui des doublets liants.

Le formaldéhyde $\text{H}_2\text{C=O}$ relève du modèle triangulaire, et les trois liaisons devraient former trois angles de 120° . Or la valeur réelle de l'angle formé par les deux liaisons C—H est 116° . Cet écart est attribuable au fait que, si une direction est occupée par une liaison multiple, ses deux (ou trois) doublets exercent sur les autres une répulsion plus forte que celle du doublet unique d'une liaison simple.

NF_3 et NH_3 sont deux molécules pyramidales, mais les angles des liaisons valent 102° dans le premier et $107,6^\circ$ dans le second. La forte différence d'électronégativité entre N et F (voir Annexe 4) et la polarisation de la liaison N—F qui en résulte [5.2.2], sont ici en cause : dans NF_3 les trois doublets liants sont éloignés de l'azote, leurs interactions mutuelles sont affaiblies, et les trois liaisons se rapprochent.

Si les atomes liés à l'atome central ont des rayons différents, comme dans CH_2Cl_2 , les liaisons avec les atomes les plus gros ont tendance à s'ouvrir (formant alors un angle supérieur à la prévision) et les liaisons avec les plus petits à se fermer.

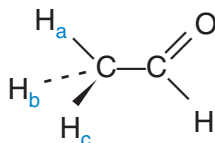
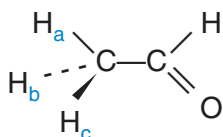
Il faut enfin ajouter que les molécules ne sont pas des édifices rigides et statiques. En permanence des mouvements périodiques de vibration et d'oscillation des atomes modifient très rapidement les distances et les angles. Les valeurs indiquées correspondent à des positions moyennes d'équilibre.

2.5 Orientation relative des liaisons de deux atomes adjacents

L'application successive des règles de Gillespie aux deux carbones de la molécule $\text{H}_3\text{C}^2\text{—CH}^1\text{=O}$ montre que les quatre liaisons du premier carbone (trois liaisons C—H et une liaison C—C) ont une orientation tétraédrique et que les trois liaisons du second (une liaison C—C , une liaison C—H et une liaison double C=O) forment dans un plan trois angles de 120° .

Mais on se trouve devant une indétermination lorsqu'on veut assembler les deux parties de la molécule pour représenter sa géométrie globale. Quelle est l'orientation des liaisons de l'un des carbones par rapport à celles de l'autre ? Ils sont en effet unis par une liaison σ , qui autorise *a priori* toutes les orientations puisqu'elle permet la rotation autour de la liaison C—C .

On peut, entre autres, imaginer deux positions particulières, qui diffèrent par une rotation de 180° du groupe —CH=O par rapport au groupe —CH_3 , autour de la liaison C—C :



Ces deux molécules ne sont pas identiques. Dans la première, la liaison C—H du groupe —CH=O est **éclipsée** avec la liaison C—H_a ; elles sont face-à-face dans un même plan. La liaison C=O, quant à elle, est **décalée** par rapport aux deux liaisons C—H_b et C—H_c. Dans la seconde molécule, ces relations sont inversées.

2.6 Conformations et stabilité

Ces deux formes ne diffèrent que par une rotation de l'une des parties de la molécule par rapport à l'autre ; ce sont deux conformations de cette molécule. Chacune se caractérise par la valeur de l'angle dièdre θ formé par deux liaisons choisies sur chacun des deux carbones : par exemple, la liaison C—H_a et la liaison C—H du groupe CH=O. L'angle dièdre vaut alors 0° pour la première conformation et 180° pour la seconde. Mais il y a une infinité de conformations possibles, correspondant à l'infinité de valeurs que peut prendre θ entre 0° et 360° (en fait, entre 0° et 120°, car les trois liaisons C—H du groupe CH₃ sont indiscernables).

Les diverses conformations d'une molécule sont d'autant plus stables qu'elles comportent un plus grand nombre de liaisons voisines en position décalée. Dans cette disposition, en effet, les atomes non directement liés sont aussi loin que possible les uns des autres, et leurs interactions (répulsions) minimales.

Cela a pour conséquence que, pour passer de certaines conformations à certaines autres, il faut fournir de l'énergie à la molécule ; il faut en effet fournir un travail contre les forces de répulsion qui se manifestent quand les atomes se rapprochent. Mais ces énergies sont généralement faibles (10 à 20 kJ · mol⁻¹) et peuvent facilement être trouvées dans les chocs entre les molécules. Par conséquent, au moins à la température ambiante, et sauf dans des cas très particuliers où certaines conformations seraient très défavorisées par rapport à d'autres, les liaisons simples sont en état permanent de rotation et on ne peut leur assigner une conformation déterminée.

2.7 Rigidité des liaisons multiples

Les doubles liaisons ne permettent pas, comme les liaisons simples, la rotation spontanée autour de l'axe des deux atomes qu'elles unissent. La rotation n'est en effet possible qu'autour de la liaison σ , après rupture de la liaison π (les raisons de ce blocage sont plus compréhensibles dans la description de la double liaison en termes d'orbitales moléculaires). Il en est de même pour une triple liaison.

3 Stéréoisomérisation

Des isomères sont des molécules formées des mêmes atomes, mais organisés différemment. Si le mode d'enchaînement des atomes est différent, il s'agit d'isomères de constitution. C'est le cas, par exemple, pour les deux molécules CH₃—CH₂—O—H et CH₃—O—CH₃ : toutes deux sont constituées de deux C, six H et un O (formule moléculaire C₂H₆O), mais elles ne comportent pas les mêmes liaisons (dans l'une O est lié à C et H, dans l'autre il est lié aux deux C).

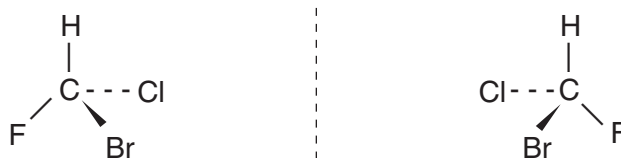
Il peut arriver que des molécules comportant les mêmes atomes et les mêmes liaisons diffèrent uniquement par la disposition géométrique dans l'espace de leurs atomes. Ce sont alors des stéréoisomères (prononcez stéréo-isomères).

3.1 Relation d'énantioméris

Certains objets sont identiques à leur image dans un miroir, et peuvent lui être superposés (une chaise, une fourchette). D'autres ne le sont pas (une main : l'image d'une main droite est une main gauche ; une montre : les chiffres et le sens du mouvement des aiguilles sont inversés).

Il en est de même pour les molécules. Si une molécule n'est pas superposable à son image dans un miroir, on dit qu'elle est chirale, ou qu'elle possède la propriété de chiralité (prononcez kirale et kiralité, de *ceir* qui signifie main en grec). Il en existe alors deux formes géométriquement distinctes, symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan, qui sont deux énantiomères.

Exemple. La molécule CHFCIBr , qui a une géométrie tétraédrique :



Une molécule est chirale et il en existe deux énantiomères, lorsqu'elle ne possède pas certains éléments de symétrie. Le cas le plus courant est celui de l'absence d'un plan de symétrie, c'est-à-dire d'un plan partageant la molécule en deux moitiés symétriques.

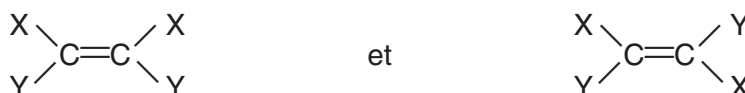
Deux énantiomères ont des propriétés physiques (températures de fusion et d'ébullition, densité, spectres d'absorption, etc.) identiques, à l'exception d'une seule : ils exercent une action sur la lumière polarisée plane, dont ils font tourner le plan de polarisation dans des sens opposés. On dit qu'ils sont optiquement actifs et que l'un est dextrogyre, l'autre lévogyre. Chimiquement ils sont totalement identiques, sauf parfois dans des réactions avec un autre composé chirale.

Dans le domaine du vivant et des réactions biochimiques, la chiralité prend une très grande importance. Un énantiomère d'un composé (par exemple un médicament) peut être actif sur un organisme, et l'autre inactif.

3.2 Relation de diastéréoisoméris

Des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères (pas image l'un de l'autre par rapport à un plan) sont diastéréoisomères. Il existe plusieurs cas, ou plusieurs causes, de diastéréoisoméris ; le plus simple est celui des composés comportant une double liaison.

Si chacun des deux atomes doublement liés porte par ailleurs deux atomes ou groupes d'atomes différents, on peut observer l'existence de deux diastéréoisomères :



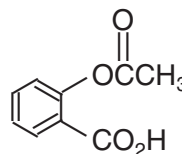
L'impossibilité, dans les conditions ordinaires, de la rotation qui les convertirait l'un en l'autre a déjà été affirmée et elle trouve une justification dans la structure électronique de la double liaison. Mais en réalité c'est l'existence, constatée depuis très longtemps, de tels isomères qui a d'abord montré que cette rotation ne se produit pas.

Les ions complexes métalliques offrent un autre exemple de stéréoisoméris (voir exercice 6.d).

4 Visualiser les molécules

Les chimistes disposent de nombreuses techniques expérimentales, parfois très sophistiquées, pour déterminer les distances et les angles qui définissent la position relative des atomes dans une molécule. Mais ils ne peuvent pas voir réellement les molécules. Ainsi ont-ils dû imaginer, pour les visualiser artificiellement, d'en construire des représentations, en utilisant les données acquises.

On peut tout simplement utiliser des modèles moléculaires, permettant de construire, par assemblage de pièces correspondant aux divers types d'atomes, à leur rayon relatif et à la disposition des liaisons qu'ils peuvent former, des maquettes à notre échelle, de molécules, grossies environ une centaine de millions de fois (rayons des atomes de l'ordre de quelques centimètres) comme pour la molécule d'aspirine représentée ci-contre.



L'informatique a apporté en ce domaine des moyens plus puissants. Certains logiciels permettent d'obtenir sur l'écran d'un ordinateur une représentation, en volume et en trois dimensions, de molécules même très complexes, à partir de leur formule structurale et des données de base (distances, angles, rayons). Il est aussi possible de faire pivoter la molécule à l'écran, autour d'un axe choisi, afin de la visionner sous toutes ses faces ; on peut aussi visualiser les déformations du squelette de la molécule, lorsqu'elle vibre ou à l'approche d'une autre molécule.

L'étude de la géométrie des molécules n'est pas seulement objet de curiosité intellectuelle ou source de satisfactions d'ordre esthétique. Si la nature des atomes et des liaisons sont déterminantes pour leur aptitude à réagir, leur forme y contribue souvent aussi, pour faciliter ou pour contrarier ces possibilités de réaction. Des connaissances précises en stéréochimie permettent l'interprétation fine ou la prévision de la réactivité.

Ces facteurs géométriques (ou stériques) jouent un rôle important dans les réactions qui se produisent au sein de l'organisme des êtres vivants. Alors que les deux énantiomères d'un composé chiral, chimiquement identiques, donnent habituellement les mêmes réactions au laboratoire, ils peuvent avoir des comportements très différents dans une réaction biochimique. Ainsi l'adrénaline, agent hypertenseur produit par les capsules surrénales, qui est chirale, est douze fois plus active sous sa forme lévogyre que sous sa forme dextrogyre. Le goût ou l'odeur de deux énantiomères, peuvent également être différents. Souvent les réactions entre une molécule et un récepteur vivant ne sont possibles que si la forme du réactif et celle de ce récepteur s'accordent, comme une serrure ne s'ouvre qu'avec sa clé, ou comme un gant droit ne s'adapte bien qu'à une main droite.

Ces considérations sont importantes pour la recherche pharmacologique, afin de mettre au point des médicaments aussi efficaces et dénués d'effets indésirables que possible. Les chercheurs ont souvent recours à la simulation sur ordinateur des interactions possibles entre des molécules visualisées.

Mots clés

- Angle de liaison
- Caractère ionique partiel
- Chiralité, chiral
- Conformation
- Décalées (liaisons –)
- Diastéréoisomèr(i)e
- Éclipsées (liaisons –)
- Énantiomèr(i)e
- Figure de répulsion
- Gillespie (règles de –)
- Longueur de liaison
- Stéréoisomérisation
- VSEPR (modèle –)

Savoirs et savoir-faire

- 1 Déterminer la géométrie d'une molécule simple, et la représenter par un schéma.
- 2 Calculer la longueur d'une liaison à partir des rayons de covalence.
- 3 Calculer la distance de deux atomes non liés, dans une conformation donnée de la molécule.
- 4 Reconnaître si une molécule est plane, ou peut être plane.
- 5 Reconnaître les possibilités de rotation interne dans une molécule.
- 6 Reconnaître la chiralité associée à l'absence de plan de symétrie.
- 7 Distinguer, dans un cas de stéréoisomérisation, si les isomères sont ou non images l'un de l'autre (énantiomères ou diastéréoisomères).



Testez-vous

Réponses p. 165

- 6.1** Les molécules suivantes ont-elles (ou peuvent-elles avoir) leurs atomes dans le même plan :
- ☐ a. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 - ☐ b. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$
 - ☐ c. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - ☐ d. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - ☐ e. C_6H_6 (benzène)
- 6.2** Parmi les composés suivants, quels sont ceux qui peuvent avoir des stéréoisomères ? S'agit-il d'énantiomères ou de diastéréoisomères ?
- ☐ a. FNO_2
 - ☐ b. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 - ☐ c. $\text{ClCH}=\text{CH}_2$
 - ☐ d. XeF_2Cl_2
 - ☐ e. CH_2ClBr
 - ☐ f. CHClBrI

- 6.3** Lesquels des composés suivants ont une géométrie tétraédrique régulière ou déformée ?
- ☐ a. SNF_3
 - ☐ b. POF_3
 - ☐ c. SiF_4
 - ☐ d. PF_5
 - ☐ e. PF_6^-
- 6.4** Parmi les molécules suivantes, laquelle présentera l'angle de liaison F-A-F (A = Si, P, S) le plus petit ?
- ☐ a. SiF_4
 - ☐ b. POF_3
 - ☐ c. SNF_3
- 6.5** Parmi les molécules suivantes, laquelle présentera l'angle de liaison F-A-F (A = Si, P, S) le plus grand ?
- ☐ a. SiF_4
 - ☐ b. POF_3
 - ☐ c. SNF_3
- 6.6** Les phrases suivantes sont-elles correctes ? (*Données* : numéros atomiques : ${}_1\text{H}$, ${}_4\text{Be}$, ${}_5\text{B}$, ${}_6\text{C}$, ${}_8\text{O}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{15}\text{P}$, ${}_{16}\text{S}$, ${}_{53}\text{I}$, ${}_{54}\text{Xe}$)
- ☐ a. Les molécules suivantes sont linéaires : BeH_2 , $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$.
 - ☐ b. Les molécules suivantes sont pyramidales : PF_3 , BF_3 , IF_3 .
 - ☐ c. Les molécules suivantes sont tétraédriques : CF_4 , SF_4 , XeF_4 .
- 6.7** Les données géométriques suivantes sur les molécules sont-elles correctes ?
- ☐ a. Les distances entre deux atomes liés par une liaison chimique sont toujours de l'ordre du nanomètre.
 - ☐ b. Les angles entre deux liaisons adjacentes ne dépendent que de la nature de l'atome central.
 - ☐ c. Les distances entre atomes dans un solide ionique binaire MX, sont généralement plus longues que dans la molécule parente MX.

Entraînez-vous

Réponses p. 608

Orientation des liaisons autour d'un atome

Pour appliquer les règles de Gillespie, il faut connaître la structure de Lewis de la molécule, qui elle-même ne peut être établie qu'à partir des configurations électroniques des atomes. Celles-ci, qui constituent donc le vrai point de départ, peuvent être lues dans l'Annexe 3 ; vous pouvez aussi l'établir vous-même à partir de la valeur de Z pour l'élément considéré, comme nous avons appris à le faire au chapitre 2, et ce pourrait être une bonne occasion de reprendre votre entraînement.

La structure de Lewis étant déterminée [5.2], il convient de reconnaître d'abord la figure de répulsion qui s'applique, en fonction du nombre total de doublets entourant l'atome central ; la géométrie de la molécule (géométrie de ses liaisons) peut alors être déterminée, en référence au nombre des seuls doublets liants.

Exemple. Géométrie de la molécule AsCl_3 . La configuration externe de l'arsenic As ($Z = 33$) est $4s^2, 4p^3$, avec un électron célibataire dans chacune des trois cases $4p$. Dans la molécule AsCl_3 , l'atome central est donc entouré de quatre doublets : un doublet non liant ($4s$) et trois doublets liants formés chacun de l'un des électrons $4p$ célibataires et d'un électron apporté par un des atomes de chlore. La figure de répulsion est donc le tétraèdre et les trois liaisons As—Cl forment les arêtes d'une pyramide au sommet de laquelle se trouve As (même géométrie que NH_3 , fig. 6.4).

- 6.a** Reprenez les exemples donnés dans la dernière colonne du tableau 6.2, et vérifiez que vous retrouvez bien pour chacun la géométrie indiquée dans l'avant-dernière colonne.
- 6.b** Parmi les espèces suivantes, toutes formées de trois atomes, quelles sont celles qui ont une structure linéaire ? (Le symbole souligné est celui de l'atome central.) Si elles ne sont pas linéaires, quelle est la valeur théoriquement prévisible pour l'angle des deux liaisons ?
- 1) $\underline{\text{C}}\text{S}_2$ 2) $\underline{\text{S}}\text{O}_2$ 3) $\text{Cl}_2\underline{\text{O}}$ 4) $\text{HCl}\underline{\text{O}}$ 5) $\underline{\text{Se}}\text{H}_2$ 6) $\underline{\text{N}}\text{O}_2^+$ 7) $\underline{\text{N}}\text{O}_2^-$ 8) O_3

Conformations

Les conformations sont les diverses géométries possibles pour une molécule, causées par les rotations autour des liaisons simples. Mais pour qu'une telle rotation produise effectivement des géométries moléculaires différentes, elle ne doit pas concerner un seul atome, tournant sur lui-même ; il doit s'agir, au minimum, d'un groupe de deux atomes, et à la condition que la liaison qui les unit ne soit pas dans le prolongement de celle autour de laquelle est envisagée une rotation.

Exemples. Dans la molécule $\text{H}_3\text{C—Cl}$, qui comporte un carbone tétraédrique, la rotation de Cl autour de la liaison C—Cl ne modifie pas la géométrie d'ensemble ; en revanche, dans $\text{H}_3\text{C—OH}$, où les deux liaisons C—O et O—H forment un angle (théoriquement de $109,5^\circ$), la rotation du groupe OH par rapport au groupe H_3C engendre des conformations différentes, la liaison O—H pouvant en particulier être éclipsée ou décalée par rapport aux liaisons C—H.

- 6.c** Quelles sont les possibilités de rotation, engendrant des conformations différentes, qui existent dans les molécules suivantes ?
- 1) $\text{H}_2\text{N—NH}_2$ 2) $\text{H}_2\text{C=O}$ 3) $\text{HC}\equiv\text{C—CH}_3$
 4) $\text{H}_3\text{C—O—CH}_3$ 5) $\text{H}_2\text{C=C=CH}_2$

Stéréoisomérisie

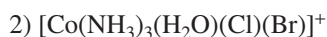
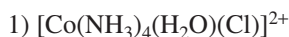
Il importe, en premier lieu, de ne pas confondre la stéréoisomérisie, associée à des caractéristiques géométriques, et l'isomérisie de constitution qui est associée à l'ordre dans lequel les atomes sont liés. Les deux dichloréthylène du paragraphe 6.3.2 sont des stéréoisomères, mais le composé $\text{Cl}_2\text{C=CH}_2$, qui est aussi un dichloréthylène et possède la même formule brute $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, est seulement un isomère des deux premiers et non un stéréoisomère (les deux Cl sont sur le même carbone, et non chacun sur un carbone).

Il y a deux moyens pour reconnaître si une molécule est chirale : soit rechercher s'il existe un plan la partageant en deux moitiés symétriques l'une de l'autre, soit en représenter une image dans un miroir et examiner si cette image est superposable ou non à la molécule initiale. Dans les deux cas, il faut arriver à voir dans l'espace une molécule dont la représentation est plane.

... **Exemples.** Le composé CHFCIBr , cité au paragraphe 6.3.1, peut être reconnu chirale par les deux critères ci-dessus (vérifiez-le), mais CH_2FCl ne l'est pas (le plan contenant les liaisons C—Cl et C—F est un plan de symétrie ; vérifiez-le également).

Une molécule plane, ou pouvant l'être dans une conformation particulière, ne peut pas être chirale (son propre plan est un plan de symétrie).

6.d L'ion Co^{3+} forme des ions complexes en s'entourant de six groupements, tels que NH_3 , H_2O , Cl^- ou Br^- , qui se placent aux sommets d'un octaèdre dont il occupe le centre. Voici deux exemples de tels ions complexes :



Combien peut-il exister de stéréoisomères de chacun de ces ions ? Ces isomères sont-ils chiraux ? Quelles relations d'énantiomérisie ou de diastéréoisomérisie existe-t-il entre eux ? (Pour simplifier la représentation de ces stéréoisomères, vous pouvez représenter conventionnellement les différents groupements par A, B, C, D.)

Réponses aux QCM

Énoncés p. 162

6.1 b, c et e- Réponses **b** et **e** : les molécules ont tous leurs atomes dans un même plan.

Réponse **c** : la molécule peut avoir tous ses atomes dans un même plan.

Réponses **a** et **d** : les molécules ne peuvent avoir leurs atomes dans un même plan car elles comportent un atome de carbone tétraédrique. *Se référer à la section 6.2 Modèle VSEPR.*

6.2 b, d et f- Réponses **b** et **d** : ces composés peuvent avoir des stéréoisomères (diastéréoisomères). Réponse **f** : ce composé peut avoir des stéréoisomères (énantiomères). *Se référer à la section 6.3 Stéréoisomérisie.*

6.3 a, b et c- Réponses **a** et **b** : ces molécules forment des tétraèdres déformés. Réponse **c** : la molécule forme un tétraèdre régulier. Réponses **d** et **e** : ces molécules ne forment pas de tétraèdre. *Se référer à la section 6.2 Modèle VSEPR.*

6.4 a- F-Si-F ($109^\circ 28'$). *Se référer à la section 6.1 Géométrie moléculaire.*

6.5 c- F-S-F (98°). *Se référer à la section 6.1 Géométrie moléculaire.*

6.6 a- La réponse **b** est fausse car seul PF_3 est pyramidal. La réponse **c** est fausse car seul CF_4 est tétraédrique. *Se référer à la section 6.2 Modèle VSEPR.*

6.7 c- Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström (10^{-10} m) et non de l'ordre du nanomètre. Les angles dans une molécule dépendent des atomes liés et de l'ordre de la liaison. *Se référer à la section 6.1 Géométrie moléculaire.*

Moment dipolaire – Magnétisme – Forces intermoléculaires

Introduction

D'une manière générale, la matière peut prendre les états solide, liquide et gazeux, mais celui dans lequel elle se trouve à un moment donné est largement dépendant des conditions : température, dont l'élévation augmente l'agitation moléculaire et s'oppose à l'établissement d'un état ordonné (solide) ou même simplement condensé (solide ou liquide), et pression dont l'augmentation rapproche les molécules et rend plus fortes les interactions entre elles.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la distribution des charges électriques à l'intérieur des molécules. Il peut en résulter un moment électrique, ou moment dipolaire. Ce caractère, qui n'est pas sans rapports avec la géométrie moléculaire (de sorte qu'il peut même apporter des informations à son sujet), intervient aussi dans le comportement chimique. Ces propriétés électriques d'origine microscopique sont responsables de phénomènes macroscopiques, notamment la condensation de la matière sous forme liquide ou solide, et c'est pourquoi nous les introduisons ici, en charnière entre les deux grandes parties de cet ouvrage.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous aborderons brièvement les propriétés magnétiques des molécules. Celles-ci sont dues également aux électrons et donnent lieu à des phénomènes détectables à l'échelle macroscopique.

La troisième partie de ce chapitre est consacrée à la description des forces qui se manifestent entre les molécules, responsables de l'existence des états condensés, solide et liquide, mais qui interviennent également dans bien d'autres domaines (comportement des gaz, viscosité, solubilité, structure des protéines et des acides nucléiques, etc.). Certaines sont générales, se manifestant entre toutes les molécules, alors que d'autres sont particulières à une classe bien précise de composés, mais toutes mettent en jeu des énergies beaucoup moins importantes que celles des liaisons covalentes. Ce sont des interactions de faible énergie.

Préalables

- Électronégativité [4.4.7].
- Notions de champ électrique et de champ magnétique.
- Énergie de liaison [5.1.2].
- Forces d'attraction et de répulsion électrostatiques.

1 Moment électrique moléculaire

Dans un atome, le barycentre des charges positives est constitué par le noyau (assimilable à un point) et celui des charges négatives des électrons est confondu avec lui. Le nuage électronique a en effet, globalement, une symétrie sphérique centrée sur le noyau.

Une molécule est un ensemble plus complexe de charges positives (les noyaux des atomes qui la constituent, parfois très nombreux) et de charges négatives (les électrons de tous ces atomes). Dans un tel édifice, les barycentres positif et négatif ne coïncident pas nécessairement, en raison des déformations que peut subir le nuage électronique.

1.1 Molécules diatomiques

Dans une molécule diatomique symétrique (H_2 , Cl_2 , O_2 ...), le barycentre des charges positives se trouve à égale distance des deux noyaux, sur la droite qui les joint. Le nuage électronique, d'autre part, possède à la fois une symétrie de révolution par rapport à cette droite et une symétrie par rapport au plan perpendiculaire à celle-ci, à mi-distance des noyaux (fig. 5.9). Les deux barycentres coïncident donc. Une telle molécule est dite non polaire.

a) Polarisation

Si la molécule est hétéronucléaire (HCl , IF ...), la différence d'électronégativité entre les deux atomes crée une polarisation [5.2.2]. Le plus électronégatif attire plus fortement les électrons qui, en moyenne, se rapprochent de lui (ou sont plus souvent à proximité de lui). Le nuage électronique est déformé et le barycentre des charges négatives ne coïncide plus avec celui des charges positives. Ce dernier, par ailleurs, n'est plus à mi-distance des deux noyaux, puisque ceux-ci portent des charges différentes.

La molécule est toujours globalement neutre, puisque le nombre des électrons n'a pas varié. Mais elle possède deux pôles, l'un positif, l'autre négatif ; elle est polaire. Du point de vue électrique, elle est assimilable à un dipôle, formé par l'ensemble de deux charges $+Q$ et $-Q$, à une distance d l'une de l'autre.

b) Moment dipolaire

Un dipôle est caractérisé par son moment électrique (ou moment dipolaire) μ (mu) :

$$\mu = Q \cdot d$$

μ est une grandeur vectorielle qui possède une direction, un sens et un module.

Les dipôles moléculaires ont des moments de l'ordre de $10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$. On utilise habituellement une unité mieux adaptée, le debye D (prononcez « debaille »), qui vaut $3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

La valeur du moment dipolaire μ peut être calculée à partir de mesures expérimentales (constante diélectrique, spectroscopie). Mais les valeurs de Q et de d sont en fait indéterminées. Chacune de ces grandeurs ne peut en effet recevoir une valeur que si on en attribue une, plus ou moins arbitrairement, à l'autre.

Si Q représente la somme des charges positives (ou négatives) de la molécule, d est alors la distance séparant les deux barycentres positif et négatif. Mais si on prend pour d la valeur de

la longueur de liaison, on peut déduire de la mesure de μ la valeur de deux charges fictives qui, se trouvant sur chacun des deux atomes, créeraient le même moment électrique. Telle est la signification des charges partielles $\delta +$ et $\delta -$ déjà introduites [5.2.2].

QUESTION 7.A

Le moment dipolaire de HCl, déterminé expérimentalement, vaut 1,07 D. Quelle est la distance des deux barycentres positif et négatif de cette molécule ? Quelle est la valeur des deux charges fictives qui, séparées par la longueur de la liaison, créeraient le même moment dipolaire ?

On peut représenter de deux façons équivalentes l'intensité de la polarisation d'une molécule, HCl par exemple :



Le symbole $\rightarrow$ représente le moment électrique moléculaire sous forme vectorielle. Par une convention en usage en chimie, ce vecteur est orienté du pôle + vers le pôle -, ce que rappelle le signe + à l'opposé de sa pointe (attention ! en physique, on utilise la convention inverse).

c) Caractère ionique partiel des liaisons

La liaison covalente d'une molécule comme HCl possède, en raison de sa polarisation, un caractère partiellement ionique. Elle présente une ressemblance partielle avec le schéma ionique [5.2.2].

La détermination expérimentale du moment dipolaire permet de chiffrer ce caractère ionique partiel, ou encore l'ionicté, d'une liaison. Si la liaison était purement covalente, les deux atomes ne porteraient aucune charge. Si elle était totalement ionique, ils porteraient des charges + e et - e. Les charges fictives $\delta +$ et $\delta -$ définissent la part du caractère ionique dans la liaison réelle : 0,16 (ou 16 %) dans le cas de HCl.

Le même résultat peut être obtenu en comparant le moment dipolaire réel (1,07 D pour HCl) et celui d'un modèle ionique hypothétique de la molécule. En admettant que la distance internucléaire reste la même (0,136 nm), ce moment vaudrait 6,53 D. Le rapport des deux moments $1,07/6,53 = 0,16$ fournit également la mesure de la contribution ionique dans la molécule HCl.

QUESTION 7.B

Quel critère simple peut-on utiliser pour classer *a priori*, du point de vue de l'ionicté de leur liaison, les quatre hydracides halogénés HBr, HCl, HF et HI ? Quel est ce classement ?

1.2 Molécules polyatomiques

La plupart des molécules polyatomiques présentent un moment dipolaire non nul, mais dont la direction ne coïncide pas nécessairement avec celle de l'une de leurs liaisons. Ainsi, la molécule

d'eau présente un moment électrique égal à 1,85 D, porté par la bissectrice de l'angle formé par les deux liaisons O—H et orienté vers l'oxygène. La molécule d'eau est électriquement équivalente à un dipôle dont la charge négative se situerait sur l'oxygène et la charge positive se trouverait en un point virtuel équidistant des deux hydrogènes (fig. 7.1).

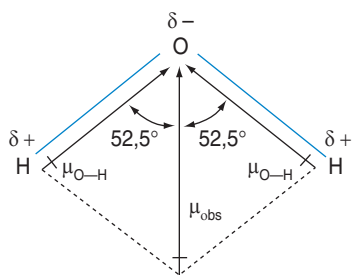


Figure 7.1 – Décomposition du moment dipolaire de la molécule d'eau en deux moments de liaison.

Le moment dipolaire observé (1,85 D), porté par la bissectrice de l'angle des deux liaisons O—H, peut être considéré comme la résultante de deux moments $\mu_{\text{O—H}}$ attribués à chacune des deux liaisons O—H.

a) Moments dipolaires de liaison

On peut faire une décomposition vectorielle du moment dipolaire d'une molécule polyatomique en moments propres à chaque liaison, dont il serait la résultante. La figure 7.1 montre, dans le cas de la molécule d'eau, comment on peut passer de la valeur d'un moment moléculaire global, le seul qui puisse être déterminé expérimentalement, à des moments dipolaires de liaison. On peut en effet écrire :

$$\mu_{\text{obs}} = 1,85 \text{ D} = 2(\mu_{\text{O—H}} \cdot \cos 52,5^\circ)$$

d'où :

$$\mu_{\text{O—H}} = 1,51 \text{ D}$$

On a pu, de cette façon, établir les valeurs des moments électriques associés à divers types de liaisons. Il devient alors possible de calculer le moment dipolaire d'une molécule, au lieu de le mesurer, en effectuant l'addition vectorielle des moments de ses diverses liaisons. Cela nécessite évidemment la connaissance de la géométrie de la molécule.

QUESTION 7.C

Le composé BCl_3 comporte des liaisons fortement polarisées. Vous connaissez, ou vous pouvez établir, la géométrie de sa molécule. Calculez son moment électrique moléculaire, en fonction de celui de la liaison B—Cl.

Il peut arriver qu'une molécule dont les liaisons sont polarisées ne soit pas globalement polaire. Cela se produit si la géométrie de la molécule est telle que la résultante des moments de liaison est nulle (voir question 7.C et exercice 7.d).

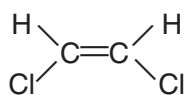
Le calcul du moment moléculaire par addition de composantes propres aux liaisons n'est qu'une méthode approchée. Les valeurs obtenues ne sont pas toujours conformes aux valeurs expérimentales ; elles peuvent même parfois être sensiblement différentes.

Plusieurs raisons peuvent être responsables de ces écarts. L'une d'elles est la présence de doublets non liants, localisés dans une direction [6.2.2], qui apportent aussi une contribution au moment moléculaire. Par exemple, le composé NF_3 , qui est pyramidal avec un doublet libre sur l'azote, possède un moment moléculaire réel beaucoup plus faible que la résultante calculée des trois moments des liaisons N—F . Cela a d'abord conduit à penser que cette molécule était, anormalement, presque plane, mais la faiblesse de son moment dipolaire est due, en fait, à la présence du doublet libre, qui crée une contribution opposée et presque égale à la résultante des trois moments de liaison.

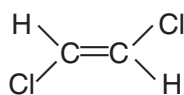
b) Détermination de la structure moléculaire

Dans les exemples précédents, la valeur du moment électrique moléculaire est calculée à partir d'une géométrie moléculaire connue. Dans la pratique, le raisonnement inverse peut s'avérer plus utile et il est plus souvent appliqué : la détermination expérimentale du moment dipolaire peut constituer un moyen de déterminer, ou de confirmer, la géométrie d'une molécule.

Exemple Les deux diastéréoisomères du 1,2-dichloréthylène [6.3.2] se différencient, entre autres, par le fait que l'un présente un moment dipolaire nul et l'autre un moment non nul. Cette observation permet d'attribuer à chacun sa géométrie, sachant que tous deux sont plans. Dans celui qui ne possède pas de moment global, les moments des deux liaisons C—Cl doivent s'annuler, de même que ceux des deux liaisons C—H (somme vectorielle nulle) :



(moment $\neq 0$)

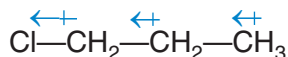


(moment nul)

c) Effet inductif

L'additivité parfaite des moments de liaison supposerait que les liaisons soient indépendantes les unes des autres et ne s'influencent pas. Mais ce n'est pas toujours le cas et parfois ces influences prennent une importance telle qu'elles ne peuvent pas être négligées.

Ainsi, dans le 1-chloropropane $\text{Cl—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, la liaison Cl—C est polarisée par la différence d'électronégativité entre Cl et C , mais les deux liaisons C—C ne devraient pas l'être puisque deux atomes de carbone ont évidemment la même électronégativité. En fait, elles le sont, par un effet à distance du chlore :



On appelle cette polarisation de voisinage « effet inductif » ; elle s'affaiblit rapidement avec la distance (ce que symbolise la longueur décroissante des flèches).

Le moment dipolaire moléculaire global est évidemment modifié par cette situation, qui influe aussi sur la réactivité. L'effet inductif est souvent invoqué, en chimie organique particulièrement, pour expliquer les mécanismes réactionnels.

d) Polarité et comportement des molécules

► Orientation dans un champ électrique

Les molécules, surtout dans un gaz, sont normalement orientées au hasard, dans toutes les directions et cette orientation se modifie continuellement. Mais en présence d'un champ électrique, et si elles sont polaires, les molécules tendent à s'orienter toutes de la même façon, parallèlement à ce champ électrique. Il en résulte que les composés polaires possèdent une constante diélectrique ϵ élevée. Leur présence entre les armatures d'un condensateur augmente sa capacité électrique, et ce phénomène peut être mis à profit (indépendamment d'applications pratiques, comme l'affichage par cristaux liquides) pour la mesure des moments dipolaires.

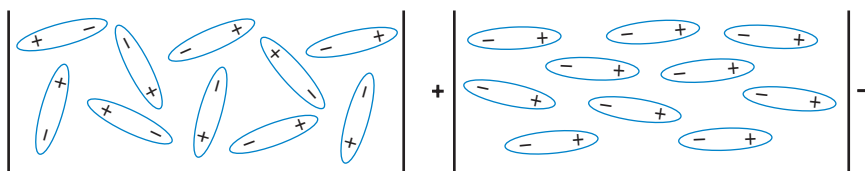


Figure 7.2 – Orientation de molécules polaires dans un champ électrique.

Lorsqu'une différence de potentiel est établie entre les armatures du condensateur, les molécules polaires passent d'un état désordonné à un état ordonné ; elles tendent à s'orienter parallèlement aux lignes de force du champ électrique.

► Réactivité

L'état de polarisation des liaisons et la présence de charges sur certains atomes, par déficit ou par excédent de densité électronique, déterminent très directement les modes d'attaque et le comportement des molécules au cours des réactions.

e) Moment permanent et moment induit. Polarisabilité

Il n'a été question jusqu'ici que des moments dipolaires permanents, résultant d'une cause elle-même permanente, mais non générale : la différence d'électronégativité entre les éléments. Toutes les molécules ne possèdent donc pas, comme nous l'avons vu, un moment permanent.

Mais par ailleurs toutes les molécules peuvent acquérir occasionnellement un moment électrique induit non permanent. Cela se produit chaque fois qu'un édifice covalent se trouve placé dans un champ électrique qui exerce des forces de sens opposé sur les noyaux et sur les électrons. Ce champ peut être créé simplement par l'approche d'une espèce chargée, ou d'un dipôle permanent. Ce moment induit peut être créé aussi bien dans une molécule non polaire que dans une molécule polaire ; en ce dernier cas, il se superpose au moment permanent.

L'importance du moment induit dépend de la capacité des molécules à se laisser polariser, c'est-à-dire de leur polarisabilité. Celle-ci est elle-même fonction de la déformabilité du nuage électronique ; elle est plus grande pour de gros atomes que pour des petits (dans la série des halogènes, elle décroît de I à F) ; elle est aussi plus grande pour des électrons π que pour des électrons σ .

La polarisabilité est également un facteur important de la réactivité ; elle peut même être plus déterminante que la polarisation permanente.

2 Magnétisme moléculaire

L'existence d'interactions entre une molécule et un champ magnétique est liée au fait que le mouvement des électrons dans les atomes, comme tout déplacement de charges électriques, crée un moment magnétique. L'électron en mouvement est assimilable à un petit aimant qui interagit avec le champ magnétique appliqué, et le modifie à l'intérieur de la matière.

2.1 Diamagnétisme

Lorsqu'une molécule comporte un nombre pair d'électrons, tous appariés en doublets associant deux électrons dont le nombre de spin est opposé [3.9.2], son moment magnétique global résultant est nul ; c'est le cas le plus général. La substance correspondante est diamagnétique. Un échantillon de celle-ci, placé dans un champ magnétique non uniforme, est repoussé dans les régions où le champ est faible (par exemple, il est repoussé par les pôles d'un aimant). Il s'agit d'un effet induit par le champ magnétique extérieur. Les forces mises en jeu sont très faibles et ne peuvent être mises en évidence que par des mesures très fines.

⚡ **Exemple** H_2 , Cl_2 , H_2O , CH_4 .

2.2 Paramagnétisme

Si une molécule comporte un nombre impair d'électrons (exemple : NO_2), ou un nombre pair d'électrons qui ne sont pas tous appariés en doublets (exemple : O_2 [5.4.4]), le moment magnétique résultant n'est pas nul. La substance correspondante est paramagnétique. Dans un champ magnétique non uniforme, elle est attirée vers les régions où le champ est fort (elle est, par exemple, attirée par les pôles d'un aimant).

Les substances paramagnétiques sont aussi diamagnétiques, mais le paramagnétisme est toujours plus important et masque le diamagnétisme.

2.3 Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est une propriété beaucoup plus complexe à analyser, caractéristique de l'état solide exclusivement, manifestée notamment par des métaux (exemple : le fer). Ses effets sont environ un million de fois plus forts que ceux du paramagnétisme et sont utilisés dans les applications des aimants.

2.4 Propriétés magnétiques et structure électronique

Les mesures de paramagnétisme donnent des informations utiles sur l'existence, le nombre et la situation des électrons célibataires dans les atomes, les ions et les molécules. Elles sont donc susceptibles de permettre de tirer des conclusions quant à leur structure électronique (exemple : les ions complexes des métaux de transition).

3 Interactions de faible énergie

3.1 Forces de van der Waals

Le point sur ... Les moments multipolaires

On englobe dans l'appellation « Force de van der Waals » (d'après Johannes van der Waals, physicien hollandais 1837-1923, Prix Nobel de physique 1910) les interactions électriques de faible intensité entre atomes ou molécules.

Dans une molécule, les noyaux peuvent être considérés comme des charges ponctuelles, et les électrons représentés par leur densité électronique. Cette densité électronique n'est ni uniforme ni statique dans une molécule. Nous avons vu que ce nuage électronique peut être polarisé si les atomes n'ont pas la même électronégativité et qu'il peut se déformer. Les interactions entre les molécules dépendent du comportement de ces densités électroniques en fonction du potentiel électrique créé par leur environnement.

Le potentiel électrique créé par une distribution de charges dépend de la distance à laquelle il est mesuré. À très grande distance de la molécule, ce potentiel est équivalent à celui créé par une charge ponctuelle, qui est tout simplement la charge totale de la molécule (zéro pour une molécule neutre, +1 pour un cation, -2 pour un dianion, etc). Pour une molécule neutre, à moyenne distance, le potentiel observé est celui d'un dipôle électrique tel que défini plus haut. Plus rigoureusement, le potentiel électrique créé à une certaine distance par une distribution de charges électriques peut être écrit sous la forme d'un développement limité, appelé développement multipolaire, qui est une somme de termes qui décroissent avec la distance r à cette distribution (monopôle en $1/r$, dipôle en $1/r^2$, quadripôle en $1/r^3$, ...). À très grande distance de la molécule, lorsque les termes en $1/r^2$, $1/r^3$... sont négligeables, seul le terme en $1/r$ est significatif, qui est celui du potentiel créé par une charge ponctuelle. Certaines molécules neutres possédant un centre de symétrie, par exemple CO_2 , ne présentent pas de moment dipolaire, mais un moment quadripolaire.

Parmi les forces de van der Waals on peut distinguer plusieurs formes distinctes d'interaction entre les molécules.

a) Interaction entre deux dipôles permanents (forces de Keesom ou effet d'orientation)

Il existe entre deux molécules polaires [7.1.2] des forces d'attraction électrostatiques, le pôle positif de l'une attirant le pôle négatif d'une autre, de proche en proche. Les interactions de ce type sont appelées forces de Keesom.

L'énergie liée aux forces de Keesom résulte de l'interaction entre deux molécules polaires possédant chacune un moment dipolaire permanent μ_1 et μ_2 , elle s'exprime sous la forme :

$$E_{\text{keesom}} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{\mu_1 \mu_2}{12\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \right]$$

où μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires permanents des deux molécules, r la distance moyenne entre les deux molécules, ϵ_0 est la constante diélectrique du vide, k la constante de Boltzmann et T la température (en kelvin).

Exemple Le butane $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ et l'acétone $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, qui ont la même masse molaire ($M = 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), ont des températures normales de fusion θ_{fus} et de vaporisation θ_{vap} très différentes :

	Butane	Acétone
θ_{fus}	– 138 °C	– 95 °C
θ_{vap} (sous 101 325 Pa)	– 0,5 °C	+ 56 °C

Ces différences sont dues au fait que le butane est une molécule très peu polaire (C et H ayant des électronégativités très peu différentes, voir Annexe 4) alors que l'acétone est une molécule fortement polaire, car la forte différence d'électronégativité entre C et O confère à la liaison C=O un moment dipolaire élevé (2,3 D, voir exercice 7.c).

Ce type d'interaction peut aussi s'exercer entre molécules polaires différentes, justifiant notamment la solubilité habituelle des composés polaires dans les solvants eux-mêmes polaires.

QUESTION 7.D

Les deux stéréoisomères du 1,2-dichloréthylène [6.3.2] ont pour températures normales de vaporisation 47,7 °C et 60,3 °C. Pouvez-vous attribuer à chacun le sien ?

b) Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (forces de Debye ou effet d'induction)

Une molécule polaire crée autour d'elle un champ électrique et si une molécule non polaire vient dans son voisinage, elle subit l'influence de ce champ ; il s'y crée une polarisation induite [7.1.2] qui disparaît quand elle s'éloigne.

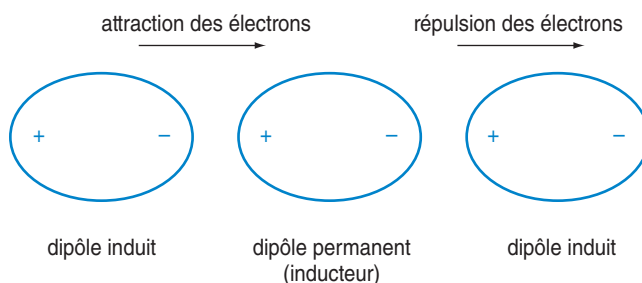


Figure 7.3 – Création d'une polarisation induite sous l'influence d'un dipôle permanent.

Le pôle négatif du dipôle permanent attire les noyaux et repousse les électrons d'une autre molécule. Le pôle positif exerce des influences inverses. La présence face à face de charges de signes contraires entraîne l'existence d'une force d'attraction entre la molécule polaire et la molécule polarisée par influence.

Il s'exerce alors une force d'attraction entre les deux dipôles, comme il en existe une entre deux dipôles permanents, à laquelle du reste la force de Debye s'ajoute le cas échéant.

L'énergie liée aux forces de Debye s'exprime sous la forme :

$$E_{Debye} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \right]$$

où α_1 et α_2 sont les polarisabilités électriques des deux molécules.

L'importance de cet effet induit dépend de la grandeur du moment dipolaire de la molécule polaire, mais aussi de la polarisabilité de la molécule non polaire [7.1.2]. On appelle ce type d'interaction, forces de Debye (physicien hollandais, 1884-1966, prix Nobel 1936).

Exemple On connaît l'existence d'hydrates de gaz rares, comme $[\text{Ar}, n\text{H}_2\text{O}]$, dont la formation s'explique par une association entre les molécules polaires H_2O et un atome de gaz rare polarisé par influence.

c) Forces de dispersion (forces de London)

L'expérience montre que les gaz rares, ou le dihydrogène, à une température suffisamment basse, deviennent liquides puis solides. Il existe donc entre leurs atomes ou leurs molécules une force de cohésion. Or les deux types d'interaction décrits jusqu'ici ne peuvent pas être invoqués ; il s'agit en effet d'atomes neutres ou de molécules non polaires. Un troisième type d'interaction intervient donc nécessairement ici ; ce sont les forces de dispersion, ou forces de London.

L'énergie liée aux forces de dispersion de London entre dipôles instantanés s'exprime sous la forme :

$$E_{London} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{3h\nu\alpha_2\alpha_1}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \right]$$

où h est la constante de Planck et ν la fréquence des dipôles instantanés.

Pour comprendre ce dont il s'agit, on peut considérer d'abord le cas simple d'un atome d'hydrogène. Son unique électron et son noyau forment à chaque instant un dipôle, mais son orientation et la valeur de son moment électrique varient continuellement. Comme la probabilité de présence de l'électron est la même dans toutes les directions, en moyenne l'atome ne possède pas de moment électrique permanent.

On peut développer un raisonnement similaire pour un atome possédant plusieurs électrons ou pour une molécule non polaire, comme H_2 . L'absence de moment dipolaire résulte d'un effet de moyenne dans le temps, se réalisant très rapidement, mais à un instant donné la distribution des charges dans l'espace est telle qu'il existe un dipôle résultant non nul.

Dans ces conditions, si deux atomes de gaz rare, par exemple, viennent à proximité l'un de l'autre, le moment instantané de l'un crée un moment induit dans l'autre, et réciproquement. Il s'établit ainsi une sorte de concordance, ou de couplage, entre les mouvements de leurs électrons respectifs, qui diminue l'énergie du système formé par ces deux atomes.

Ce phénomène est général. Il constitue la seule forme d'interaction entre des molécules non polaires, mais dans le cas de molécules polaires il se superpose aux forces de Keesom et de Debye (tabl. 7.1).

d) Énergies mises en jeu dans les interactions de van der Waals

Le tableau 7.1 donne, pour quelques cas, la valeur de la contribution apportée par chaque type d'interaction à l'énergie d'association par les forces de van der Waals. Ces énergies sont celles qu'il faudrait fournir pour séparer des atomes ou des molécules associées par l'une ou l'autre de ces forces si elle intervenait seule.

Diverses remarques peuvent être faites, en bon accord avec les interprétations théoriques qui précèdent.

- Pour l'argon, non polaire, seule l'interaction de London existe.
- Pour les trois hydrides, les interactions de Debye et de Keesom varient dans le même sens que le moment dipolaire, qui est à leur origine.
- L'interaction de London est toujours de loin la plus importante. Elle est, par nature, indépendante du moment dipolaire, mais on peut voir une relation entre sa valeur et la masse molaire. En fait, elle ne varie qu'indirectement avec la masse molaire ; elle dépend du volume (ou du rayon) des atomes, qui augmente en même temps que leur masse dans une même colonne du tableau périodique. Dans un atome de grand rayon, il y a beaucoup d'électrons loin du noyau, faiblement liés, et le nuage électronique est plus facilement déformable, ou polarisable (atomes dits « mous »).

Tableau 7.1 Valeurs des énergies d'interaction de van der Waals pour l'argon et trois acides halogénés.

Les forces de London apportent la contribution principale à la cohésion des substances moléculaires. Elles augmentent avec la masse molaire M . Les forces de Keesom et de Debye interviennent d'autant plus que le moment dipolaire μ (exprimé ici en debyes) est grand.

	μ/D	$M/\text{g mol}^{-1}$	Énergie d'interaction / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			
			Keesom	Debye	London	Total
Ar	0	40	0	0	8,50	8,50
HCl	1,03	36,5	3,30	1,00	16,80	21,10
HBr	0,78	81	0,68	0,50	21,90	23,08
HI	0,38	128	0,02	0,11	25,83	25,96

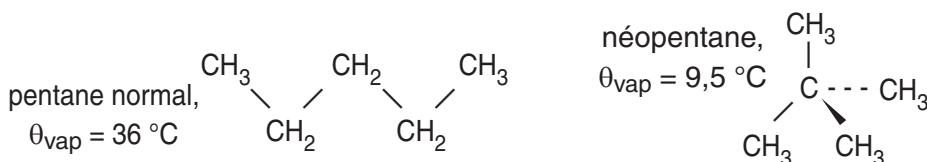
Pour comparer l'intensité des forces de van der Waals, on peut également se référer aux températures de changement d'état qui sont plus faciles à obtenir, mais les indications qu'on peut en tirer sont globales.

Tableau 7.2 Évolution de la masse molaire M et de la température normale de vaporisation θ_{vap} (en °C, sous une pression de 101 325 PA) dans trois séries : gaz rares, hydrides, hydrocarbures saturés (alcane).

	$M/\text{g mol}^{-1}$	$\theta_{\text{vap}}/^{\circ}\text{C}$		$M/\text{g mol}^{-1}$	$\theta_{\text{vap}}/^{\circ}\text{C}$		$M/\text{g mol}^{-1}$	$\theta_{\text{vap}}/^{\circ}\text{C}$
He	4	– 268,9	HCl	36,5	– 83,7	CH ₄	16	– 161
Ne	20	– 245,9	HBr	81	– 67,0	C ₂ H ₆	30	– 88
Ar	40	– 185,7	HI	128	– 35,4	C ₃ H ₈	44	– 42

On retrouve la dépendance apparente vis-à-vis de la masse molaire. C'est une loi générale que, dans une série (par exemple, les corps simples d'une même colonne de la classification périodique, les hydrocarbures à chaîne linéaire, etc.), les températures normales de fusion et de vaporisation augmentent régulièrement avec les masses molaires.

Mais la forme des molécules influe aussi. Par exemple, le pentane normal, dont les carbones forment un enchaînement grossièrement linéaire, a une température normale de vaporisation supérieure à celle de son isomère le néopentane, de même formule brute C_5H_{12} et de même masse molaire $M = 72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ mais dont la molécule a une forme plutôt sphérique.



Les liaisons C—H sont pratiquement non polaires, car C et H ont des électronégativités voisines, donc seule l'interaction de London peut être en cause. L'explication de cette différence réside dans le fait que des molécules linéaires (ou, au moins, allongées) peuvent s'aligner les unes contre les autres et avoir plus de points de contact que des molécules sphériques.

QUESTION 7.E

Le dioxygène et le diazote, constituants principaux de l'air, vous paraissent-ils devoir présenter des températures normales de vaporisation voisines, ou très différentes ? Lequel doit normalement se vaporiser à la température la plus basse ?

3.2 Liaison hydrogène

Cette loi selon laquelle les températures normales de fusion et de vaporisation s'élèvent quand la masse moléculaire augmente [7.3.1d] connaît des exceptions, peu nombreuses mais particulièrement frappantes. Elles concernent entre autres les trois séries de composés hydrogénés des éléments des colonnes 15, 16 et 17.

Les trois plus légers (NH_3 , H_2O et HF) devraient, chacun dans leur série, avoir les températures normales de fusion et de vaporisation les plus basses, mais ce n'est pas le cas (tabl. 7.3). Les trois autres termes de chaque série ne présentent, par contre, pas d'anomalies ; leurs températures normales de fusion et de vaporisation varient régulièrement avec la masse molaire.

Tableau 7.3 Températures normales de vaporisation (en $^\circ\text{C}$, sous une pression de 1 ATM) des composés hydrogénés formés par les quatre premiers éléments des colonnes 15, 16 et 17 du tableau périodique.

	$M/\text{g mol}^{-1}$	$\theta_{\text{vap}}/^\circ\text{C}$		$M/\text{g mol}^{-1}$	$\theta_{\text{vap}}/^\circ\text{C}$		$M/\text{g mol}^{-1}$	$\theta_{\text{vap}}/^\circ\text{C}$
NH_3	17	-33	H_2O	18	+100	HF	20	+19
PH_3	34	-87	H_2S	34	-61	HCl	36,5	-84
AsH_3	78	-55	H_2Se	81	-42	HBr	81	-67
SbH_3	131	-17	H_2Te	130	-2	HI	128	-35

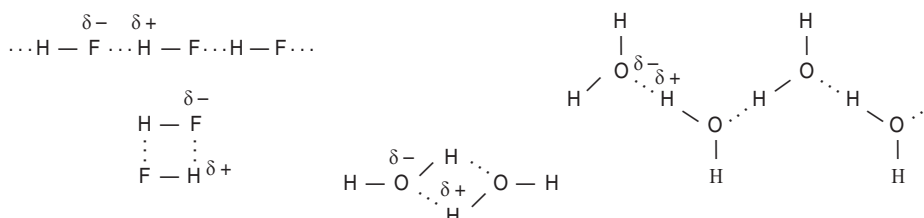
L'ammoniac NH_3 , l'eau H_2O et le fluorure d'hydrogène HF ont des températures normales de vaporisation anormalement élevées, compte tenu de leur masse molaire M . Celle de l'eau, déterminée par extrapolation à partir de celles de H_2S et H_2Te , en fonction des masses molaires, devrait être *a priori* d'environ $-65\text{ }^\circ\text{C}$.

Cette anomalie n'existe pas dans les autres colonnes. Par exemple, CH_4 , le plus léger des composés hydrogénés de la colonne 14, est aussi celui d'entre eux qui possède les températures normales de fusion et de vaporisation les plus basses.

Ces écarts constatés par rapport aux valeurs attendues témoignent de l'existence de forces d'attraction particulièrement importantes entre les molécules NH_3 , H_2O ou HF . Pour expliquer leur origine, on peut d'abord observer que, dans les trois cas, l'hydrogène est lié à un élément fortement électronégatif. Les liaisons $\text{N}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$ et $\text{F}-\text{H}$ sont donc fortement polarisées et présentent un moment dipolaire important.

D'autre part, H est un atome très petit et N, O et F sont, pour leur part, les plus petits atomes de leurs colonnes respectives. Le centre positif d'une molécule et le centre négatif d'une autre peuvent donc s'approcher à très courte distance et les forces d'attraction devenir très fortes.

Les interactions dipôle-dipôle [7.4.1] sont donc particulièrement fortes dans ces trois composés et, à l'état solide ou à l'état liquide, leurs molécules sont fortement associées, selon des schémas tels que :



Ces associations ont toujours lieu par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène, d'où le nom de liaison hydrogène, ou de liaison par pont hydrogène qu'on donne à ce type d'interaction.

Les atomes N, O et F sont d'autre part porteurs, respectivement, de un, deux et trois doublets non liants, dont on sait qu'ils se localisent préférentiellement dans certaines directions de l'espace. Dans ces directions, les interactions avec l'hydrogène positif s'établissent plus facilement et plus fortement, de sorte que la liaison hydrogène n'est pas omnidirectionnelle mais dirigée. En particulier, autour de l'oxygène de l'eau (deux doublets non liants), il peut s'établir deux liaisons hydrogène avec deux autres molécules, complétant le schéma tétraédrique. Dans la glace, solide cristallin ordonné, chaque oxygène est ainsi entouré de deux H liés par covalence et de deux H associés par liaison hydrogène, placés aux sommets d'un tétraèdre dont il occupe le centre (fig. 7.4).

La liaison hydrogène est notablement plus forte que les autres interactions dipôle-dipôle (forces de Keesom). Il y correspond des énergies de 10 à $30\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit environ dix fois plus que dans les cas courants ; il s'y ajoute, d'autre part, les forces de dispersion [7.4.3], *a priori* du même ordre de grandeur que dans les composés de masse molaire comparable. De telles énergies d'interaction restent cependant encore faibles par rapport aux énergies des liaisons covalentes, qui se situent entre 200 et $400\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Un hydrogène participant à une liaison

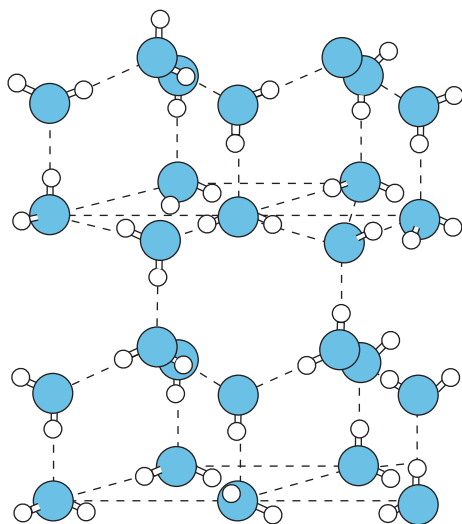


Figure 7.4 – Structure de la glace.

Les liaisons hydrogène qui associent les molécules d'eau ont, tout comme les liaisons covalentes O—H des molécules, une orientation déterminée autour des atomes d'oxygène. Il en résulte pour la glace une structure strictement ordonnée et l'existence de cavités est responsable de l'augmentation de volume qui accompagne la congélation de l'eau.

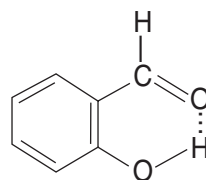
hydrogène demeure donc beaucoup plus fortement lié à sa molécule d'origine qu'à la molécule avec laquelle s'établit l'interaction. Du reste les liaisons hydrogène sont rompues par la mise en solution dans un solvant n'en formant pas lui-même.

La liaison hydrogène se rencontre dans de nombreux composés, notamment tous ceux qui comportent une liaison O—H (alcools, phénols, acides carboxyliques) ou N—H (amines primaires ou secondaires, amides). Il existe aussi des liaisons hydrogène mixtes, du type N—H...O ou O—H...N, et l'oxygène peut être également celui d'un groupe C=O.

Outre l'élévation très marquée des températures de fusion et d'ébullition, la liaison hydrogène est responsable de diverses propriétés ou comportements : solubilité mutuelle des composés pouvant présenter des associations mixtes (eau et alcool, par exemple), viscosité de certains liquides (comme le glycérol, ou glycérine, qui possède trois groupes OH dans la même molécule), dureté de certains solides (le sucre, dont la molécule présente huit groupes OH, est plus dur que beaucoup d'autres solides moléculaires). Elle a d'autre part un rôle très important dans la constitution de certaines molécules biologiques.

Dans certains cas, il peut se former une liaison hydrogène entre deux parties de la même molécule, par exemple entre deux groupes O—H, ou entre un groupe O—H et un groupe C=O, si la géométrie moléculaire le permet en assurant une proximité suffisante dans l'espace entre les deux sites concernés. On l'appelle alors chélation (prononcez : kélation).

... **Exemple** L'aldéhyde salicylique est le siège d'une association interne (chélation) entre sa fonction aldéhyde CH=O et sa fonction phénol O—H. Les liaisons σ qui lient ces deux groupements au cycle benzénique sont alors bloquées, aucune rotation n'étant plus possible autour d'elles.

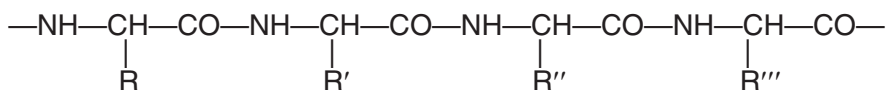


Aldéhyde salicylique

► Liaison hydrogène et chimie du vivant

De nombreuses matières animales : muscles, peau, ongles, cheveux, laine, soie, et bien d'autres, sont formées de protéines. D'autres protéines, comme les enzymes, les hormones, l'hémoglobine, l'albumine, etc., jouent des rôles primordiaux dans des processus vitaux.

Du point de vue chimique, les protéines sont formées d'une très longue chaîne le long de laquelle se succèdent des motifs provenant d'acides α -aminés de formule générale $R-CH(NH_2)-COOH$, et leur structure peut se schématiser ainsi :



Les groupes R sont des restes, groupes d'atomes de nature variée, caractérisant chacun des vingt acides aminés qui existent à l'état naturel. Les protéines se différencient les unes des autres par le nombre d'acides aminés à partir desquels elles se sont constituées, par leur nature et par l'ordre dans lequel ils se succèdent le long de la chaîne (de même que les mots se différencient par le nombre, la nature et l'ordre de succession des lettres de l'alphabet dont ils sont formés).

La géométrie des molécules est absolument déterminante dans beaucoup des réactions qui se produisent au sein des organismes vivants, or les immenses chaînes des protéines (leur masse molaire peut atteindre des millions) sont entièrement souples ; elles peuvent *a priori* adopter d'innombrables formes et en changer à tout moment. Mais la géométrie qui convient leur est imposée par l'existence de liaisons hydrogène entre groupes $-NH-$ et groupes $C=O$, qui stabilisent préférentiellement deux formes : l'hélice α et le feuillet plissé β .

- **Hélice α** : la chaîne d'une protéine peut adopter une conformation en hélice, stabilisée par la formation de liaisons hydrogène entre les spires. Le nombre de motifs par spire est toujours le même (3,6) et le pas est également toujours le même (0,54 nm entre spires).

Les carbones des groupes CH sont chiraux [6.3.1], mais dans les acides aminés naturels, ils ont toujours la même configuration (le même arrangement spatial des quatre atomes ou groupes qu'ils portent), et cela impose le sens de l'enroulement de l'hélice, qui est celui d'un filetage à droite (sens ordinaire du filetage des vis) ; les groupes R sont alors rejetés vers l'extérieur de l'hélice. La kératine (cheveux, ongles, laine) est une protéine de ce type.

- **Feuillet plissé β** : un autre arrangement, qui ressemble à un ruban, est possible, consolidé par des liaisons hydrogène qui s'établissent entre deux chaînes et non entre deux sites d'une même chaîne. Les deux chaînes sont allongées côte à côte, et leur enchaînement principal se dispose comme s'il suivait une surface plissée en accordéon ; les groupes R se trouvent alternativement d'un côté et de l'autre de cette surface. La soie est constituée d'une protéine de ce type.

La liaison hydrogène assure d'autre part le collage entre les deux chaînes associées pour former la double hélice de l'ADN.

Bien qu'il s'agisse d'une force secondaire, bien moins grande que celle de la liaison covalente, elle joue donc un rôle absolument essentiel dans les mécanismes vitaux les plus fondamentaux.

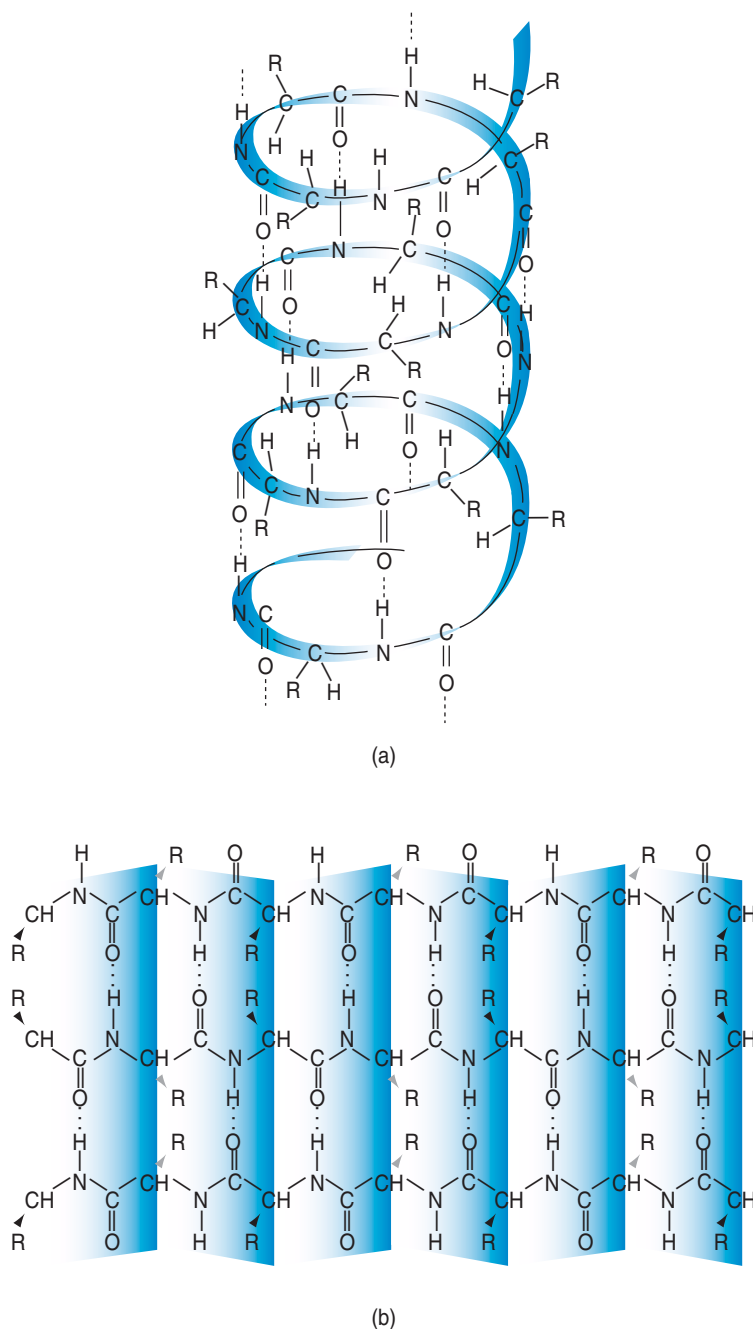


Figure 7.5 – Structures de protéine liée par liaison hydrogène.

(a) Hélice α . Les groupements carbonyle et les hydrogènes NH des enroulements adjacents de l'hélice sont maintenus par liaison hydrogène. (b) Arrangement en feuillets plissés. Chaque groupement carbonyle est lié à un hydrogène NH d'une chaîne peptidique adjacente.

Mots clés

- Chélation
- Dipôle
- Forces de cohésion
- Forces de dispersion
- Forces de van der Waals
- Interaction dipôle-dipôle
- Liaison hydrogène
- Moment électrique
- Paramagnétisme
- Polarisabilité
- Polarisation

Savoirs et savoir-faire

- 1 Décrire les forces intermoléculaires responsables de la cohésion des liquides et des solides.
- 2 Analyser la nature des forces de cohésion pouvant exister dans un cas donné et estimer approximativement leur importance.
- 3 Reconnaître si une liaison est polarisée.
- 4 Reconnaître si une molécule est polaire ou non.
- 5 Calculer un moment dipolaire moléculaire, connaissant la géométrie de la molécule et la valeur des moments de liaisons.
- 6 Localiser dans une molécule les principaux sites excédentaires ou déficitaires en densité électronique (porteurs de charges δ^+ et δ^-).
- 7 Mettre en relation les températures normales de fusion ou de vaporisation et l'existence de forces intermoléculaires.



Testez-vous

Réponses p. 185

7.1 Parmi les molécules suivantes, quelles sont celles qui présentent un moment dipolaire non nul ?

- ☐ a. PF_3
- ☐ b. PF_5
- ☐ c. SiF_4
- ☐ d. POF_3
- ☐ e. SNF_3

7.2 Lesquelles des molécules suivantes donnent-elles lieu à des liaisons hydrogène ?

- ☐ a. H_2O
- ☐ b. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
- ☐ c. CH_3COCH_3
- ☐ d. H_2Se

7.3 Concernant la répartition des électrons dans une molécule, quelles sont les propositions exactes ?

- ☐ a. S'il existe un électron célibataire, la molécule est dite « paramagnétique ».
- ☐ b. S'il existe un électron célibataire, la molécule est dite « diamagnétique ».
- ☐ c. Les électrons d'une même orbitale moléculaire ont des spins antiparallèles.
- ☐ d. Une molécule possédant un nombre pair d'électrons est toujours diamagnétique.

- 7.4** Parmi ces affirmations concernant les liaisons intermoléculaires quelles sont celles qui sont exactes ?
- ☐ a. Plus la molécule (ou l'atome) possède d'électrons, plus les liaisons intermoléculaires qu'elle peut former sont fortes.
 - ☐ b. Les liaisons hydrogènes sont plus faibles que les liaisons de type van der Waals.
 - ☐ c. Plus ses liaisons intermoléculaires sont fortes plus les températures de fusion et d'ébullition d'un corps sont basses.
 - ☐ d. Les liaisons hydrogène sont responsables de la structure en hélice de l'ADN.
- 7.5** Parmi les molécules suivantes quelles sont celles qui donnent lieu à des interactions intermoléculaires de dispersion ?
- ☐ a. I_2
 - ☐ b. CO
 - ☐ c. CH_4
 - ☐ d. CH_2Cl_2
 - ☐ e. CCl_4
- 7.6** Parmi les molécules suivantes quelles sont celles qui présentent des interactions de type dipolaire ?
- ☐ a. HF
 - ☐ b. BF_3
 - ☐ c. NH_3
 - ☐ d. PH_3
 - ☐ e. $CH_3-CO-OH$
 - ☐ f. AlH_3
- 7.7** Dans la paire Ar / Xe , quel est le composé pour lequel on peut prévoir la température normale de vaporisation la plus basse ? Pourquoi ?
- ☐ a. Ar
 - ☐ b. Xe
- 7.8** Dans la paire CH_3Br / CH_3I , quel est le composé pour lequel on peut prévoir la température normale de vaporisation la plus basse ? Pourquoi ?
- ☐ a. CH_3Br
 - ☐ b. CH_3I
- 7.9** Dans la paire SO_2 / CO_2 , quel est le composé pour lequel on peut prévoir la température normale de vaporisation la plus basse ? Pourquoi ?
- ☐ a. SO_2
 - ☐ b. CO_2
- 7.10** Dans la paire CH_3NH_2 / NH_3 , quel est le composé pour lequel on peut prévoir la température normale de vaporisation la plus basse ? Pourquoi ?
- ☐ a. CH_3NH_2
 - ☐ b. NH_3
- 7.11** Dans la paire H_2O / CH_3OH , quel est le composé pour lequel on peut prévoir la température normale de vaporisation la plus basse ? Pourquoi ?
- ☐ a. H_2O
 - ☐ b. CH_3OH
- 7.12** Dans la paire $CH_4 / CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, quel est le composé pour lequel on peut prévoir la température normale de vaporisation la plus basse ? Pourquoi ?
- ☐ a. CH_4
 - ☐ b. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
- 7.13** Dans la paire $CH_3-CH_2-OH / CH_3-O-CH_3$, quel est le composé pour lequel on peut prévoir la température normale de vaporisation la plus basse ? Pourquoi ?
- ☐ a. CH_3-CH_2-OH
 - ☐ b. CH_3-O-CH_3



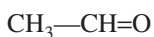
Entraînez-vous

Réponses p. 609

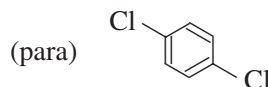
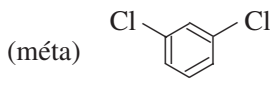
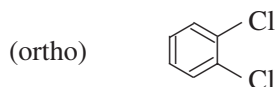
Polarisation – Moment électrique moléculaire

La recherche de l'existence ou non d'un moment électrique moléculaire et son calcul éventuel se ramènent en fait à un problème de stéréochimie. Lorsqu'il s'agit de rechercher la résultante globale de plusieurs moments de liaison, il faut procéder progressivement, en recherchant d'abord la résultante partielle des moments de certaines liaisons, astucieusement choisies, de façon à pouvoir ensuite la composer le plus facilement possible avec celle d'autres liaisons. Par exemple, dans l'exercice 7.d, il est indiqué de calculer d'abord la résultante des moments des deux liaisons C—H, qui se trouvera colinéaire avec le moment de la liaison C=O.

7.a Localisez les charges $\delta+$ et $\delta-$, ou les plus importantes d'entre elles s'il y en a plusieurs, dans les molécules suivantes :



7.b Après action du dichlore sur le benzène, on peut isoler, entre autres, trois isomères dichlorés :



La mesure de leur moment dipolaire permettrait-elle de les distinguer et de les identifier ?

7.c Calculez la valeur théorique du moment résultant dans la molécule $\text{H}_2\text{C=O}$, connaissant la valeur du moment de la liaison C—H (0,40 D) et de la liaison C=O (2,3 D).

7.d La molécule CCl_4 , dont les liaisons sont fortement polarisées, est globalement dénuée de moment dipolaire. Montrez par le calcul que, compte tenu de sa géométrie, il doit effectivement en être ainsi.

Magnétisme moléculaire

7.e Le mercure et le chlore forment un composé dont l'analyse montre qu'il contient 15 % de chlore et 85 % de mercure en masse. La formule la plus simple correspondant à cette composition est HgCl . Une mesure magnétique a cependant montré que la formule exacte de ce composé est $(\text{HgCl})_2$ ou Hg_2Cl_2 . De quelle mesure s'agit-il ? Quelle est la structure électronique de Hg_2Cl_2 ?

Forces intermoléculaires

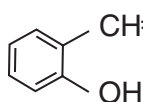
Nous avons vu qu'il existe plusieurs types de forces intermoléculaires, d'importance relative différente, et que certaines sont générales (forces de dispersion, ou de London), alors que d'autres sont associées à des caractéristiques structurales particulières (forces de Keesom ou de Debye, associées à la présence d'un moment dipolaire ; liaison hydrogène associée à la présence d'hydrogène lié à un élément très électronégatif).

Pour faire l'inventaire des interactions intervenant dans un cas précis, il convient donc en premier lieu de rechercher si la molécule, ou l'une des deux molécules, présente un moment dipolaire. Dans la négative, seules les forces de dispersion seront à considérer, mais dans l'affirmative l'interaction dipôle-dipôle s'ajoutera à ces forces. La possibilité d'existence de liaisons hydrogène sera ensuite recherchée.

Si cet inventaire doit conduire à une prévision, ou une justification, concernant des températures normales de fusion ou d'ébullition, il faut avoir en tête que ces températures de passage d'un état à un autre moins ordonné sont d'autant plus élevées que les interactions intermoléculaires sont plus fortes, et que ces interactions se classent, pour leurs effets, de la manière suivante :

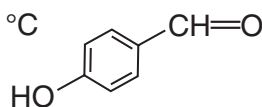
liaison hydrogène > forces de dispersion > interactions dipôle-dipôle

- 7.f** Un gaz peut se condenser en liquide soit par abaissement de sa température au-dessous de la température normale de vaporisation du liquide, soit par augmentation de sa pression, résultant d'une diminution de son volume. Le rôle de la température a été précisé, mais comment peut-on comprendre celui de la pression ?
- 7.g** Quelle raison pourrait justifier la différence très importante qui existe entre les températures de fusion des deux isomères suivants ?



$\theta_{\text{fus}} = -7\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\theta_{\text{fus}} = +116\text{ }^{\circ}\text{C}$



Réponses aux QCM

Réponses p. 182

- 7.1** a, d et e- *Se référer à la section 7.1 Moment électrique moléculaire.*
- 7.2** a et b- *Se référer à la section 7.3 Interactions de faible énergie.*
- 7.3** a et c- *La réponse c est exacte pour une orbitale de type s. La réponse b est erronée car c'est le contraire.*

- 7.4** La réponse **d** est erronée car une molécule peut avoir un nombre pair d'électrons et posséder des électrons non appariés, par exemple O_2 . Cela est aussi fréquent pour les états excités. *Se référer à la section 7.2 Magnétisme moléculaire.*
- 7.5** **a et d-** La réponse **b** est erronée car les liaisons hydrogène sont généralement les plus fortes. La réponse **c** est erronée, c'est le contraire. *Se référer à la section 7.3 Interactions de faible énergie.*
- 7.6** **a, c et e-** *Se référer à la section 7.3 Interactions de faible énergie.*
- 7.7** **a, c, d et e-** *Se référer à la section 7.3 Interactions de faible énergie.*
- 7.8** **a-** Ar a une masse molaire plus faible. *Se référer à la section 7.3 Interactions de faible énergie.*
- 7.9** **a-** CH_3Br a une masse molaire plus faible. *Se référer à la section 7.3 Interactions de faible énergie.*
- 7.10** **b-** CO_2 a un moment dipolaire nul. *Se référer à la section 7.3 Interactions de faible énergie.*
- 7.11** **b-** NH_3 a une masse molaire plus faible. *Se référer à la section 7.3 Interactions de faible énergie.*
- 7.12** **b-** CH_3OH forme des liaisons hydrogène plus faibles. *Se référer à la section 7.3 Interactions de faible énergie.*
- 7.13** **a-** CH_4 a une masse molaire plus faible. *Se référer à la section 7.3 Interactions de faible énergie.*
- 7.14** **b-** CH_3-O-CH_3 ne forme pas de liaison hydrogène. *Se référer à la section 7.3 Interactions de faible énergie.*

Introduction

Les atomes, assemblages de particules élémentaires, et les molécules, assemblages d'atomes, représentent les deux premiers niveaux d'organisation de la matière. Mais les molécules, pas plus que les atomes, ne se rencontrent isolément. La matière que nous pouvons observer est un assemblage plus ou moins organisé d'un très grand nombre d'atomes, d'ions ou de molécules. La connaissance réelle de la matière concrète, celle qui participe aux réactions chimiques, suppose donc l'exploration d'un troisième niveau d'organisation correspondant notamment aux divers états d'agrégation de la matière, solide, liquide ou gazeux, dans lesquels la matière peut se trouver. L'état d'agrégation d'une substance chimique est une notion importante à prendre en considération car il peut modifier considérablement sa réactivité : ainsi, en présence d'air, l'essence liquide brûle progressivement mais à l'état de vapeur l'essence explose.

Nous aborderons la notion de quantité de matière qui permet de passer d'une description microscopique à une description macroscopique de la matière, à partir de grandeurs mesurables à notre échelle. Cette notion correspond à un concept central de la chimie qui remplace la pesée par un comptage et qui apporte une unité et une cohérence remarquables entre un grand nombre de phénomènes et de lois. Nous l'utiliserons en permanence dès qu'il sera question de la réaction chimique et il est important de bien l'assimiler dès maintenant.

Dans la suite de ce chapitre, nous étudierons successivement les trois états d'agrégation de la matière, en approfondissant particulièrement l'état gazeux qui est l'état d'agrégation de la matière le plus simple. C'est aussi le plus désordonné : il correspond au désordre parfait, à l'absence totale d'ordre ou d'organisation.

Nous commencerons par décrire le modèle du gaz parfait, auquel les gaz réels ne se conforment que plus ou moins approximativement. Le cas de ces gaz réels, la description et les causes de leur comportement déviant, ne seront pas très longuement développés car, dans les applications ultérieures, les gaz seront toujours supposés parfaits.

Ce modèle du gaz parfait peut être observé à deux niveaux :

- Le niveau macroscopique, c'est-à-dire celui des lois observables décrivant la dépendance entre les quatre variables qui définissent l'état d'un gaz : quantité de matière, volume, pression et température. L'équation d'état du gaz parfait traduit quantitativement des observations d'abord empiriques, puis confirmées par une expérimentation contrôlée, qui n'apporte aucune explication au comportement des gaz. Elle est donc indépendante de toute hypothèse concernant la nature physique des gaz. L'équation d'état du gaz parfait constitue une acquisition importante car elle sera souvent utilisée en thermodynamique.
- Le niveau microscopique, qui est celui de la théorie cinétique des gaz et qui décrit le comportement des molécules réelles (mécanique de leurs mouvements, collisions...).

La théorie cinétique, élaborée plus tardivement (milieu du XIX^e siècle), offre un modèle physique des gaz. Il est remarquable qu'elle permette de retrouver et d'interpréter, par une voie entièrement différente, à partir de fondements théoriques et non expérimentaux, les lois du gaz parfait. En outre, elle conduit aussi, par sa logique propre, à l'introduction de l'échelle absolue des températures.

Partant d'une description a priori du comportement individuel des molécules, cette théorie parvient à justifier le comportement macroscopique des gaz en adoptant un point de vue statistique, et en considérant que les effets observables sont la résultante des comportements individuels d'un grand nombre de molécules. Ce mode de raisonnement prend en compte uniquement des valeurs moyennes.

Nous aborderons très rapidement l'état liquide du corps pur ; les solutions seront étudiées par la suite. Nous énumérerons les propriétés spécifiques à l'état liquide.

L'état solide cristallisé sera abordé de façon approfondie dans le chapitre 9. Nous parlerons ici simplement des propriétés caractéristiques des solides et de leur mode de formation.

Préalables

- Forces de van der Waals [7.3.1] et liaison hydrogène [7.3.2].
- Forces de cohésion.
- Polarité des molécules ; moment dipolaire [7.1.1b].
- Unités de volume et de pression (Annexe 1).
- Fonction $y = ax + b$ et fonction $y = a/x$.
- Loi de Boyle-Mariotte.
- Loi de Charles.
- Loi de Gay-Lussac.
- Notions de mécanique (vitesse, énergie cinétique, choc élastique).

1 Introduction aux différents états de la matière

On observe couramment l'eau, H_2O , dans trois états d'aggrégation différents : la glace, l'eau liquide et la vapeur d'eau¹. Il est facile d'observer les transformations de l'un de ces états en un autre : à 0 °C la glace fond (fusion) et à 100 °C (sous la pression atmosphérique normale) l'eau liquide devient vapeur (vaporisation). Inversement, dans le sens du refroidissement, à 100 °C la vapeur d'eau se condense en eau liquide (condensation) qui se congèle à 0 °C (solidification). En outre, la glace peut s'évaporer (sublimation) et la vapeur d'eau peut se transformer directement en glace (formation du givre par exemple).

Toutes les espèces chimiques peuvent exister sous ces trois états (fig. 8.1). Mais ces trois états ne sont pas toujours observables dans les conditions ordinaires de température et de pression si les températures normales de fusion et de vaporisation sont trop éloignées de la température ordinaire. Les métaux ont en général des températures de fusion élevées ; à la température ordinaire, nous les connaissons seulement comme des solides (sauf le mercure), mais ils existent à l'état liquide et même à l'état gazeux. Le diazote ou le dioxygène que nous connaissons à l'état gazeux se liquéfient à des températures très basses : mais ils peuvent être liquéfiés et même solidifiés (l'azote liquide est utilisé pour obtenir une température de -196 °C).

1. Il ne faut pas confondre la vapeur d'eau, qui est un gaz invisible, avec le brouillard qui se forme au-dessus d'une casserole où bout de l'eau, qu'on appelle vapeur dans le langage courant. Ce brouillard est formé comme les nuages, non d'un gaz mais de gouttelettes microscopiques d'eau liquide, résultant de la condensation de la vapeur d'eau dans l'air, qui n'est pas à 100 °C.

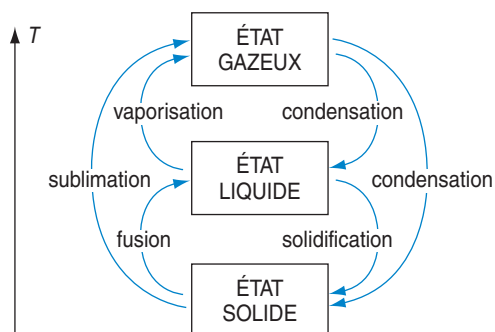


Figure 8.1 – États d'agrégation de la matière et leurs transformations.

Chaque état d'agrégation a un domaine d'existence dans l'échelle des températures et des pressions et les transformations se produisent à des températures invariables (sous une pression donnée), qui sont théoriquement les mêmes dans le sens montant et dans le sens descendant : température de fusion ou de solidification θ_{fus} , température normale de vaporisation ou de condensation θ_{vap} (à la pression atmosphérique égale à 101 325 Pa). On parle de températures normales ; ce sont ces températures qui sont reportées dans les tables de données thermodynamiques (voir Annexe 5).

Il peut cependant arriver qu'un solide (ou un liquide) ne puisse pas atteindre sa température de fusion (ou de vaporisation) sans se dissocier ou se décomposer. Ainsi le sucre, composé défini de formule $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, n'est pas connu sous la forme gazeuse ; sa température de vaporisation est supérieure à sa température de décomposition par la chaleur (formation de caramel).

1.1 Caractéristiques des trois états de la matière

Dans l'état gazeux, les molécules sont très éloignées les unes des autres, d'autant plus que la pression est plus faible. Elles se déplacent continuellement et peuvent parcourir des distances très grandes par rapport à leurs dimensions avant d'entrer en collision avec une autre. C'est un état non condensé et totalement désordonné. Un gaz n'a pas de volume propre et occupe tout le volume qui lui est offert.

Dans l'état liquide, les molécules sont au contact les unes des autres, leurs mouvements sont très limités mais il existe encore une agitation moléculaire et leurs positions relatives se modifient continuellement, un peu comme celles des abeilles agglutinées dans un essaim. C'est un état condensé et désordonné. Un liquide possède un volume propre, mais pas de forme propre, et il est pratiquement incompressible (les molécules ne peuvent pas être rapprochées davantage les unes des autres en augmentant la pression exercée sur un liquide).

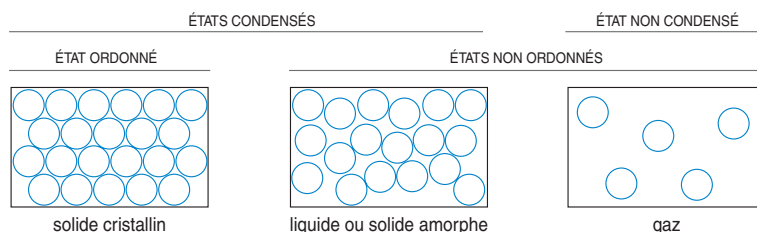


Figure 8.2 – Représentation schématique des états de la matière.

Les états de la matière se définissent par rapport à deux critères : le degré de condensation (seul l'état gazeux n'est pas condensé) et l'ordre (ou désordre) : seul l'état solide cristallin est parfaitement ordonné. Un solide amorphe, comme le verre, peut être considéré comme un liquide infiniment visqueux.

Dans ces schémas, les molécules sont arbitrairement supposées sphériques. D'autre part, dans l'état gazeux, à la pression ordinaire, les distances entre molécules sont généralement beaucoup plus grandes par rapport à leurs dimensions.

Enfin, dans *l'état solide*, les molécules ont encore moins de liberté. Leurs mouvements se réduisent à de simples oscillations autour de positions d'équilibre et leur disposition relative ne se modifie pas. C'est un état condensé, qui peut être ordonné (état cristallin) ou désordonné (état amorphe). Un solide possède à la fois un volume propre et une forme propre.

1.2 Rôle de la température et des forces de cohésion

Les transformations gaz $\rightarrow$ liquide, liquide $\rightarrow$ solide consistent en un rapprochement progressif des molécules jusqu'à ne presque plus pouvoir bouger. Au cours des transformations opposées, les molécules se libèrent au contraire de plus en plus, surtout au passage du liquide au gaz, qui correspond à une très grande augmentation de leurs distances.

Une élévation de température augmente l'énergie cinétique (dont dépend la vitesse de translation) des molécules qui, sauf au zéro absolu (0 K, ou $-273,15^\circ\text{C}$), sont en permanence soumises à une agitation thermique. On peut donc comprendre l'évolution vers des états de plus en plus désordonnés lorsque la température s'élève.

Mais la perte d'énergie cinétique des molécules d'un gaz lors du refroidissement n'explique pas les deux événements que représente l'apparition brusque, à une certaine température, de l'état condensé liquide, puis celle d'une structure ordonnée solide.

Il doit donc exister un facteur antagoniste de l'effet de la température et de la tendance au désordre. Il s'agit des forces d'attraction qui se manifestent entre les molécules et qui sont responsables de la cohésion des liquides et des solides. Les températures de fusion et de vaporisation sont celles où les molécules possèdent l'énergie cinétique juste nécessaire pour échapper à ces forces de cohésion (par exemple s'échapper de la surface libre du liquide pour constituer un gaz). Par conséquent, plus ces forces sont grandes, plus l'énergie cinétique nécessaire pour s'en libérer est grande et plus les températures de fusion et de vaporisation sont élevées.

2 Notion de quantité de matière

L'importance d'un échantillon de matière peut se mesurer en masse (en grammes, kilogrammes, tonnes...) ou en volume (en centimètres-cubes, litres, mètres-cubes,...). Mais la matière est discontinue : une certaine masse de matière correspond à un certain nombre d'entités élémentaires (molécules, atomes, ions, etc.). C'est pourquoi les chimistes ont besoin de compter le nombre d'entités qu'ils étudient à l'échelle macroscopique, or ce nombre est considérable.

Dans la pratique, pour faciliter le comptage d'un grand nombre d'objets, on regroupe ceux-ci par paquets (douzaine d'œufs, paquets de mouchoirs en papier, rames de feuilles de papier, etc.). De même, il est commode de regrouper les entités élémentaires en paquets d'entités contenant toujours le même nombre d'entités. Pour cela les chimistes ont dû introduire une nouvelle grandeur, la quantité de matière, et l'unité correspondante, la mole.

2.1 Définitions

La **quantité de matière** (ou de substance) est une grandeur proportionnelle au nombre d'entités élémentaires contenues dans la substance considérée (spécifiques de cette substance).

Le symbole adopté internationalement pour cette grandeur est n . Dans le Système International d'Unités, le coefficient de proportionnalité qui lie la quantité de matière n et le nombre d'entités élémentaires N contenues dans cette quantité est noté $1/N_A$:

$$n = N/N_A$$

N_A est appelée **constante d'Avogadro**. La constante d'Avogadro est donc l'opérateur qui permet de passer du niveau microscopique au niveau macroscopique et *vice versa*.

L'unité de quantité de matière est la **mole** dont la définition est la suivante : la mole est la quantité de matière qui contient autant d'entités élémentaires (dont il faut préciser la nature) qu'il y a d'atomes dans 0,012 kg de carbone-12.

Le nombre d'entités élémentaires contenues dans une mole ne dépend pas de la nature de la substance. C'est une constante, notée N_A , qui a été déterminée expérimentalement de diverses façons. La valeur de la constante d'Avogadro qui n'est connue qu'aux erreurs de mesure près (indiquées par les deux chiffres notés entre parenthèses) est :

$$N_A = 6,022\,136\,7(36) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Pour se faire une idée (mais est-ce possible ?) de la grandeur de cette valeur, on peut considérer que, pour compter un par un les atomes contenus dans une mole, à raison de un par seconde, 24 heures sur 24 et 7 jours sur 7, il faudrait y consacrer deux cent mille milliards de siècles... On peut dire encore qu'une mole de grains de sable d'un demi-millimètre de diamètre recouvrirait la France d'une couche de plus de cent mètres d'épaisseur.

La constante d'Avogadro a notamment été déterminée par Rutherford en 1903, en utilisant la radioactivité du radium et du polonium. Ces deux éléments émettent des particules α (noyaux d'hélium), qui donnent ensuite un atome d'hélium. En comparant la masse d'hélium formée pendant un certain temps et le nombre de particules α émises pendant le même temps (déterminé par comptage des impacts sur un écran fluorescent), on peut déterminer le nombre d'atomes présents dans une masse déterminée d'hélium.

La mole, unité de mesure de la quantité de matière n , est l'une des sept unités de base du système international (avec le mètre, le kilogramme, la seconde, l'ampère, le kelvin et la candela). Son symbole est mol (mol n'est pas un abrégé mais un symbole et ne doit donc pas être suivi d'un point ; on écrira par exemple $n = 3,2 \text{ mol}$ d'électrons, de protons, etc.). Il faut noter que le nombre d'entités élémentaires est nécessairement un nombre entier, alors que la quantité de matière peut être exprimée avec un nombre non entier.

La quantité de matière est une grandeur physique qui ne doit pas être confondue avec la masse ou le volume. À une question telle que « Quelle quantité d'eau faut-il pour faire dix tasses de thé ? », on devrait donc strictement répondre en moles (environ 100). Si on attend une réponse en litres, il faudrait demander « Quel volume... ? » et si on attend une réponse en grammes ou kilogrammes, il faudrait demander « Quelle masse... ? ».

On ne doit pas dire « nombre de moles » pour évoquer une quantité de matière, pas plus qu'on ne dit nombre de mètres à propos d'une longueur ou nombre de grammes à propos d'une masse (il faut, par exemple, dire « quelle est la quantité d'eau contenue dans 100 g ? » et non « quel est le nombre de moles contenues dans 100 g d'eau ? »).

Enfin la constante d'Avogadro, qui est homogène à l'inverse d'une quantité de substance, est dimensionnée : elle s'exprime en mol^{-1} ; on ne doit donc pas l'appeler nombre d'Avogadro.

2.2 Masse molaire

Si on veut mesurer une mole d'eau, de benzène, de dichlore..., on ne peut évidemment pas en compter N_A molécules. D'un point de vue pratique, on est donc conduit à revenir d'une définition en nombre à une définition en masse, de façon à pouvoir peser l'échantillon de matière qu'on veut mesurer.

La masse molaire d'une substance, notée M , c'est-à-dire la masse d'une mole de cette substance, se calcule aisément à partir de la masse m d'une quantité de substance n selon la relation :

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

Mais la masse d'une mole de quelque chose dépend de la nature de cette chose.

QUESTION 8.A

Quelle est la masse d'une mole d'atomes de carbone-12 ? Et celle d'une mole d'atomes de chlore-35 ? (Réponse ci-dessous.)

Une mole de carbone-12 est, par définition, constituée de l'ensemble des atomes présents dans 12 g de ce nucléide ; sa masse est donc 12 g. De même, la masse d'une mole de chlore-35, de masse atomique relative égale à 34,96, est 34,96 g. Une mole d'un nucléide représente une masse en grammes numériquement égale à sa masse atomique relative.

On appelle **masse molaire atomique** la masse d'une mole d'un nucléide ; son symbole est A . Cette définition est également valable pour un élément naturel.

Exemple La masse atomique relative apparente du potassium naturel est 39,10, sa masse molaire atomique est donc $A = 39,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 39,10 g de potassium naturel contiennent une mole d'atomes de potassium (mélange d'isotopes).

On définit de même pour une molécule une **masse molaire moléculaire** M , souvent appelée plus simplement **masse molaire**.

Exemple La masse moléculaire relative du benzène C_6H_6 est 78,1, sa masse molaire moléculaire est donc $M = 78,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (78,1 g de benzène contiennent une mole de molécules).

L'échelle des masses relatives atomiques et moléculaires [1.3.1] et l'échelle des masses molaires atomiques et moléculaires sont proportionnelles l'une à l'autre et le facteur de passage de l'une à l'autre est la constante d'Avogadro. Sa valeur est telle que les deux masses (relative et molaire) d'un atome ou d'une molécule sont numériquement égales, si la masse molaire est exprimée en grammes.

QUESTION 8.B

La valeur absolue de l'u.m.a. peut être calculée à partir de sa définition [1.3.1], en divisant par 12 la masse réelle de l'atome de carbone-12 ; on trouve $1,660 \cdot 10^{-24}$ g. Il est possible aussi de la déterminer à partir de la valeur d'une grandeur macroscopique, facile à mémoriser, en faisant intervenir la constante d'Avogadro. Comment ?

3 État gazeux

La matière n'est pas seulement ce que nous pouvons voir, toucher, soupeser. Les gaz sont aussi de la matière. Ils sont d'ailleurs perceptibles par leurs mouvements (vent), leur odeur (dichlore, ammoniac) ou encore leur couleur (dibrome, diiode), de même que par leur résistance à la compression (on sent bien qu'il y a quelque chose dans une pompe à vélo lorsqu'on pousse le piston).

Les gaz que rencontre le chimiste ne sont pas seulement ceux qui existent dans cet état de manière habituelle (dihydrogène, dioxyde de carbone, méthane...) et qui sont relativement peu nombreux par rapport à l'ensemble des corps connus.

La plupart des corps deviennent gazeux à une température plus ou moins élevée : l'eau au-dessus de 100°C , le mercure au-dessus de 356°C , même le fer au-dessus de 3000°C sont des gaz.

► Variables d'état d'un gaz

Un échantillon de gaz n'a pas de volume défini ; il occupe toujours la totalité du volume qui lui est offert, si grand soit-il. Un gaz est expansible sans limite et cette expansion est spontanée (une odeur, due à la présence dans l'atmosphère d'un gaz odorant, se répand dans toute une pièce).

Un gaz peut aussi être comprimé, de façon à occuper un plus petit volume qu'au départ. Il est compressible, mais la compression n'est pas spontanée (il faut dépenser de l'énergie pour gonfler un pneu en y introduisant une quantité d'air supplémentaire).

On ne peut donc pas parler du volume d'un gaz car il n'est pas défini, contrairement à celui d'un liquide ou d'un solide. Mais on peut parler du volume occupé par un gaz, dans des conditions déterminées. Dans des conditions données de température et de pression, une masse donnée d'un gaz occupe un volume bien déterminé.

Ainsi, à 0°C et sous la pression d'une atmosphère prise égale à 101 325 Pa, 10 g de dihydrogène occupent $0,112\text{ m}^3$ (ou 112 L). Si on offre à ce dihydrogène, sans modifier sa température, un volume plus grand, il l'occupera, mais alors sa pression sera inférieure à la pression initiale. On peut donc dire aussi qu'une masse donnée d'un gaz, occupant un volume donné à une température donnée, se trouve sous une pression bien déterminée.

Quantité de matière, volume, pression et température sont les variables d'état qui caractérisent un échantillon de matière à l'état gazeux.

3.1 Gaz parfait

Le comportement physique des gaz obéit à des lois simples, tant qu'on peut leur appliquer **l'approximation du gaz parfait**. Le gaz parfait n'existe pas ; c'est un modèle théorique idéal

qui suppose notamment que les molécules sont sans interaction les unes sur les autres (elles s'ignorent totalement) et qu'elles n'ont pas de volume propre. Il n'en est pas ainsi dans la réalité : les atomes, donc les molécules, ont un volume [8.3.1a] et il existe entre les molécules des interactions diverses [7.3].

Cependant, dans de nombreux cas et en particulier lorsque la pression n'est pas trop élevée, le comportement des gaz réels s'écarte assez peu de celui du gaz parfait. Pour cette raison et compte tenu également de la simplicité remarquable des lois du gaz parfait, celles-ci sont souvent appliquées aux gaz réels.

a) Équation d'état du gaz parfait

Les variables d'état d'un gaz ne sont pas indépendantes et, depuis très longtemps (XVII^e siècle), on a cherché les lois qui traduisent leur dépendance réciproque. On peut fragmenter le problème, en prenant ces variables deux à deux (relation entre pression et volume, entre pression et température, etc.), les deux autres variables restant constantes.

Ce fut la démarche historique qui a abouti à la formulation d'un certain nombre de lois particulières mises en évidence expérimentalement :

- loi de Boyle-Mariotte, $pV = \text{constante}$ qui, pour une transformation **isotherme** ($T = \text{constante}$), est traduite graphiquement par une hyperbole (fig. 8.3) ;
- loi de Charles, $V_m = f(T)$, qui pour une transformation **isobare** ($p = \text{constante}$) est traduite graphiquement par une droite de pente égale à R/p ;
- loi de Gay-Lussac, $p = f(T)$, qui, pour une transformation **isochore** (prononcez isokore) ($V = \text{constante}$) est traduite graphiquement par une droite ; toutes les droites passent par le point d'abscisse $-273,15\text{ }^\circ\text{C}$. En-dessous de cette valeur, le volume du gaz serait négatif, ce qui n'a pas de sens. Il s'agit donc d'une limite inférieure qu'on ne peut jamais atteindre expérimentalement, mais approcher à 10^{-3} K près. À cette température, (qui constitue l'origine des températures thermodynamiques¹) le volume du gaz parfait est nul.

La synthèse des résultats obtenus est faite dans une relation simple, unique, qui est l' **équation d'état du gaz parfait**, qui lie nécessairement les quatre variables p (pression), V (volume), n (quantité de matière) et T (température thermodynamique).

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

R est une constante appelée **constante** (molaire) **des gaz**.

Dans le système international S.I. (légal en France) la pression s'exprime en pascals (Pa), le volume en mètre-cubes (m^3), la quantité de matière en moles (mol) et la température thermodynamique T est exprimée en kelvin (K) ; la constante (molaire) des gaz vaut $8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1. Les températures thermodynamiques sont obtenues en ajoutant 273,15 à la température exprimée en degrés Celsius. L'unité de température thermodynamique est le kelvin (prononcez kelvine), de symbole K. On n'emploie ni le mot degré, ni le symbole $^\circ$. On peut écrire : $T/\text{K} = \theta/^\circ\text{C} + 273,15$ (on arrondit souvent à $\theta/^\circ\text{C} + 273$).

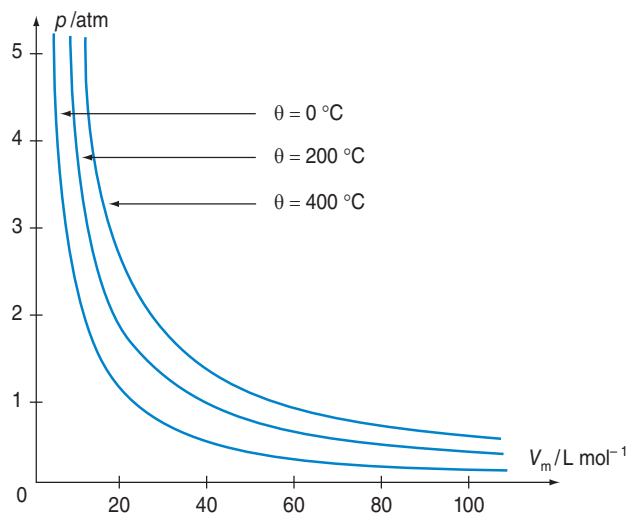


Figure 8.3 – Famille de courbes isothermes pour une mole de gaz.

$pV_m = RT$ est constant pour une température donnée, mais il est fonction de la température. Il existe donc une isotherme pour chaque valeur de la température.

QUESTION 8.C

Les états suivants sont-ils possibles ou non (les gaz étant supposés parfaits) ? Dans la négative, sous quelle pression modifiée le seraient-ils ? Certains sont-ils identiques ?

Échantillon	Pression	Volume	Température
(a) 2,7 mol H_2	10 atm	10 L	450 K
(b) 42 g N_2	$5 \cdot 10^4$ Pa	0,05 m ³	-72,5 °C
(c) 8 g CH_4	$2 \cdot 10^4$ Pa	0,025 m ³	273 K
(d) 1,5 mol N_2	0,49 atm	50 L	200,4 K

QUESTION 8.D

On veut gonfler des ballons de baudruche avec de l'hélium, et on dispose d'une bouteille d'acier qui contient 20 litres d'hélium sous une pression de 1,2 atm. Combien de ballons peut-on gonfler ? (On suppose la température constante.)

QUESTION 8.E

Pour faire remonter une montgolfière (assimilable à une sphère de rayon $r = 6$ m), le pilote allume le brûleur et la température de l'air passe de 40 °C à 60 °C. Quel volume d'air (supposé à 60 °C) sort alors de la montgolfière ?

b) Volume molaire des gaz : loi d'Avogadro

Le volume occupé par une mole de substance, ou **volume molaire** noté V_m , dépend de sa masse molaire M et de sa masse volumique ρ relative à l'état considéré : $V_m = M/\rho$. Il est donc important de préciser l'état de la substance.

Exemples.

- acide sulfurique liquide, $V_m(H_2SO_4, l) = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 1,83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 53,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- benzène liquide, $V_m(C_6H_6, l) = 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 0,88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 88,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dans le cas d'un gaz, la **loi d'Avogadro** indique que des volumes égaux de gaz différents, se trouvant dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent la même quantité de gaz.

Ce résultat, très fondamental, peut paraître surprenant. On aurait pu supposer en effet que le volume occupé par une quantité donnée de molécules serait d'autant plus grand que les molécules sont plus grosses. Il n'en est rien : un litre de dihydrogène ($M = 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et un litre de fréon CF_2Cl_2 ($M = 121 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) contiennent, dans les mêmes conditions de température et de pression, la même quantité de gaz.

On peut en déduire qu'une mole d'un gaz occupe toujours le même volume, dans des conditions données de température et de pression, quel que soit ce gaz.

Dans les **conditions normales de température et de pression** (CNTP), c'est-à-dire à 0°C et sous une pression de 1 atmosphère de référence ($= 101\,325 \text{ Pa}$), le volume molaire V_m des gaz est égal à $22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cette valeur du volume molaire et le comportement conforme aux lois générales des gaz caractérisent le gaz parfait. Mais les gaz réels ne sont jamais parfaits (bien qu'ils s'en approchent parfois beaucoup) et, en particulier, leur volume molaire peut s'écarter de la valeur donnée ici.

Les tables de valeurs des constantes physiques fondamentales [Annexe 1] indiquent une valeur de $22,71108 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ qui correspond au volume molaire du gaz idéal à 0°C , pris sous la pression de référence légale depuis 1982 ($p^\circ = 1 \text{ bar}$).

► Relation entre masse molaire M et densité relative des gaz d

La densité relative d d'un gaz est, par définition, le rapport entre la masse d'un certain volume de ce gaz et celle du même volume d'air. Si on choisit comme volume de référence $22,414 \text{ L}$:

$$d = \frac{\text{masse de } 22,414 \text{ L de gaz}}{\text{masse de } 22,414 \text{ L d'air}}$$

La masse de 1 litre d'air étant $1,293 \text{ g}$:

$$d = \frac{\text{masse molaire du gaz}}{22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1,293 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{M}{28,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx \frac{M}{29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Inversement, la mesure expérimentale de la densité d'un gaz constitue un moyen de déterminer sa masse molaire, puisque $M = (29d) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.2 Gaz réels

a) Nature des écarts observés

La non-idéalité des gaz réels se manifeste de diverses façons. D'une part, la valeur de leur volume molaire normal diffère un peu de celle qui est déduite de l'équation des gaz parfaits.

D'autre part, la variation du volume due à une augmentation de la pression n'est pas la même selon que la pression passe de 1 à 2 atm ou de 100 à 200 atm.

Enfin, les familles d'isothermes des gaz réels (fig. 8.4) ont des allures très différentes de celles du gaz parfait (fig. 8.3) : les gaz réels se liquéfient par compression et/ou refroidissement.

► Diagramme $p = f(V_m)$: existence d'une température critique

L'isotherme (b) (fig. 8.4) est l'isotherme critique et C est le point critique. Au-dessus de cette température, appelée **température critique**, le gaz ne se liquéfie pas, quelle que soit la valeur de la pression. Les isothermes situées au-dessus de l'isotherme critique ont donc leur allure normale, à ceci près qu'elles ne correspondent pas exactement à l'hyperbole qu'elles devraient être (tracés (a) et (a'), figure 8.4).

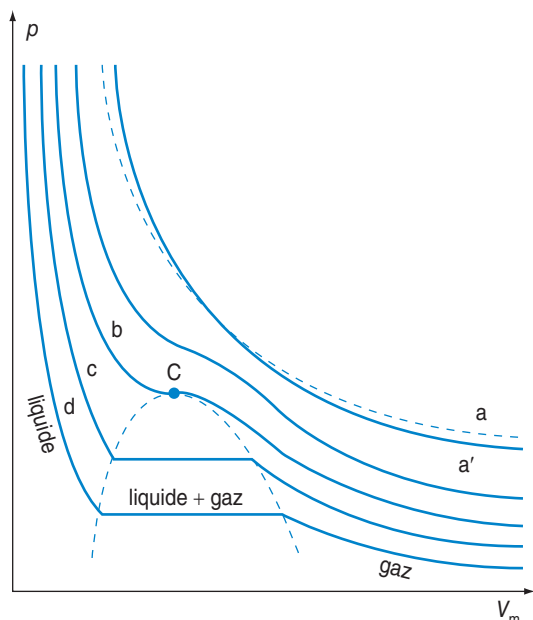


Figure 8.4 – Famille d'isothermes pour un gaz réel.

Les isothermes situées au-dessus du point critique C conservent approximativement l'allure hyperbolique des isothermes du gaz parfait ; (a) : isotherme théorique, (a') : isotherme réelle.

L'isotherme (b) correspond à la température au-dessous de laquelle le gaz peut se liquéfier, sous une pression suffisante ; sa forme est perturbée mais elle concerne toujours le gaz seul.

Les isothermes (c) et (d) comportent trois parties correspondant (de droite à gauche) au gaz seul, au gaz en présence d'une quantité variable de liquide, et au liquide seul. La liquéfaction commence pour une valeur de la pression qui dépend de la température. Elle s'effectue à pression constante ; la pression ne peut recommencer à augmenter qu'après disparition de la totalité du gaz.

Pour des températures inférieures à la température critique, les isothermes présentent un palier horizontal, correspondant à la liquéfaction qui s'effectue à pression constante [14.3.4b]. Les branches hautes des isothermes appartiennent en fait au diagramme $p = f(V_m)$ du liquide ; leur très forte pente traduit le fait que les liquides sont peu compressibles.

► Diagramme $V_m = f(T)$

Les isobares des gaz réels suivent approximativement les isobares théoriques dans le domaine des températures supérieures à la température de condensation du gaz (ou de vaporisation du liquide T_{vap}).

Elles en diffèrent par contre totalement au-dessous de cette température.

b) Origine des écarts observés

Tous les écarts de comportement des gaz réels par rapport au gaz parfait ont la même origine, qui se résume ainsi.

- Les molécules ne sont pas des masses ponctuelles ; elles ont un volume propre. Le volume dont elles disposent est donc inférieur au volume apparent du gaz. Une molécule ne peut

pas réellement se trouver n'importe où par rapport aux autres, et le désordre de l'état gazeux réel n'est pas parfait.

- Les molécules ne sont pas indépendantes les unes des autres. Il existe entre elles des interactions (forces de van der Waals [7.3.1], éventuellement des liaisons hydrogène [7.3.2]).

Ces forces d'attraction réciproques expliquent que (sauf cas particulier, comme celui du dihydrogène) le volume molaire normal soit inférieur à $22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les molécules se rapprochent en effet un peu plus les unes des autres que si elles étaient indépendantes.

Elles ont aussi pour effet que la pression exercée par un gaz réel sur les parois est inférieure à celle que devrait exercer un gaz parfait dans les mêmes conditions. Lorsqu'une molécule arrive à proximité d'une paroi, elle ne peut être entourée d'autres molécules que du côté opposé à celle-ci. Les forces d'attraction qui s'exercent ainsi dissymétriquement sur elle réduisent la force de son impact sur la paroi.

c) Équation de van der Waals

Dans le cas d'un gaz réel, le volume qui vérifierait la loi du gaz parfait est un volume inférieur au volume apparent ; c'est le volume de l'espace libre entre les molécules. La pression qui la vérifierait est une pression supérieure à celle qu'on observe.

Van der Waals a proposé en 1873 une équation d'état décrivant le comportement des gaz réels :

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = nRT$$

où a et b sont des termes constants, caractéristiques de chaque gaz. Le terme b est appelé covolume ; il représente le volume propre de l'ensemble des molécules.

Exemples

	a / $\text{L}^2 \cdot \text{atm}$	b / $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
He	0,034	0,024
Xe	4,194	0,051
CH ₃ Cl	7,471	0,065
CH ₃ —CH ₂ OH	12,02	0,084

On remarque que b augmente normalement avec le volume des molécules. On peut observer d'autre part une bonne correspondance entre les valeurs de a et b et les facteurs qui contribuent à créer des interactions entre les molécules : valeur plus élevée pour Xe que pour He (volume de l'atome, polarisabilité) ; valeur élevée pour CH₃Cl qui est une molécule polaire, et encore plus élevée pour CH₃—CH₂OH qui donne lieu à une liaison hydrogène.

Ces observations permettent de définir les conditions physiques dans lesquelles les gaz réels auront un comportement proche de celui du gaz parfait :

- faible masse molaire, molécule non polaire et faible polarisabilité ;
- grand volume offert au gaz, et donc pression faible. Ainsi, les molécules sont très distantes les unes des autres et leurs interactions négligeables. On peut noter que si, dans l'équation de

van der Waals, V est grand, le terme a/V^2 devient négligeable devant p , et b de même devant V . On tend alors vers la relation $pV = nRT$, c'est-à-dire vers le comportement d'un gaz parfait ;

- température éloignée de la température de condensation.

3.3 Bases de la théorie cinétique des gaz

a) Modèle des gaz dans la théorie cinétique

La théorie cinétique décrit un gaz comme un milieu constitué de particules (selon les cas, atomes ou molécules) :

- très éloignées les unes des autres par rapport à leurs propres dimensions ;
- se déplaçant continuellement, à très grande vitesse et en ligne droite ;
- entrant fréquemment en collisions, soit entre elles, soit avec les parois limitant le volume occupé par le gaz (ces chocs sont à l'origine de la pression exercée par le gaz sur ces parois).

QUESTION 8.F

Calculez, au moins approximativement, la distance séparant des atomes de néon, à la pression de 101 325 Pa et à 0 °C, et comparez-la à leur diamètre (suggestion : décomposez le volume occupé par le gaz en autant de petits cubes qu'il contient d'atomes, et supposez que chaque atome est au centre de l'un de ces cubes).

Ce modèle cinétique (ciné : préfixe exprimant l'idée de mouvement, du grec κινεῖν : agiter) rend bien compte du comportement des gaz et, par exemple, de leur expansion spontanée dans la totalité du volume offert. Si on ouvre dans une pièce une cage contenant des mouches, elles investissent toute la pièce. De même, un gaz libéré d'un espace clos dans lequel il était d'abord contenu, se répand dans tout le nouvel espace disponible, même si celui-ci contient déjà un autre gaz (exemple : diffusion d'une odeur dans l'air).

Cette agitation continue des molécules peut être observée visuellement, quoique de façon indirecte. Si on observe au microscope une très petite particule matérielle mise en suspension dans l'atmosphère (par exemple, une particule de fumée), on s'aperçoit qu'elle est animée de mouvements totalement désordonnés qui sont dus aux chocs qu'elle subit de la part des molécules de l'air (qui, elles, demeurent bien entendu invisibles). C'est le mouvement brownien (du nom de Robert Brown, botaniste écossais, 1773-1858).

b) Énergie cinétique et vitesse moyennes

Puisque les molécules d'un gaz sont en mouvement, elles possèdent une énergie cinétique $E = 1/2mv^2$, m étant leur masse et v leur vitesse.

Cette énergie cinétique varie continuellement, sous l'effet des chocs qui se produisent entre les molécules. À un instant donné, les molécules d'un gaz n'ont donc pas toutes la même énergie cinétique, mais on peut définir pour l'ensemble de ces molécules une énergie cinétique moyenne $\overline{E} = 1/2m\overline{v^2}$, $\overline{v^2}$ étant la moyenne des carrés de leurs vitesses.

Il ne faut pas confondre, même si leurs valeurs sont peu différentes (10 % d'écart environ), la vitesse moyenne $\overline{v}$ (moyenne arithmétique des vitesses) et la vitesse quadratique moyenne $\sqrt{\overline{v^2}}$. Le terme $\overline{v^2}$ n'est pas le carré de la moyenne des vitesses, mais la moyenne des carrés des vitesses.

La valeur de cette énergie cinétique moyenne dépend de la température, et uniquement d'elle. On peut établir qu'elle est proportionnelle à T , selon la relation $\bar{E} = \frac{3}{2} kT$, où k est la constante de Boltzmann ($k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$). Cette relation apporte une nouvelle définition de la température et donne à sa valeur zéro le sens de la température à laquelle les mouvements des molécules d'un gaz (agitation thermique) cessent ; c'est le zéro absolu, déjà défini à partir de la loi de Charles [8.3.1a].

Remarque Cette définition du zéro absolu est liée au fait que la théorie cinétique classique n'est pas une théorie quantique (elle est bien antérieure à la théorie des quanta [3.3.1] et à la mécanique ondulatoire [3.6]). Elle considère implicitement que l'énergie des molécules peut varier de façon continue et prendre n'importe quelle valeur. Mais le traitement de la question selon la mécanique ondulatoire aboutit à la conclusion que, même au zéro absolu, il existe une énergie résiduelle, et que l'agitation moléculaire n'y est pas strictement nulle.

À une température donnée, l'énergie cinétique moyenne des molécules est donc la même pour tous les gaz. Mais les molécules de gaz différents n'ont pas la même masse, et il s'ensuit qu'à une température donnée les molécules de gaz différents n'ont pas la même vitesse moyenne. Les plus lourdes se déplacent moins vite. Plus précisément, les vitesses quadratiques moyennes des molécules sont inversement proportionnelles à la racine carrée de leur masse, puisque :

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \left(\frac{2\bar{E}}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}$$

Les vitesses moyennes $\bar{v}$ ont une expression différente : $\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2}$. Voici, à titre d'exemples, quelques valeurs de la vitesse moyenne, à 273 K :

gaz	H ₂	He	O ₂	Ar
$\bar{v}/\text{m s}^{-1}$	1 690	1 200	425	380

(il est plus parlant de traduire ces vitesses en $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$, par exemple, pour H₂). On peut vérifier que ces vitesses sont bien dans le rapport inverse des racines carrées des masses des molécules. Ainsi, pour O₂ ($M = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et H₂ ($M = 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), elles sont dans le rapport $(32/2)^{1/2} = 4$ (bien qu'il s'agisse ici des masses des molécules, on peut utiliser pour ce calcul les masses molaires, qui leur sont proportionnelles, puisqu'on en fait le rapport).

QUESTION 8.G

Si on place simultanément aux extrémités d'un tube de verre deux tampons d'ouate imprégnés l'un d'une solution d'ammoniac NH₃ et l'autre d'une solution de chlorure d'hydrogène HCl, il se forme un disque de fumée blanche à l'intérieur du tube, à l'endroit où les deux gaz se rencontrent (cette fumée blanche est constituée de microcristaux du composé NH₄Cl, produit de la réaction des deux gaz).
À votre avis, ce disque blanc apparaît-il à mi-longueur du tube ? plus près du tampon d'ammoniac ? plus près du tampon de chlorure d'hydrogène ?

c) Distribution de l'énergie cinétique entre les molécules

À un instant donné, et à une température donnée, les molécules d'un gaz n'ont donc pas toutes la même énergie cinétique. On peut, dès lors, vouloir connaître la façon dont cette énergie se distribue entre les molécules, et comment une variation de température peut modifier cette distribution.

Le problème ainsi posé est analogue à celui qui consiste à chercher comment se répartissent les tailles individuelles dans une population. La réponse consiste à indiquer le nombre (ou la proportion) des individus présentant une taille donnée dans cette population. On peut établir un graphique (histogramme) en portant les tailles en abscisses et le nombre d'individus pour chaque taille en ordonnées. S'agissant d'un phénomène aléatoire (régi par le hasard), la courbe obtenue a l'allure d'une courbe en cloche : il y a très peu d'individus très petits ou très grands, et beaucoup de taille moyenne. La taille la plus fréquente (correspondant au maximum de la courbe) et la taille moyenne ne coïncident pas nécessairement.

La figure 8.5 montre de quelle façon se distribue l'énergie cinétique entre les molécules. Une telle distribution, appelée **distribution de Maxwell-Boltzmann**, n'a qu'une signification statistique. Elle indique quelle proportion du nombre total de molécules possède à chaque instant une énergie cinétique donnée, mais la situation ainsi décrite n'est pas figée. À un autre instant, cette proportion sera toujours la même, mais l'énergie cinétique individuelle de chaque molécule aura changé. Continuellement de l'énergie cinétique s'échange entre les molécules, à l'occasion des chocs ; l'énergie cinétique totale demeure par contre constante, puisque ces chocs sont supposés élastiques.

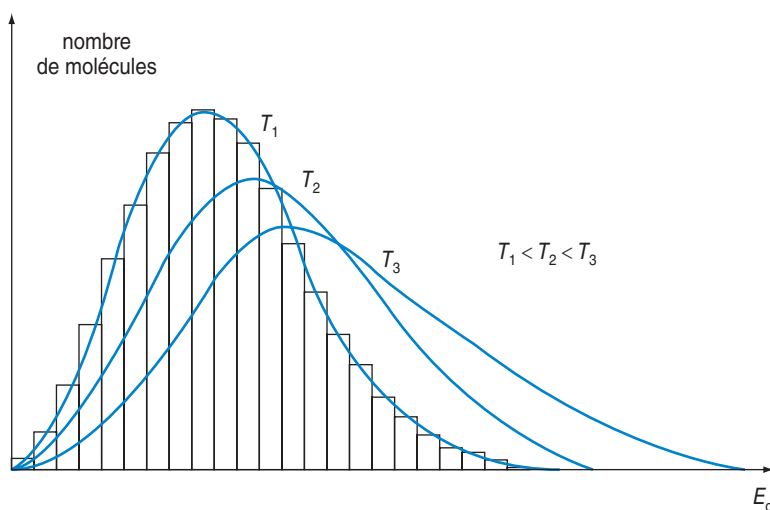


Figure 8.5 – Distribution de l'énergie cinétique entre les molécules d'un gaz et son évolution avec la température.

Les lignes verticales définissent des intervalles de valeurs de l'énergie cinétique. La hauteur des rectangles est proportionnelle au nombre des molécules possédant une énergie cinétique comprise dans chacun des intervalles ainsi définis.

La courbe T_1 constitue l'enveloppe de l'histogramme ainsi construit. Les courbes T_2 et T_3 montrent l'évolution de la distribution de l'énergie cinétique pour des températures croissantes ($T_3 > T_2 > T_1$).

La fonction qui traduit la distribution de l'énergie cinétique E entre les molécules d'un gaz est de la forme $2\pi/(\pi kT)^{3/2} \cdot \exp(-E/kT) \cdot E^{1/2}$. Elle définit, pour chaque valeur de E et de T , la proportion des molécules qui possèdent cette énergie. Elle est nulle pour $E = 0$ et pour $E = \infty$, et passe par un maximum qui correspond à la valeur la plus probable, ou la plus fréquente, de l'énergie cinétique (mais cette valeur est différente de la valeur moyenne, qui est la plus élevée en raison de la forme dissymétrique de la courbe par rapport à son maximum). L'allure générale de cette fonction est représentée sur la figure 8.5.

À chaque température correspond donc une distribution différente. On voit (fig. 8.5) que l'élévation de la température étend le diagramme vers les valeurs élevées de l'énergie cinétique mais en même temps l'aplatit. À température élevée, il y a davantage de molécules possédant une grande énergie cinétique, mais la dispersion (écart entre les valeurs extrêmes) de l'énergie augmente.

d) Chocs entre les molécules : notion de libre parcours moyen

Les molécules se déplacent en ligne droite, jusqu'à ce qu'elles rencontrent une autre molécule (ou une paroi), et soient déviées dans une nouvelle direction. Leur trajectoire a donc l'allure d'une ligne brisée, dont chaque cassure correspond à un choc.

La longueur des trajets rectilignes qu'elles peuvent accomplir est très variable, mais on peut lui attribuer une valeur moyenne qui définit le **libre parcours moyen**. Celui-ci est d'autant plus petit que la fréquence des chocs est plus grande et cette fréquence est elle-même fonction de plusieurs paramètres : nombre de molécules par unité de volume (donc pression), température, diamètre des molécules (diamètre de la cible).

Le libre parcours moyen, à 0 °C, est de l'ordre de 50 nm ($5 \cdot 10^{-8}$ m) sous 1 atm, 1 mm sous 10^{-4} atm et 10 cm sous 10^{-6} atm (valeurs calculées pour l'argon). Sous 101 325 Pa et à 25 °C, chaque molécule subit 10^{10} collisions par seconde et, pendant le même temps, dans 1 mL de gaz, il se produit au total 10^{29} collisions (fréquences calculées pour le diazote). On a peine à imaginer que dans un gaz où il semble ne rien se passer, chaque molécule entre en collision avec une autre dix milliards de fois par seconde...

Il faut rappeler ici que ces chocs ne doivent pas être imaginés comme ceux de deux boules de billard. Tout se passe comme si un choc avait lieu, mais les atomes ne sont pas des sphères compactes, et il ne peut pas y avoir entre eux de chocs au sens usuel. L'impénétrabilité réciproque des atomes est due aux forces de répulsion qui se manifestent entre eux aux très courtes distances [4.5.1] et les changements de direction des trajectoires moléculaires sont dus à l'action de ces forces.

3.4 Modèle cinétique et loi des gaz parfaits

Le modèle cinétique des gaz permet de retrouver les lois expérimentales des gaz parfaits, à partir des hypothèses (ou postulats) sur lesquels il est fondé [8.3.3a], par des raisonnements qui relèvent uniquement de la logique mathématique. Ces remarquables concordances constituent une validation de ces postulats, et démontre le bien-fondé du modèle.

On se bornera ici à quelques remarques simples.

- La loi d'Avogadro [8.3.1.b] se justifie si les molécules de tous les gaz ont, à la même température, la même énergie cinétique moyenne : des volumes égaux de gaz différents, où règne la même pression à la même température, doivent nécessairement contenir le même nombre de molécules (même fréquence et même énergie des chocs sur les parois).
- La variation de la pression en fonction du volume se justifie de même aisément : si le volume est réduit, de moitié par exemple, il y a deux fois plus de molécules par unité de volume, et deux fois plus de chocs par unité de surface de la paroi ; la pression est donc double.
- La variation de la pression en fonction de la température résulte à la fois de l'accroissement de la vitesse des molécules et de celui de la fréquence des chocs sur la paroi. Chacune de ces deux grandeurs varie comme la racine carrée de la température. Donc si T devient $2T$, par exemple, la pression est multipliée deux fois par $\sqrt{2}$, c'est-à-dire qu'elle double. Elle varie bien proportionnellement à la température absolue.
- Enfin, la recherche *a priori* d'une expression de la pression, à partir de la variation de la quantité de mouvement des molécules qui heurtent les parois et de la fréquence des chocs, conduit à l'expression :

$$p = \left(\frac{2}{3} \frac{nN_A}{V} \right) \left(\frac{1}{2} \overline{mv^2} \right)$$

où n est la quantité de gaz, N_A la constante d'Avogadro, V le volume et $\overline{v^2}$ la moyenne des carrés des vitesses des molécules¹.

La pression apparaît donc comme le produit de l'énergie cinétique moyenne des molécules par un terme (nN_A/V) qui représente le nombre de molécules par unité de volume.

Pour une molécule, $E_m = 3/2 kT$; par suite :

$$p = \frac{nN_A}{V} \cdot kT \text{ et } PV = nN_A \cdot kT = nRT$$

avec :

$$R = N_A k = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

On retrouve ainsi la valeur de la constante R , qui apparaît ici comme le produit de la constante d'Avogadro par la constante de Boltzmann. Cette dernière peut, inversement, être considérée comme la constante du gaz parfait rapportée à une molécule réelle. Il n'est pas étonnant que la mise en relation d'un modèle microscopique (théorie cinétique) et d'une loi macroscopique (loi du gaz parfait) fasse intervenir la constante d'Avogadro.

1. Cette interprétation de la pression, considérée comme la manifestation des chocs des molécules contre la paroi, suppose implicitement que celle-ci est continue et indéformable. Or elle est elle-même constituée d'atomes ou de molécules.

Cette approximation est rendue possible par le fait que les atomes ou molécules constituant un solide (par exemple un métal ou du verre) n'ont qu'une très faible mobilité ; on peut considérer qu'ils ne reculent pas sous les chocs des molécules gazeuses.

4 État liquide

Parmi les espèces simples correspondant à la centaine d'éléments présents dans l'univers, deux seulement sont liquides dans les conditions ordinaires : le dibrome et le mercure.

Par contre, dans les mêmes conditions, de très nombreuses espèces composées sont liquides. On en trouve dans la nature (eau, hydrocarbures constitutifs du pétrole, huiles végétales...) et beaucoup d'espèces non naturelles, préparées par synthèse, sont aussi liquides (acétone, acide sulfurique, trichloréthylène...).

Considérons les propriétés des liquides dans la vie quotidienne : pourquoi par exemple peut-on construire un château de sable avec du sable humide mais pas avec du sable sec ?

Les propriétés des liquides mettent en cause la tension superficielle qui joue un rôle important dans les phénomènes de surface (mouillabilité, détergence) ou encore la viscosité qui est importante dans les problèmes de lubrification.

4.1 Structure des liquides

Une même quantité de matière occupe un volume beaucoup plus petit à l'état liquide qu'à l'état gazeux (environ 1 700 fois, à 100 °C, pour l'eau). D'autre part, contrairement aux gaz, les liquides sont pratiquement incompressibles (le passage de 1 à 2 bars ne réduit le volume de l'eau que de 0,01 %). Ils transmettent donc la pression et cette propriété est utilisée dans les circuits de commande hydrauliques (freins, par exemple).

Tout ceci indique que, dans un liquide, les molécules sont beaucoup plus rapprochées que dans un gaz, et ne peuvent pas être rapprochées beaucoup plus par une action externe. L'état liquide est un **état condensé**.

Un liquide n'a pas de forme propre. Il prend la forme de son contenant et peut s'écouler, ou circuler dans des canalisations. C'est un **fluide**. Les molécules, dans un liquide, conservent donc une certaine mobilité les unes par rapport aux autres. Ce n'est plus le cas dans un solide, qui est rigide.

Bien que serrées les unes contre les autres, les molécules d'un liquide possèdent encore une certaine liberté de mouvement et sont en constante agitation. Elles ne peuvent pas, comme celles d'un gaz, parcourir de grandes distances, mais elles oscillent et peuvent prendre la place les unes des autres. Cette agitation peut être mise en évidence expérimentalement, par l'observation du **mouvement brownien**, comme pour les gaz. Une très petite particule solide flottant dans un liquide et observée au microscope apparaît ballottée de façon imprévisible et désordonnée, par suite des chocs qu'elle reçoit de la part des molécules du liquide.

Le phénomène de la diffusion constitue une autre preuve du mouvement des molécules d'un liquide. Une goutte d'un colorant (de l'encre par exemple), déposée doucement à la surface d'un liquide, colore progressivement tout le volume de ce liquide, même si on ne l'agite pas¹.

1. On a pu calculer qu'à 20 °C, en une seconde, une molécule d'eau se retrouve en moyenne à 0,04 mm de sa position initiale (dans un gaz : 6 mm). La vitesse de la diffusion dans les gaz peut apparaître étonnamment faible, au regard de la vitesse de déplacement des molécules [8.3.3b]. Elle est limitée par la valeur très faible du libre parcours moyen [8.3.3d] et par le fait que, à chaque collision, la trajectoire des molécules est déviée, avec des retours en arrière possibles.

Il correspond à cette agitation une certaine énergie cinétique des molécules. Celle-ci est distribuée entre elles selon une loi statistique, comme pour les gaz [8.3.3.c] ; il existe donc également, pour les molécules d'un liquide, une énergie cinétique moyenne, fonction croissante de la température.

L'état liquide est un état désordonné sur une grande distance. Mais il peut arriver que quelques molécules, sous l'effet des forces de cohésion, se rangent les unes contre les autres dans une disposition régulière. Il se constitue alors, sur de courtes distances, des îlots d'ordre partiel (voir fig. 8.6).

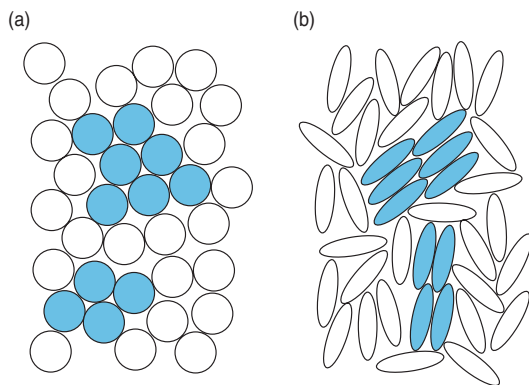


Figure 8.6 – Zones ordonnées dans un liquide.

Au sein d'un milieu liquide, par nature désordonné, quelques molécules (a) : sphériques (b) : allongées, peuvent s'associer plus étroitement pour constituer des îlots ordonnés. Ceux-ci ne sont pas formés définitivement ; continuellement, des molécules peuvent les quitter et d'autres s'y joindre.

4.2 Tension superficielle

Une goutte d'eau, sur une surface qu'elle ne mouille pas, prend une forme sphérique et ne s'étale pas. Le mercure, sur une feuille de papier, forme également, très facilement, des gouttes sphériques. Un moustique peut marcher sur l'eau sans s'y enfoncer. Dans ces diverses circonstances, tout se passe comme si la surface d'un liquide avait les propriétés d'une membrane élastique tendue. Elle chercherait à diminuer le plus possible sa surface et s'opposerait à toute déformation qui tendrait, au contraire, à l'augmenter. On appelle cette propriété **tension superficielle**.

Au niveau microscopique, cette situation s'explique facilement : les molécules qui sont à la surface d'un liquide sont soumises, de la part de leurs voisines en surface et en profondeur, à des forces d'attraction qui ne s'équilibrent pas. Leur résultante est une force dirigée vers l'extérieur du liquide.

La forme sphérique des gouttes est due au fait que la sphère, pour un volume donné, est la forme dont la surface est la plus faible. La réunion de deux gouttes en une seule est spontanée, car la surface de la nouvelle sphère est inférieure à la somme des surfaces des anciennes.

La tension superficielle est aussi en relation avec la **capillarité** et les **forces capillaires**. Ce sont les forces qui font qu'un liquide monte spontanément dans un tube fin (ascension de la sève dans les végétaux), que les bords de la surface libre d'un liquide présentent une courbure (ménisque), et que du sable mouillé manifeste une plus grande cohésion que du sable sec (fig. 8.7).

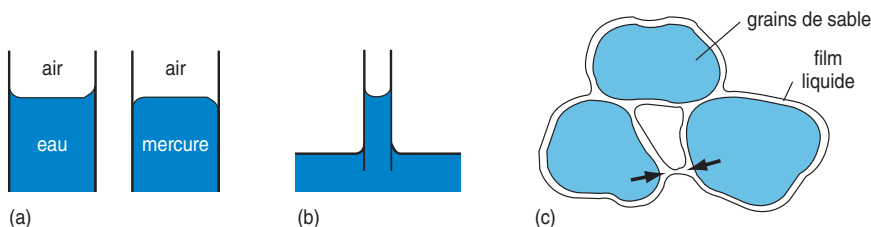


Figure 8.7 – Effets de la tension superficielle.

(a) Formation d'un ménisque par la surface libre d'un liquide, au voisinage des parois. Il est concave si le liquide mouille la paroi (forces d'adhésion liquide-paroi plus grandes que les forces de cohésion internes au liquide : cas de l'eau et du verre). Il est convexe dans le cas contraire (mercure-verre).

(b) Ascension d'un liquide dans un tube capillaire (c'est-à-dire fin comme un cheveu). La différence de niveau est proportionnelle à la tension superficielle et inversement proportionnelle au diamètre du tube. Elle est de l'ordre de 30 cm pour l'eau, dans un tube de 0,1 mm. Sa mesure est une méthode de détermination de la tension superficielle.

(c) Forces capillaires de cohésion entre des grains de sable humides. Le film liquide qui les recouvre tend à posséder une surface minimale et les joints entre les grains opposent une résistance à l'étirement.

La tension superficielle se mesure expérimentalement de diverses façons. Elle s'exprime en newtons par mètre ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) ; son symbole est γ (gamma). Elle peut être diminuée par la mise en solution dans le liquide de substances appelées **agents tensio-actifs**. Leurs applications sont nombreuses et importantes (mouillabilité, stabilisation des émulsions, détergence, etc.).

4.3 Viscosité

Certains liquides sont très fluides, ou très mobiles, et s'écoulent facilement (par exemple : l'éther, le trichloréthylène, l'essence). Leur **viscosité** est faible. D'autres, au contraire, sont peu mobiles et s'écoulent lentement (par exemple : les huiles, le glycérol ou glycérine). Leur viscosité est forte.

Une forte viscosité est le signe d'une certaine difficulté pour les molécules à se déplacer, à glisser, les unes par rapport aux autres. Cette difficulté peut avoir deux origines :

- l'existence entre les molécules d'interactions particulièrement fortes, comme la liaison hydrogène. Le glycérol, qui possède trois groupes OH par molécule, est un liquide très visqueux. Le sucre, qui en possède huit, est tellement visqueux que ce n'est plus un liquide mais un solide. En général, la viscosité diminue quand la température augmente, en raison du relâchement des interactions, lié à l'augmentation de l'agitation moléculaire. C'est un problème pour les huiles de graissage utilisées dans les moteurs, qui n'ont pas la même viscosité, donc pas les mêmes propriétés lubrifiantes, selon que le moteur est froid ou chaud ;
- la grosseur des molécules : plus elles sont lourdes et grosses, donc de forme plus compliquée, plus elles se dégagent difficilement les unes des autres (exemple : les hydrocarbures, dont les termes légers constituent l'essence et les termes les plus lourds les huiles de graissage).

La viscosité se mesure, entre autres, à partir de la vitesse d'écoulement du liquide à travers un tube de diamètre déterminé. Elle s'exprime en poises et son symbole est η (êta).

5 États solides

Le monde qui nous entoure est principalement formé d'espèces solides : la terre qui nous porte, les matériaux de construction, les métaux, les matières plastiques, etc. La conception et la fabrication de matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi-conducteurs, etc.) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie modernes.

Les solides sont beaucoup plus divers, dans leurs structures et dans leurs propriétés que les liquides et, *a fortiori*, les gaz. Certains sont très durs (diamant, roches), d'autres moins (caoutchouc, plomb) ; certains sont légers (aluminium), d'autres lourds (or, platine) ; certains sont conducteurs de l'électricité (métaux), d'autres isolants (porcelaine, bakélite) ; certains fondent à très haute température (chaux, diamant), d'autres à très basse température (paraffine).

Comme le suggèrent ces différences, il n'y a pas un état solide, mais des états solides. Les solides peuvent différer par leur structure : solides cristallins ou amorphes. Nous évoquerons très rapidement les divers facteurs déterminant les propriétés physiques ou mécaniques des solides.

5.1 Particularité des solides

Comme les liquides, les solides possèdent un volume défini, et sont incompressibles. Mais leur propriété la plus caractéristique est de posséder une forme propre et de n'être déformables qu'au prix d'un travail plus ou moins important.

En plus de propriétés physiques (température de fusion, masse volumique, conductivité électrique, solubilité, etc.), ils possèdent un ensemble de propriétés mécaniques qui conditionnent leur utilisation : **dureté** (résistance à la pénétration et à l'usure), **ténacité** (résistance à la rupture sous l'effet d'une force de traction), **malléabilité** (aptitude à se laisser déformer, par exemple par laminage), **ductilité** (aptitude à se laisser étirer en fils).

L'étude des solides qui est faite ici ne concerne pas toute la diversité des solides qu'on peut rencontrer. Elle concerne seulement ceux qui sont constitués par une espèce chimique définie, corps simple (métaux purs, soufre, carbone, etc.) ou corps composé (chlorure de sodium, oxydes de métaux, etc.). Un solide comme le bois, par exemple, est formé de nombreux constituants chimiquement différents, et il a une structure très complexe ; aucune de celles qui sont envisagées dans ce chapitre ne peut le décrire.

Il est bien évident, d'autre part, que dans le cas de solides en poudre, les caractères de l'état solide ne se retrouvent qu'à l'intérieur des grains et que leur surface peut avoir une réactivité différente.

5.2 Formation des solides par solidification d'un liquide

Le refroidissement d'un liquide provoque sa solidification. Le cas de l'eau se transformant en glace est évidemment le plus familier, mais tous les liquides subissent ce changement d'état à une température plus ou moins basse.

a) Formation d'un solide cristallin

La solidification peut avoir lieu à une température définie qui est aussi celle à laquelle le solide, par chauffage, fondrait et deviendrait liquide. Cette température est la température de congélation, ou encore la température de fusion (T_{fus}) de l'espèce chimique considérée. C'est la température d'équilibre entre le solide et le liquide. Théoriquement, elle dépend de la pression, mais beaucoup moins que n'en dépend la température de vaporisation ; on néglige donc, le plus souvent, cette influence.

La figure 8.8 montre l'allure de la courbe de refroidissement d'un liquide (ou d'échauffement d'un solide). Comme pour l'équilibre liquide-gaz, le changement d'état solide-liquide s'effectue à température constante. Elle ne peut descendre au-dessous de T_{fus} que si la solidification est totale ; elle ne peut monter au-dessus de T_{fus} que si la fusion est totale.

Tableau 8.1 Températures de fusion de quelques espèces simples et composées (en °C).

De l'hélium au tungstène, la gamme des températures de fusion est large. Ces écarts considérables s'interprètent en fonction des différences de constitution (solides moléculaires, atomiques, ioniques ou métalliques) et de structure (type de réseau cristallin).

Métaux		Non-métaux		Corps composés	
Mercure	- 39	Hélium	- 272	Méthane	- 184
Aluminium	660	Xénon	- 112	Éthanol	- 115
Fer	1 535	Iode	113	Soude	318
Tungstène	3 370	Carbone (diam)	> 3 500	Magnésie	2 800

Un liquide peut cependant, surtout s'il est visqueux, se refroidir au-dessous de sa température de congélation ; il est alors en **surfusion**. Cet état, instable, conduit soit à une cristallisation différée (fig. 8.8), soit, dans certains cas, à la formation d'un solide amorphe.

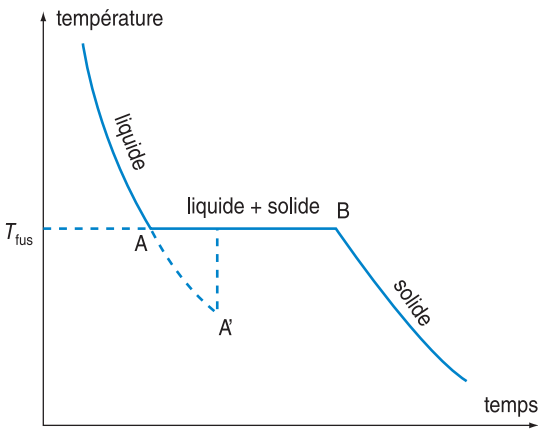


Figure 8.8 – Courbe de refroidissement et de solidification d'un liquide.

En A la solidification commence et la température marque un palier jusqu'à ce qu'il ne reste plus de liquide (point B). La branche AA' correspond au phénomène de la surfusion ; lorsqu'elle cesse en A', la température remonte spontanément au niveau du palier de solidification.

Le solide formé par la solidification d'un liquide à température constante est un **solide cristallin**. La solidification correspond au passage de l'état désordonné du liquide à un état ordonné. Dans le solide, les molécules se rangent les unes par rapport aux autres selon une position géométrique régulière ; celle-ci dépend de leur forme et des points où s'exercent plus particulièrement les forces intermoléculaires. Le phénomène de surfusion s'explique donc facilement : une forte viscosité traduit en effet une relative difficulté, pour les molécules, à se déplacer les unes par rapport aux autres pour adopter cette disposition ordonnée.

La fusion représente le mécanisme inverse. Grâce à l'énergie cinétique acquise par l'élévation de la température du solide, les molécules se libèrent de cet arrangement régulier, et la structure cristalline est démantelée.

Au cours de la solidification, les forces intermoléculaires produisent donc un certain travail, pour rapprocher les molécules. Celui-ci apparaît sous la forme d'un dégagement de chaleur. Inversement, pour provoquer la fusion, il est nécessaire de fournir la même quantité de chaleur, sans que, pour autant, la température augmente. C'est l'**enthalpie molaire de fusion**, $\Delta_{\text{fus}} H$, dont la signification physique est analogue à celle de l'enthalpie molaire de vaporisation.

QUESTION 8.H

Les enthalpies molaires de fusion sont toujours beaucoup plus faibles que les enthalpies molaires de vaporisation (pour l'eau, respectivement, 5,98 et 44,1 kJ · mol⁻¹ ; pour le benzène : 9,92 et 34,0 kJ · mol⁻¹). Comment cela peut-il s'expliquer ?

Le passage de l'état désordonné du liquide à l'état ordonné du solide cristallin s'accompagne généralement d'une réduction de volume puisque les molécules se rapprochent davantage dans le solide. Le solide a donc une masse volumique plus grande que celle du liquide. Mais les molécules sont déjà proches dans le liquide, et cette contraction est faible.

L'eau fait exception ; elle se dilate en se congelant, et la preuve en est que la glace flotte sur l'eau (à 0 °C, sa masse volumique est 0,9168 kg · L⁻¹ et celle de l'eau 0,9998 kg · L⁻¹). Cela est dû au fait que, dans la glace, pour former des liaisons hydrogène aussi nombreuses et fortes que possible, les molécules d'eau adoptent une disposition géométrique qui comporte des cavités.

QUESTION 8.I

Si l'eau ne se dilatait pas en se congelant, le *Titanic* n'aurait pas coulé et les canalisations n'explèteraient pas en hiver. Mais d'autres conséquences, pas nécessairement heureuses, en résulteraient. En voyez-vous quelques-unes ?

b) Formation d'un solide amorphe

Lorsqu'un liquide a été amené en surfusion [8.5.2a], il arrive que la température ait pu être abaissée suffisamment, et assez rapidement, pour que la cristallisation ne puisse plus se produire. La viscosité du milieu est devenue telle que les molécules n'ont plus assez de mobilité pour former des germes cristallins (c'est-à-dire des îlots de molécules ordonnés). On observe alors une solidification progressive : avec l'abaissement progressif de la température, le liquide devient de plus en plus visqueux et finit par se transformer en un solide qu'on peut considérer comme un liquide infiniment visqueux.

Un tel solide est dans l'**état amorphe**, ou **état vitreux**. Ce n'est pas un état ordonné. Les molécules s'y trouvent quasi immobilisées dans l'état de désordre qui caractérisait le liquide. D'autre part, ce n'est pas un état thermodynamiquement stable. Il peut évoluer ultérieurement, parfois très lentement, vers l'état cristallin qui est plus stable.

Un exemple typique de solide de ce type est le *verre* (et également le cristal qui, malgré son nom, est aussi amorphe). Il est obtenu par solidification de la silice fondue, qui est très visqueuse. Il subit, inversement, par chauffage une fusion pâteuse. Il arrive qu'il cristallise, en perdant sa transparence et en devenant plus ou moins opaque ; mais ce processus peut demander des centaines d'années et on le constate sur des objets très anciens (objets archéologiques, notamment).

On a réussi à obtenir des métaux (normalement cristallins) à l'état amorphe, sous la forme de *verres métalliques*, en refroidissant leur liquide extrêmement vite (1 000 K en une milliseconde). Ils présentent des propriétés très particulières (forte résistance à la traction, élasticité, propriétés magnétiques), mises à profit dans diverses applications.

c) Autres modes de formation des solides

Un solide peut se former aussi dans plusieurs autres circonstances :

- solidification directe d'un gaz, sans passer par la forme liquide. C'est l'inverse de la sublimation des solides. Le givre se forme ainsi, à partir de la vapeur d'eau contenue dans l'air ;
- cristallisation à partir d'une solution saturée, par évaporation du solvant, ou par suite d'une variation de la solubilité avec la température. C'est ainsi que se forment les cristaux de sel marin dans les marais salants, lorsque l'évaporation de l'eau a porté la concentration à sa valeur limite ;
- réaction chimique, soit en milieu liquide (formation d'un précipité (↓) dans une solution; exemple : $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}(\downarrow) + \text{NaNO}_3$), soit en milieu gazeux (exemple : $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$).

Mots clés

• Capillarité	• Équation de van der Waals	• Mole
• Collisions	• Équation d'état des gaz parfaits	• Quantité de matière
• Constante d'Avogadro	• Gaz parfait	• Solides amorphes
• Constante des gaz	• Isobare	• Solides cristallisés
• Distribution de Maxwell-Boltzmann	• Isochore	• Température critique
• Énergie cinétique	• Isotherme	• Température thermodynamique
• État condensé	• Libre parcours moyen	• Tension superficielle
• État non condensé	• Loi d'Avogadro	• Vaporisation
• États solide, liquide, gazeux	• Masse molaire atomique	• Viscosité
	• Masse molaire moléculaire	• Volume molaire

Savoirs et savoir-faire

- 1 Donner la définition de la quantité de matière.
- 2 Savoir que la mole est l'unité de quantité de matière.
- 3 Donner la définition de la masse molaire atomique ou moléculaire.
- 4 Savoir calculer une quantité de matière à partir de sa masse, ou de son volume et inversement.
- 5 Savoir utiliser la loi des gaz parfaits pour calculer le volume occupé par une mole de gaz dans différentes conditions de température et de pression.
- 6 Raisonner de façon correcte à propos des conséquences sur l'état d'un gaz d'un changement de pression, de volume, de température ou de la quantité de matière.
- 7 Appliquer la loi des gaz parfaits, à partir de données exprimées dans les diverses unités en usage.
- 8 Expliquer les raisons pour lesquelles les gaz réels ne se comportent pas comme des gaz parfaits, et préciser la nature de ces différences de comportement.
- 9 Énoncer les postulats de base de la théorie cinétique des gaz.
- 10 Montrer qualitativement les rapports entre la théorie cinétique et les lois des gaz parfaits.
- 11 Décrire la distribution statistique de l'énergie cinétique.
- 12 Mettre en relation quantitativement l'énergie cinétique moyenne, la vitesse quadratique moyenne, la température et la pression.



Testez-vous

Réponses p. 214

- 8.1** La transformation qui permet le passage de la glace à l'état de vapeur d'eau est :
- ☐ a. la vaporisation
 - ☐ b. la fusion
 - ☐ c. la sublimation
 - ☐ d. la condensation
 - ☐ e. l'atomisation
- 8.2** Lorsqu'on met du sucre en présence d'eau, on observe une :
- ☐ a. fusion
 - ☐ b. liquéfaction
 - ☐ c. dissolution
 - ☐ d. condensation
 - ☐ e. décristallisation
- 8.3** Le nombre de molécules N contenues dans la masse m d'une substance de masse molaire M , la quantité de matière n et la constante d'Avogadro N_A sont reliés entre eux par la relation :
- ☐ a. $n = N \cdot N_A$
 - ☐ b. $N = n \cdot N_A$
 - ☐ c. $m = M / N_A$
 - ☐ d. $N = m / M$
 - ☐ e. $n = N / N_A$
- 8.4** La valeur de la masse molaire atomique relative du chlore étant de 35,5 et celle de la constante d'Avogadro déterminée expérimentalement étant de $6,023 \cdot 10^{23}$, la masse d'une molécule de dichlore est de :
- ☐ a. 3,5 g
 - ☐ b. $5,8 \cdot 10^{-29}$ mg
 - ☐ c. $5,8 \cdot 10^{-16}$ mg
 - ☐ d. $1,18 \cdot 10^{-16}$ mg
 - ☐ e. $7,0 \cdot 10^7$ mg

8.5 Sachant qu'une mole d'un composé contient $6,023 \cdot 10^{23}$ atomes d'hydrogène, 35,5 g de chlore et 64,0 g d'oxygène, sa formule s'écrit :

- ☐ a. HClO_2
- ☐ b. HClO
- ☐ c. HClO_3
- ☐ d. HClO_4
- ☐ e. $\text{H}(\text{ClO})_2$

8.6 Parmi les substances suivantes (dont les valeurs des masses molaires sont données entre parenthèses) celle qui contient la plus grande quantité d'atomes par gramme est :

- ☐ a. l'argent (≈ 108)
- ☐ b. le carbone (12)
- ☐ c. l'ammoniac NH_3 (17)
- ☐ d. le néon (≈ 20)
- ☐ e. l'octane (104)

8.7 Si on utilise la masse volumique ρ du gaz et sa masse molaire M , la loi des gaz parfaits peut s'écrire :

- ☐ a. $\rho = M \cdot p \cdot R \cdot T$
- ☐ b. $\rho = \frac{M \cdot p}{R \cdot T}$
- ☐ c. $p = \frac{M \cdot \rho}{R \cdot T}$
- ☐ d. $M = \frac{p}{\rho \cdot R \cdot T}$
- ☐ e. $M = \frac{\rho}{p \cdot R \cdot T}$

8.8 L'air contient 78 % en volume de diazote et 21 % en volume de dioxygène. Quelle est la pression partielle du dioxygène dans l'air sous la pression de 0,7 bar :

- ☐ a. 300 mbar
- ☐ b. 147 mbar
- ☐ c. 0,147 bar
- ☐ d. 0,900 bar
- ☐ e. 546 mbar

8.9 Dans le Système International on peut exprimer la pression en utilisant comme unité :

- ☐ a. l'atmosphère
- ☐ b. le millimètre de mercure
- ☐ c. le pascal
- ☐ d. le torr
- ☐ e. le bar

8.10 On a gonflé un pneu à froid (à 15 °C) à la pression de 2 bar ; cette pression a été mesurée avec un manomètre qui indique zéro lorsqu'il est en communication avec l'atmosphère. Si la température du pneu atteint 35 °C le manomètre indiquera :

- ☐ a. 3,2 bar
- ☐ b. 2,2 bar
- ☐ c. 4,2 bar
- ☐ d. 4,7 bar
- ☐ e. 3,7 bar



Entraînez-vous

Réponses p. 610

Masse et quantité de matière

Pour convertir une masse m (en g) en une quantité de matière n (en mol) et réciproquement, la relation de base est $m = n \cdot M$, où M est la masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Mais vous pourrez avoir à l'utiliser sous la forme $n = m / M$ ou $M = m / n$.

Exemples.

- a) Quelle est la quantité de matière correspondant à 1,5 kg de chlorure de sodium NaCl ? La masse molaire de NaCl est $58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, et 1,5 kg (soit 1 500 g) contiennent donc 1 500 g : $58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 25,64 \text{ mol}$ de ce composé.
- b) Quelle est la masse molaire du chloroforme CHCl_3 , si un échantillon de 0,7 mol a une masse de 83,6 g ? $M = 83,6 \text{ g} : 0,7 \text{ mol} = 119,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

N.B. Vous trouverez les masses atomiques relatives des éléments dans l'Annexe 2, à la fin de ce livre.

8.a À quoi tient la valeur de la constante d'Avogadro ? Est-ce une constante naturelle, ou dépend-elle d'une convention arbitraire ? Aurait-on pu adopter une convention telle que N_A ait une autre valeur ?

8.b Quelle quantité de matière représentent les échantillons suivants ?

a) 11,2 g de fer (Fe)	d) $1,5 \cdot 10^2 \text{ kg}$ de chaux (CaO)
b) $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de soufre (S_8)	e) 0,8 L de dichlore (Cl_2) gazeux (à 0°C et 1 atm)
c) 10 g de sucre ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)	f) 0,02 L de tétrachlorométhane (CCl_4) liquide ($\rho = 1,595 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

8.c Quelle est la masse, en grammes, de chacun des échantillons suivants ?

a) 0,2 mol de cuivre (Cu)	d) 4,5 mol de bromure de potassium (KBr)
b) 11,2 L (0°C , 1 atm) de méthane (CH_4) gazeux	e) 2,103 mol de sulfate de calcium (CaSO_4)
c) $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de silice (SiO_2)	f) 1 m^3 (0°C , 1 atm) de dioxygène (O_2)

8.d Parmi les échantillons suivants, quel est celui qui contient la plus grande masse de chlore ?

10 g de dichlore (Cl_2)	10,1 g de chlorure de sodium (NaCl)
50 g de chlorate de potassium (KClO_3)	0,1 mole de dichlore (Cl_2)

8.e Quand on absorbe 1 mg d'un médicament, on peut s'étonner qu'une si petite quantité, une fois dispersée dans tout le corps, puisse être active au niveau d'un organe particulier. Calculez combien de molécules d'aspirine ($M = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) parviennent dans chaque centimètre-cube de votre corps, si vous en absorbez 1 mg (soit 1/500 d'un comprimé). Le volume de votre corps est sensiblement égal, en litres, à sa masse exprimée en kilos ; vous supposerez (bien que ce ne soit pas exact...) que ce médicament se disperse uniformément dans tout le volume du corps.

État gazeux

Dans les exercices qui suivent, les gaz sont toujours supposés parfaits. Les données sont exprimées en unités usuelles, qui ne sont pas nécessairement les unités légales (SI). La correspondance entre les diverses unités de pression est donnée dans l'Annexe 1.

8.f L'éthylène gazeux peut être hydrogéné selon la réaction $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ qui donne de l'éthane, également gazeux. Pour réaliser cette réaction, on a introduit de l'éthylène, à la pression atmosphérique normale et à 25°C , dans un réacteur de 10 L ; on y a ensuite introduit du dihydrogène jusqu'à ce que la pression dans le réacteur soit égale à 5 bars.

- a) Quelle est la quantité de chaque gaz initialement présent dans le réacteur ?
 b) On suit le déroulement de la réaction en observant, à l'aide d'un manomètre relié au réacteur, la variation de la pression. Quelle valeur de celle-ci indiquera que la réaction est terminée ?

8.g À température élevée, le pentachlorure de phosphore PCl_5 , solide à la température ordinaire, se vaporise et subit une décomposition en trichlorure de phosphore PCl_3 (gazeux) et dichlore $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$.

On place 0,2 mole de PCl_5 dans un cylindre fermé par un piston mobile, préalablement vidé d'air. Le piston est libre et la pression atmosphérique vaut, ce jour-là, 0,92 bar. On chauffe le cylindre, et on observe que, à 200 °C, le contenu du cylindre, entièrement gazeux, occupe un volume de 12,6 litres.

Montrez que cette expérience prouve l'existence de la décomposition du pentachlorure de phosphore. Calculez combien il en reste et combien il s'est formé de PCl_3 et de dichlore.

8.h Comment varient la vitesse moyenne $\bar{v}$ et l'énergie cinétique moyenne $\bar{E}$ des molécules d'un gaz, si la température passe de 25 °C à 400 °C ?

8.i L'énergie cinétique moyenne d'une molécule gazeuse valant $3/2 kT$, quelle expression simple peut-on donner de l'énergie cinétique totale d'une mole d'un gaz ? S'agit-il encore d'une énergie moyenne ? Pourquoi ?

8.j Comparez les valeurs de la vitesse moyenne et de la vitesse quadratique moyenne pour le dioxygène, à 273 K.

8.k Calculez la valeur de la pression exercée sur les parois d'un récipient de 1 litre, par $2 \cdot 10^{23}$ molécules gazeuses de dichlore Cl_2 , si leur vitesse quadratique moyenne vaut $5 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

À quelle température cet ensemble de conditions est-il réalisé ?

L'utilisation de l'équation d'état du gaz parfait donne-t-elle la même valeur de la pression ?

Réponses aux QCM

Énoncés p. 211

8.1 c- La glace se sublime. *Se référer à la section 8.1 Différents états de la matière.*

8.2 c- Le sucre ne fond pas mais se dissout dans l'eau. *Se référer à la section 8.1 Différents états de la matière.*

8.3 b et e- $n = N/N_A$ et $N = n \cdot N_A$. *Se référer à la section 8.2 Notion de quantité de matière.*

8.4 d- Masse d'une molécule de Cl_2 : $M/N_A = 2 \times 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10^6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} / 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. *Se référer à la section 8.2 Notion de quantité de matière.*

8.5 d- HClO_4 (1 mol d'atomes H, 1 mol d'atomes Cl, 4 mol d'atomes O). *Se référer à la section 8.2 Notion de quantité de matière.*

8.6 c- NH_3 (N = nombre d'atomes par molécule $\cdot$ (1 g / M) = 4 / 17). *Se référer à la section 8.2 Notion de quantité de matière.*

8.7 b- $p \cdot V = n \cdot R \cdot T = (m/M) \cdot R \cdot T$ et $\rho = m/V$. *Se référer à la section 8.3 État gazeux.*

8.8 b et c- $\frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{N}_2}} = \frac{x_{\text{O}_2}}{x_{\text{N}_2}} = \frac{0,21}{0,78}$, $p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot p = 0,21 \times 0,7 = 147$ mbar. *Se référer à la section 8.3 État gazeux.*

8.9 c- *Se référer à la section 8.3 État gazeux.*

8.10 b- $p_1 \cdot V = n \cdot R \cdot T_1$ $p_2 \cdot V = n \cdot R \cdot T_2$

Le manomètre indique 0 pour $p = 1$ bar ; quand il indique 2 bar, la pression est 3 bar. $p_1 = (2 + 1)$ bar, $T_1 = 288$ K, $T_2 = 308$ K. Indication : $p_2 = (3,2 - 1)$ bar = 2,2 bar. *Se référer à la section 8.3 État gazeux.*

Introduction

La matière qui nous entoure est principalement formée d'espèces solides. Ces derniers sont divisés en deux catégories, les solides amorphes et les solides cristallins ou cristaux. Comment pouvons-nous distinguer un solide cristallin d'un solide amorphe ? L'observation à l'œil nu, à la loupe ou au microscope peut déjà donner des indications. Un morceau de verre peut avoir une forme quelconque mais un cristal présente une forme déterminée dont les faces sont planes. C'est le cas notamment du sel et du sucre qui sont dans notre cuisine ; ils sont en fait constitués d'une multitude de petits cubes translucides de formes régulières (cristaux).

La première partie de ce chapitre est consacrée au cristal parfait caractérisé par un ordre parfait, relevant d'une description géométrique rigoureuse. Nous présenterons, dans un premier temps, les éléments de base de la cristallographie, science qui étudie l'organisation des éléments constituant les cristaux : la symétrie cristalline et les systèmes et réseaux de Bravais. Les différents types de cristaux seront ensuite classés en fonction du type d'éléments constitutifs du cristal et du type de liaisons qui interviennent : cristaux moléculaires, covalents, ioniques ou métalliques. Les structures des cristaux les plus caractéristiques seront présentées.

De même que les gaz réels ne sont pas parfaits, les cristaux réels s'écartent plus ou moins du modèle du cristal parfait et présentent divers types de défauts cristallins. Leur description sera réalisée dans la deuxième partie de ce chapitre.

La troisième partie de ce chapitre a pour objectif de répondre à la question suivante : comment déterminer l'organisation des éléments constituant les cristaux ? Nous y répondrons en décrivant succinctement les bases de la diffraction des rayons X par un cristal et les méthodes expérimentales utilisées.

Enfin, la structure des cristaux a des rapports très directs avec leurs propriétés physiques et chimiques qui sont à l'origine de leur utilisation pratique comme matériaux. Afin d'illustrer, notamment ce qui concerne les propriétés physiques, nous développerons un exemple : le carbone sous sa forme graphite et sous sa forme diamant.

Préalables

- États de la matière [8].
- Configuration électronique, électrons de valence [3.7.6].
- La liaison (covalence, schéma ionique) [5].
- Électronégativité, formation des ions [4.4.6 ; 4.4.7].
- Forces de van der Waals, liaison hydrogène [7.4 ; 7.5].
- Lois des proportions définies et des proportions multiples [1.1.2].
- Relations géométriques dans le triangle rectangle (théorème de Pythagore, relations trigonométriques). Notions élémentaires de géométrie dans l'espace.

1 Structure du cristal parfait

1.1 Historique

Depuis l'aube des temps, les hommes ont toujours été fascinés par les cristaux en raison de leur couleur, de leur forme régulière... L'observation macroscopique des cristaux a inspiré aux scientifiques de l'époque l'existence d'un arrangement à plus faible échelle de la matière. Avec l'apparition du microscope au XVII^e siècle, il fut possible d'observer ces cristaux à une plus petite échelle notamment des cristaux cubiques de sel de cuisine eux-mêmes formés de petits cubes. L'hypothèse que l'arrangement cristallin est le résultat de l'empilement de petites entités qui se répètent dans les trois dimensions de l'espace se développa au cours des XVII^e, XVIII^e et XIX^e siècles. Les travaux de Johannes Kepler (1619), de Robert Hooke (1665) puis de Christian Huyghens (1690) ont permis de donner des premières indications sur un arrangement interne au sein du cristal. Deux lois expérimentales relatives à la formation des cristaux furent ensuite proposées. La première, la **loi de constance des angles**, a été proposée par le scientifique Nils Steensen (1669), généralisée par Domenico Guglielmini (1688) et Moritz Anton Capeller (1723) et formulée définitivement par Jean Baptiste Louis Romé de l'Isle en 1772 et 1783. Cette loi indique que l'angle formé entre deux faces adjacentes d'un cristal, quel que soit leur développement, reste constant. La deuxième loi portant le nom de **loi des indices rationnels** ou des troncatures simples a été énoncée par l'abbé René Just Haüy en 1774. Il a remarqué en faisant tomber un cristal de calcite que les morceaux obtenus avaient une forme rigoureusement semblable à celle du cristal initial. Cette loi exprime le fait que les faces d'un cristal ne forment pas un polyèdre arbitraire. Il a ainsi développé l'idée que tout cristal est composé de polyèdres élémentaires identiques qu'il nomma « molécules intégrantes ».

Ainsi, l'observation géométrique des cristaux a permis de proposer que ces derniers forment un arrangement tridimensionnel et régulier de petits polyèdres. En 1912, les premières expériences de diffraction des rayons X par un cristal réalisées par M. Von Laue, W. Friedrich et P. Knipping ont permis de confirmer cette théorie.

Que ce soit au niveau macroscopique (forme extérieure du cristal) ou au niveau microscopique (agencement des atomes, ions ou molécules qui constituent le cristal étudié), l'étude de la symétrie cristalline est d'une importance capitale. Nous en présenterons tout d'abord les bases nécessaires pour pouvoir entreprendre l'étude de la structure des cristaux.

1.2 Symétrie cristalline

Les cristaux présentent dans leurs structures (macroscopique et microscopique) et dans leurs propriétés, des caractères de symétrie qui sont à la base de leur classification en différents types cristallographiques.

Qu'est-ce que la symétrie ? Une figure F présente des propriétés de symétrie s'il existe une ou plusieurs opérations de symétrie qui, appliquée aux éléments de la figure, la transforme en une figure F' absolument indiscernable de F .

Le polyèdre (macroscopique) qui constitue un cristal parfait est une figure finie qui ne possède qu'un nombre fini d'éléments de symétrie, appelés **éléments de symétrie d'orientation**. Par contre, la structure microscopique du cristal étant périodique et infinie, elle a un nombre infini d'éléments de symétrie. Aux éléments de symétrie d'orientation s'ajoutent les **éléments de symétrie de position** qui font intervenir la translation.

La structure étant périodique, la translation pure est obligatoirement un élément de symétrie. La translation peut également être associée soit à la rotation soit à la réflexion.

a) Éléments de symétrie d'orientation

Un élément de symétrie d'orientation constitue pour la figure F , un opérateur capable de l'amener en coïncidence avec elle-même. Ceci ne veut pas dire qu'un point donné quelconque P se retrouve en coïncidence avec lui-même : il vient en fait, dans le cas général, occuper un point-équivalent P' dans cette figure.

Deux catégories d'éléments de symétrie d'orientation sont à distinguer.

► Les opérateurs de première espèce ou directs

Ils font correspondre directement la figure F à elle-même. Il s'agit d'**axes de rotation** notés A_n . L'opération de symétrie s'effectue par rotation d'un angle $2\pi/n$ autour de l'axe de rotation ; n est toujours un nombre entier, il est appelé ordre de l'axe de rotation (fig. 9.1a). Les caractéristiques des axes de rotation A_n sont regroupées dans le tableau 9.1.

• **Exemple** L'axe d'ordre 1 (A_1) correspondant à une rotation d'un tour complet est un opérateur de symétrie particulier appelé opérateur « identité », ce qui équivaut à une absence de symétrie.

► Les opérateurs de deuxième espèce ou inverses

L'opération, appelée inversion rotatoire, consiste en une rotation de $2\pi/n$ suivie nécessairement d'une inversion par rapport à un centre situé sur l'axe de rotation. L'élément de symétrie se nomme **axe inverse**, de symbole $A_{\bar{n}}$ (fig. 9.1b). Le centre est appelé centre d'inversion ou centre de symétrie de symbole $\bar{1}$ (fig. 9.1c). L'existence d'un axe d'inversion n'implique pas obligatoirement l'existence indépendante d'un axe de rotation et d'un centre de symétrie.

• **Exemple** L'axe inverse d'ordre 2 ($\bar{2}$) correspondant à une rotation d'angle 180° couplée à une symétrie par rapport au centre d'inversion, correspond en fait à une symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe de rotation et qui passe par le centre de symétrie. Cet opérateur de symétrie porte le nom de **miroir** de symbole m .

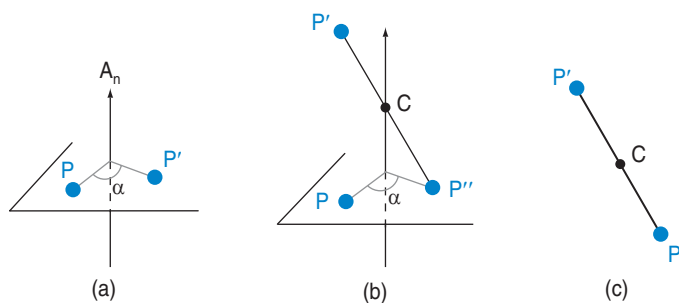


Figure 9.1 – Éléments de symétrie d'orientation où le point P vient occuper la position d'un point-équivalent P' : axe A_n (a) ; axe inverse $A_{\bar{n}}$ (b) et centre de symétrie $A_{\bar{1}}$ (c).

L'ensemble des éléments de symétrie qui se coupent au moins en un point de la figure constitue un **groupe ponctuel de symétrie**. Dans le cas des cristaux, l'étude de toutes les combinaisons possibles entre les éléments de symétrie d'orientation conduit à 32 groupes ponctuels correspondant aux 32 **classes cristallines**. Ces 32 groupes ponctuels ont été répartis en 7 ensembles : les 7 **systèmes cristallins** (triclinique, monoclinique, orthorhombique, trigonal, quadratique, hexagonal et cubique).

b) Éléments de symétrie de position

Deux catégories d'éléments de symétrie de position sont à distinguer :

- les **axes hélicoïdaux** combinant une opération de symétrie de $2\pi/n$ autour d'un axe suivie d'une translation de vecteur $\vec{t}$ parallèlement à l'axe de rotation ;
- les **plans de glissement** combinant une opération de symétrie par rapport à un plan (m) suivie d'une translation de vecteur $\vec{t}$ par rapport à ce plan.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'ajout des éléments de symétrie de position aux éléments de symétrie d'orientation permet de décrire la symétrie la plus fine du cristal, celle qui fait intervenir l'agencement des atomes. La combinaison de ces deux types d'éléments de symétrie conduit aux 230 groupes d'espace¹.

Tableau 9.1 Caractéristiques des axes de rotation A_n .

Ordre	1	2	3	4	6
Notation	A_1	A_2	A_3	A_4	A_6
Angle de rotation	360°	180°	120°	90°	60°

Le point sur ... L'ordre des axes de rotation (n)

- Dans un cristal, en raison de la périodicité de la structure, les valeurs de n sont limitées à 1, 2, 3, 4 et 6. En effet, le pavage complet d'une surface ne peut être réalisé qu'à partir de polyèdres réguliers possédant des axes de symétrie d'ordre 2 (rectangles, losanges, parallélogrammes), d'ordre 3 (triangles), d'ordre 4 (carrés) ou d'ordre 6 (losanges) mais pas à partir de polyèdres possédant un axe de symétrie d'ordre 5 (pentagones). Cependant, dans les années 1980, la découverte des quasi-cristaux a mis en évidence l'existence d'axes d'ordre 5.

1.3 Systèmes et réseaux de Bravais

La structure microscopique d'un cristal est périodique : il est formé par la répétition dans les trois dimensions de l'espace d'un polyèdre. Au XIX^e siècle, Auguste Bravais, mathématicien, travailla sur les réseaux de points régulièrement espacés qui permettent la description des structures cristallines.

1. Ils sont décrits dans les « International Tables for X-ray Crystallography », volume I. (Kynoch Press, Birmingham, 1952) et dans les « International Tables for Crystallography », Volume A. (Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1983).

a) Réseaux de points – Motif – Maille élémentaire

► Réseaux de points – motif

Pour construire les **réseaux de Bravais** ou systèmes de points régulièrement distribués dans l'espace, nous allons commencer par un arrangement bidimensionnel de points qui permettra ensuite plus facilement le passage à un arrangement tridimensionnel.

Considérons deux vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$ ainsi que l'angle γ qu'ils forment, puis considérons le vecteur de translation :

$$\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} \quad (9.1)$$

où m et n sont des entiers.

Partant d'une origine O , si nous considérons tous les vecteurs de translation, notés $\vec{t}$ leurs extrémités constituent un **réseau** bidimensionnel de points. En cristallographie, ces points sont appelés des **nœuds** (fig. 9.2).

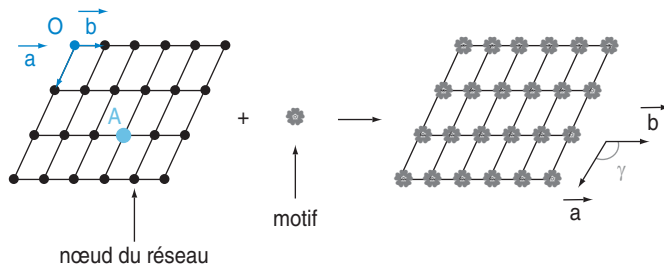


Figure 9.2 – Représentation d'un réseau bidimensionnel.

La plus petite entité discernable qui, par application des translations permet de reconstituer l'ensemble de la structure, est appelée le **motif** de la structure. Dans la figure 9.2, le motif de la structure est .

Ces deux éléments, nœud du réseau et motif, permettent de reconstituer la structure en deux dimensions. Le couple $(\vec{a}, \vec{b})$ est appelé un couple générateur du réseau et il y en a une infinité. De plus, tout vecteur qui joint deux nœuds est un vecteur de translation de la structure.

QUESTION 9.A

Considérons le point A situé sur un nœud du réseau, partant de l'origine O, à quel vecteur de translation est-il associé ?

► Réseau tridimensionnel – Maille élémentaire

Pour décrire un réseau tridimensionnel, il suffit de prendre un troisième vecteur $\vec{c}$ non coplanaire aux deux autres. Le vecteur de translation est alors :

$$\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad (9.2)$$

où m , n et p sont des entiers.

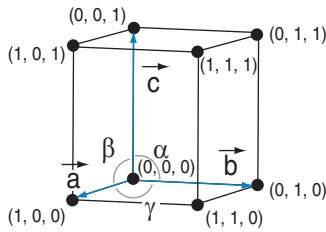


Figure 9.3 – Représentation de la maille élémentaire d'un réseau tridimensionnel.

Le parallélépipède le plus simple formé par les trois vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ et par les angles qu'ils forment, $\alpha(\vec{b}, \vec{c})$, $\beta(\vec{c}, \vec{a})$, $\gamma(\vec{a}, \vec{b})$ constitue la **maille élémentaire du réseau**. Les normes a , b et c des trois vecteurs précédemment cités ainsi que les trois angles α , β et γ sont les **paramètres de maille** et le volume de cette maille élémentaire est donné par la relation suivante :

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} \quad (9.3)$$

Si les motifs sont placés aux sommets de la maille élémentaire, c'est-à-dire sur les nœuds du réseau, ils se caractérisent par des valeurs de m , n et p égales à 0 ou 1. Ces valeurs de m , n et p écrits entre parenthèses et séparés par des virgules sont les coordonnées du motif (fig. 9.3).

b) Les quatre modes de réseau

► Multiplicité d'une maille élémentaire

Lorsqu'une maille élémentaire ne comporte que des nœuds aux sommets, la maille est dite unitaire (8 nœuds à partager entre 8 mailles adjacentes, donc un nœud par maille). On dit alors que le mode de réseau est un **mode primitif, ou simple, de symbole P** (fig. 9.4a).

Si une maille élémentaire comporte plus d'un nœud par maille, elle est dite multiple et la **multiplicité de la maille** est définie par le nombre de nœuds par maille.

Les mailles multiples sont décrites selon trois autres modes de réseau. Leur structure s'obtient à partir de celle du mode primitif par des relations de translation supplémentaires à la relation générale (9.2). Elles sont du type :

$$\vec{r}' = m'\vec{a} + n'\vec{b} + p'\vec{c} \quad (9.4)$$

où m' , n' , et p' sont égaux à 0 ou 1/2.

Les mailles sont représentées dans la figure 9.4.

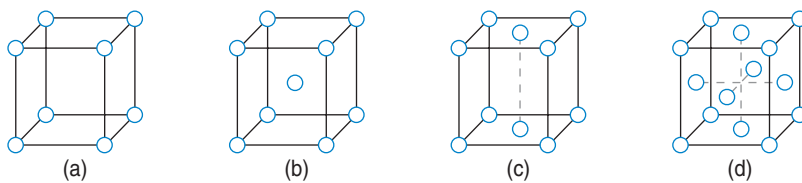


Figure 9.4 – Mailles de Bravais (dans la symétrie cubique) :

(a) mode primitif, (b) mode centré, (c) mode bases centrées de type C et (d) mode faces centrées.

Dans le **mode centré de symbole I** un nœud supplémentaire est au centre de la maille (fig. 9.4b). La translation supplémentaire permettant d'obtenir ce mode est du type :

$$\vec{r}' = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c} \quad (9.5)$$

Dans le **mode bases centrées de symbole S**, on trouve 2 nœuds supplémentaires au centre de 2 faces opposées.

Il est usuel de distinguer le centrage de chacune des trois paires de faces par les lettres C, A et B selon que les faces centrées sont les plans (a, b), (b, c) ou (c, a) respectivement (fig. 9.4c). La translation supplémentaire permettant d'obtenir ce mode est du type :

$$\vec{t}' = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} \quad (\text{pour le mode C}) \quad (9.6)$$

Dans le **mode faces centrées de symbole F** on trouve 1 nœud supplémentaire au centre de chaque face. Pour obtenir ce mode, il faut les trois translations supplémentaires suivantes qui doivent intervenir simultanément (fig. 9.4d) :

$$\vec{t}' = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} \quad (9.7)$$

$$\vec{t}' = \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c} \quad (9.8)$$

$$\vec{t}' = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{c} \quad (9.9)$$

► Nombre de nœuds par maille

Pour calculer le nombre de nœuds par maille, on considère que :

- chaque nœud situé au sommet de la maille compte pour 1/8 car il est commun aux 8 mailles adjacentes ;
- chaque nœud situé au centre d'une face de la maille compte pour 1/2 car il est commun à 2 mailles adjacentes ;
- chaque nœud situé sur une arête de la maille compte pour 1/4 car il est commun à 4 mailles adjacentes ;
- chaque nœud situé au centre de la maille compte pour 1.

Ainsi, une multiplicité est attribuée à chacun des modes de réseau.

Une maille P, qui comprend un nœud par maille est une maille simple.

Une maille I qui comprend 2 nœuds par maille est une maille double.

Une maille C, A ou B qui comprend 2 nœuds par maille est une maille double.

Une maille F qui comprend 4 nœuds par maille est une maille quadruple.

Remarque Il est très fréquent qu'un point caractéristique du motif soit placé sur un nœud du réseau de sorte que ces deux éléments soient employés indifféremment (mais abusivement) l'un pour l'autre.

► Masse volumique d'un cristal

Connaissant les paramètres de la maille ainsi que le nombre de groupements formulaires par maille (nous préciserons cette notion par la suite [9.1.5b et 9.1.6b]), il est possible d'avoir accès à une autre grandeur caractéristique du cristal considéré : sa masse volumique ρ .

$$\rho = \frac{MZ}{VN_A} \quad (9.10)$$

où M est la masse molaire du groupement formulaire.

Z est le nombre de groupements formulaires par maille.

V est le volume de la maille.

N_A est le nombre d'Avogadro.

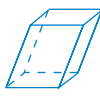
c) Les 7 systèmes et les 14 réseaux de Bravais

Les réseaux tridimensionnels peuvent être construits en juxtaposant des parallélépipèdes pour lesquels il n'existe que 7 symétries possibles (7 systèmes). De plus, comme nous venons de le voir, il y a 4 modes de réseau. Nous pourrions penser que le nombre total de modes de réseaux est 28 (7×4). En fait, ce nombre va diminuer en raison (i) d'une contrainte impérative qui est de respecter absolument tous les éléments de symétrie du système considéré, (ii) d'un principe pour lequel le volume de la maille doit être le plus petit possible. Ainsi, les 7 symétries des parallélépipèdes sont réalisées par 14 modes de réseaux : ce sont les 14 réseaux de Bravais. Les 7 systèmes et les 14 réseaux de Bravais sont regroupés dans le tableau 9.2.

QUESTION 9.B

En considérant deux mailles du réseau quadratique à faces centrées, expliquez pourquoi ce réseau n'est pas un réseau de Bravais.

Tableau 9.2 Les 7 systèmes et les 14 réseaux de Bravais.

SYSTÈMES	 cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	 rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	 triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
RÉSEAUX DÉRIVÉS (réseaux de BRAVAIS)	 simple  centré  à faces centrées	 simple  centré	 simple  centré  à deux faces centrées  à faces centrées	 simple  à deux faces centrées				

1.4 Classification des cristaux

La cohésion dans un édifice cristallin est assurée par les forces de cohésion qui maintiennent les entités liées les unes aux autres. Ces forces de cohésion évoluent selon la nature de la liaison chimique [5].

Si nous prenons en compte maintenant la nature des éléments constitutifs du cristal, il est possible de classer les cristaux suivant le type d'interactions développées entre les entités. Les cristaux peuvent alors être répartis en 4 classes : les **cristaux moléculaires**, les **cristaux covalents**, les **cristaux ioniques** et les **cristaux métalliques**.

a) Cristaux moléculaires

Le cristal moléculaire est formé par une juxtaposition de molécules suivant un arrangement géométrique déterminé. Les cristaux de ce type sont très nombreux, comme le sont également les composés moléculaires : le diiode I_2 , le dioxyde de carbone CO_2 (neige carbonique ou carboglace), l'acide acétique CH_3-COOH , l'eau, le phénol C_6H_5OH , etc. en sont des exemples.

La cohésion de ces cristaux est assurée par les forces de van der Waals et éventuellement par des liaisons hydrogène. Ces forces étant dans l'ensemble faibles, les températures de fusion de ces cristaux sont généralement peu élevées. Elles sont rarement supérieures à quelques centaines de Kelvin.

Pour la même raison, ces cristaux, présentent une certaine fragilité car la fragmentation du cristal ne nécessite pas la rupture de liaisons fortes.

b) Cristaux covalents

Ces cristaux, directement formés par des atomes, sans que ceux-ci soient regroupés en molécules, sont plus rares. En pratique, seuls les éléments non métalliques de la colonne 14 (Si, C) prennent cette structure à l'état solide. Le solide est formé d'atomes qui sont tous liés entre eux par un réseau de liaisons covalentes (liaisons fortes) étendu à la totalité du cristal. La notion même de molécules perd donc tout son sens. C'est le cristal qui constitue une molécule gigantesque.

⋮ **Exemples** Diamant et graphite formés tous les deux avec des atomes de carbone ; carbure de silicium SiC (ou carborundum).

c) Cristaux ioniques

La structure ionique constitue une situation-limite, qui n'est jamais pleinement réalisée. Les composés à très fort caractère ionique peuvent cependant, à l'état solide, être décrits comme un assemblage d'ions positifs et négatifs. Dans le cristal, ces ions sont alternés et imbriqués de telle sorte que la neutralité électrique soit réalisée non seulement au niveau macroscopique de l'édifice mais aussi au niveau microscopique. Seuls les corps composés peuvent former des cristaux ioniques.

⋮ **Exemples** Chlorure de sodium $NaCl$, fluorure de calcium CaF_2 .

La cohésion du cristal est assurée de telle manière que l'attraction électrostatique entre les ions de signes contraires soit supérieure à la répulsion entre les ions de même signe.

Les cristaux ioniques ont des températures de fusion élevées ($T_{\text{fus}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour NaCl) et certains se dissolvent très facilement dans les solvants polaires, sans apport extérieur d'énergie.

d) Cristaux métalliques

Une partie importante des éléments solides de la classification périodique est caractérisée par l'existence d'un mode de liaison des atomes d'un type particulier, la liaison métallique. Il s'agit de la catégorie des métaux. Un modèle très simplifié de la liaison métallique repose sur l'idée de la mise en commun de tous les électrons de valence entre tous les atomes de métal, quel que soit son volume. C'est donc une extension de la notion de covalence. Les atomes peu électronégatifs puisqu'il s'agit d'un métal, perdent leurs électrons de valence et deviennent des ions positifs qui constituent l'ossature du cristal. Ils occupent les uns par rapport aux autres des positions fixes. Les électrons ainsi libérés constituent une sorte de gaz d'électrons, qui se répand dans le cristal et qui baigne les ions ; ils sont constamment en mouvement, de façon totalement désordonnée. Ce modèle permet d'expliquer la forte cohésion du cristal métallique, puisque la mise en commun d'électrons conduit à des liaisons fortes.

1.5 Structure des cristaux métalliques

a) Remplissage compact de l'espace

La structure des cristaux métalliques obéit à un principe de remplissage, aussi compact que possible, de l'espace. Toutes ces structures ne comportent que les atomes de l'élément métallique ; il en résulte que le motif de base du réseau est constitué d'un seul atome de cet élément (assimilé à une sphère incompressible de rayon R).

Dans un plan, il n'existe qu'une seule possibilité d'arrangement compact : les sphères s'agencent de manière à ce que leurs centres se placent aux sommets de triangles équilatéraux adjacents de côté $\leq 2R$. Ainsi une sphère appartenant à cette couche notée A est tangente à 6 autres sphères identiques (fig. 9.5).

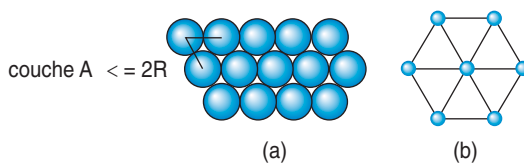


Figure 9.5 – Empilement compact de sphères dans le premier plan
(a) modèle compact et (b) modèle éclaté.

Afin de minimiser le volume occupé dans l'espace, on peut constituer une deuxième couche, notée B dans le plan suivant (situé au-dessus ou au-dessous) en plaçant une sphère de la couche B en contact avec trois sphères de la couche A. Cependant, pour des raisons stériques, tous les creux situés au point de contact entre trois sphères de la première couche ne peuvent pas être occupés simultanément, seul 1 sur 2 est occupé par une sphère de rayon R (fig. 9.6).

QUESTION 9.C

En considérant la figure 9.5, démontrez que seul un creux sur deux de l'empilement compact de sphères de rayon R peut, pour des raisons géométriques, être occupé par une sphère de même rayon.

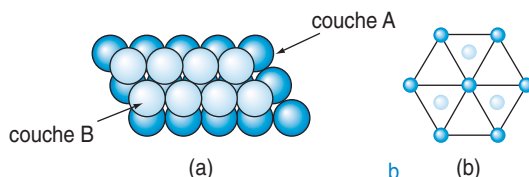


Figure 9.6 – Empilement compact de sphères dans le deuxième plan :
(a) modèle compact et (b) modèle éclaté.

Il y a plusieurs façons de placer les sphères dans la troisième couche, dans la quatrième etc., mais nous allons nous intéresser à deux d'entre elles qui conduisent à des empilements caractéristiques.

- La troisième couche se place de façon identique à la première.

Elle forme ainsi une seconde couche A. Le quatrième plan sera de nouveau constitué par une couche B : on obtient alors une succession continue de couches de séquence ...ABABABA... La répétition des atomes dans l'espace conduit à une maille nommée **hexagonale compacte**, notée **HC**.

- La troisième couche se place dans les creux laissés libres lors du remplissage de la couche B.

Elle constitue dans ce cas une nouvelle couche notée C (fig. 9.7). Le quatrième plan se trouve être encore une couche A : on obtient donc une succession continue de couches de séquence... ABCABCABC... La répétition des atomes dans l'espace conduit à une maille **cubique à faces centrées**, notée **CFC**.

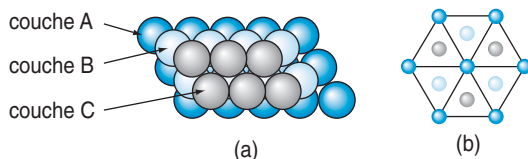


Figure 9.7 – Empilement compact de sphères dans le troisième plan :
(a) modèle compact et (b) modèle éclaté.

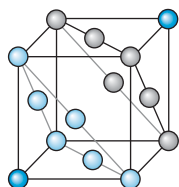
b) Structures dérivées d'empilements compacts

► Structure cubique à faces centrées (CFC)

Quelques alcalino-terreux (Ca, Sr), l'aluminium (Al) et certains métaux de transition (Fe_γ , Ni, Cu, Pd, Ag, Au, Yb), le thorium cristallisent dans cette structure. Nous avons représenté la maille cubique à faces centrées dans la figure 9.8 et pour faciliter la visualisation de l'empilement de type ABC, la couleur des sphères de la figure 9.7 a été conservée.

La structure étant formée de l'empilement compact de sphères, tous les atomes sont tangents entre eux ; ils le sont aussi tout au long de la diagonale de chaque face du cube. Nous avons ainsi la relation suivante entre le rayon R de l'atome et le paramètre de maille a :

$$a\sqrt{2} = 4R \quad \text{équivalent à} \quad a = 2\sqrt{2}R \quad (9.11)$$



paramètres de maille :

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Figure 9.8 – Représentation et paramètres de la maille cubique à faces centrées.

Dans la partie 9.1.3a, nous avons introduit la notion de nombre de groupements formulaires par maille. À quoi correspond-t-il et comment le calculer ? Prenons par exemple, l'aluminium qui cristallise dans la structure cubique à faces centrées et qui ne comporte qu'un seul type d'atome (Al). Le groupement formulaire est Al. Ainsi pour calculer le nombre de groupements formulaires par maille, il faut calculer le nombre d'atomes d'aluminium par maille. Ceci est valable pour tous les cristaux métalliques.

Le nombre de groupements formulaires se calcule donc de la façon suivante :

$$Z = \left(8 \times \frac{1}{8} \right) + \left(6 \times \frac{1}{2} \right) = 4$$

Deux nouvelles caractéristiques des structures cristallines apparaissent :

- pour un atome donné, le nombre de voisins les plus proches dans l'espace considéré (cet espace ne se limite pas à la maille) est appelé **coordinnence** et s'exprime par un nombre entre crochets ;
- le rapport entre le volume occupé par les atomes et le volume disponible est appelé **compacité**, notée C .

Rappelons que le réseau cubique à faces centrées a été construit par une alternance de couches de type ...ABCABCABC... Un atome appartenant à une couche A possède 6 proches voisins, il possède également 3 voisins dans la couche B supérieure et 3 voisins dans la couche B inférieure. Tous ces voisins sont équidistants de l'atome considéré et ils sont au nombre de 12. La coordinnence est donc égale à 12.

Pour calculer la compacité, il faut dans un premier temps calculer le volume occupé par un groupement formulaire, V_{GF} (ici un atome). Le volume occupé par un atome est le volume occupé par la sphère de rayon R soit $\frac{4}{3}\pi R^3$. Il faut ensuite multiplier ce volume par le nombre de groupements formulaires, Z , par maille, ici égal au nombre d'atomes par maille. Le volume disponible correspond au volume de la maille soit a^3 .

Ainsi :

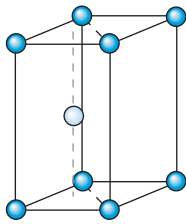
$$C = \frac{Z \times V_{GF}}{V. \text{ maille}} = \frac{Z \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{(2\sqrt{2}R)^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{16\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

Nous pouvons remarquer que la valeur de la compacité est indépendante de la valeur du rayon R de l'atome : c'est une constante. Ainsi, l'espace est occupé au maximum à 74 %, il reste donc 26 % de vide.

► Structure hexagonale compacte (HC)

Quelques alcalino-terreux de petite taille (Be, Mg), de nombreux métaux de transition (Sc, Ti, Co, Y, Zr, Ru, Cd, La et les lanthanides, Hf, Re, Os, Tl) cristallisent dans cette structure.

La maille hexagonale compacte est représentée dans la figure 9.9.



paramètres de maille :
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$

Figure 9.9 – Représentation et paramètres de la maille hexagonale compacte.

La structure étant formée d'un empilement compact de sphères, tous les atomes sont tangents entre eux. Ils le sont aussi tout au long de l'arête du losange qui constitue le plan de base de la structure ; nous avons ainsi la relation suivante entre le rayon R de l'atome et le paramètre de maille a :

$$a = 2R \quad (9.12)$$

L'atome situé à l'intérieur de la maille a pour coordonnées $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$. Le paramètre c , dans une structure hexagonale compacte n'est pas indépendant du paramètre a , leur rapport vaut :

$$\frac{c}{a} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}} = 1,633$$

Le nombre de groupements formulaires par maille se calcule de la façon suivante :

$$Z = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + (1) = 2$$

Remarque La maille hexagonale compacte est une maille primitive de Bravais.

QUESTION 9.D

Dans le cas d'un empilement compact de sphères de rayons R , démontrez que le rapport $\frac{c}{a}$ vaut 1,633 en tenant compte du fait que la couche B se situe au milieu des deux couches A.

Comme pour le réseau cubique à faces centrées, le réseau hexagonal compact est construit grâce à une alternance de couches de type...ABABAB...Un atome appartenant à une couche A possède 6 proches voisins, il possède également 3 voisins dans la couche B supérieure et

3 voisins dans la couche B inférieure. Tous ces voisins sont équidistants de l'atome considéré et ils sont au nombre de 12. La coordinence est donc égale à 12.

Le calcul de la compacité se fait comme précédemment. Le volume disponible correspond au volume de la maille soit :

$$V = a^2 \times c \times \sin \gamma = a^2 \times c \times \sin \left(\frac{2\pi}{3} \right) \quad (9.13)$$

Dans ces conditions :

$$C = \frac{Z \times V_{GF}}{V \cdot \text{maille}} = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^2 \times c \times \sin \left(\frac{2\pi}{3} \right)} =$$

$$\frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{(2R)^2 \times \left(2R \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}} \right) \times \frac{\sqrt{3}}{2}} = \frac{\frac{8}{3} \pi R^3}{16\sqrt{2} R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

Nous pouvons remarquer que la valeur de la compacité pour le réseau hexagonal compact est la même que celle qui a été trouvée pour le réseau cubique à faces centrées : l'espace est occupé au maximum à 74 % et il reste encore 26 % de vide.

c) Structures dérivées d'empilements non compacts

► Structure cubique centrée

Tous les alcalins, le baryum et de très nombreux éléments de transition (V, Cr, Fe_α et Fe_δ, Nb, Mo, Ta, Eu, W, Pt) cristallisent dans cette structure.

Dans la structure cubique centrée, l'empilement n'est plus compact. En effet, dans le premier plan, les sphères de rayon R s'agencent de manière à ce que les centres se placent aux sommets de carrés adjacents et elles ne sont plus jointives. Les sphères appartenant à la seconde couche se placent dans les creux situés aux centres des carrés et elles sont tangentes aux sphères de la première couche (fig. 9.10). Cette séquence d'empilement se répète : elle est donc du type...A'B'A'B'A'B'...

Dans la maille cubique centrée (fig. 9.10), les atomes identiques occupent les sommets et le centre de la maille.

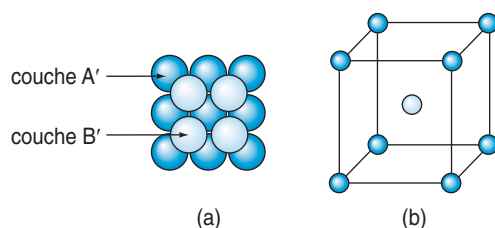


Figure 9.10 – Empilement de sphères dans une maille cubique centrée (a) et représentation de la maille (b).

Les sphères sont tangentes d'une couche à l'autre, c'est-à-dire suivant la grande diagonale du cube. Nous avons donc la relation suivante entre le rayon R de l'atome et le paramètre de maille a :

$$\sqrt{3}a = 4R \text{ d'où } a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \quad (9.14)$$

Le nombre de groupements formulaires par maille est égal à :

$$Z = \left(8 \times \frac{1}{8} \right) + (1) = 2$$

Le réseau cubique centré est construit grâce à une alternance de couches de type ... A'B'A'B'A'B'... dans lesquelles les atomes sont tangents d'une couche à l'autre. Un atome appartenant à une couche A' possède 4 proches voisins dans la couche B' supérieure et 4 proches voisins dans la couche B' inférieure. Tous ces voisins sont équidistants de l'atome considéré et ils sont au nombre de 8. La coordinence est donc égale à 8.

La compacité de cette maille se détermine comme précédemment et elle est égale à 0,68. Cette valeur de la compacité est inférieure à celle qui a été trouvée pour les mailles cubiques à faces centrées et hexagonale compacte : l'empilement n'est donc plus compact.

QUESTION 9.E

Dans le cas de la structure cubique centrée (empilement non compact de sphères de rayons R), démontrez que la compacité vaut 0,68.

► Structure cubique simple

Dans la structure cubique simple, les sphères s'agencent dans le premier plan de manière à ce que les centres se placent aux sommets de carrés adjacents de côté $\leq 2R$ et elles sont jointives. L'empilement n'est pas compact puisque chaque sphère possède 4 voisins au lieu de 6 dans le cas d'empilements compacts. La seconde couche est identique à la première (fig. 9.11). La séquence d'empilement est donc du type...A''A''A''...

Dans la maille cubique simple, les atomes identiques occupent les sommets des mailles (fig. 9.11).

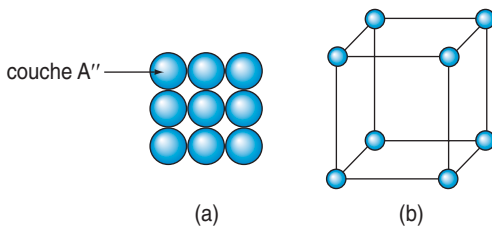


Figure 9.11 – Empilement de sphères dans la maille cubique simple (a) et représentation de la maille (b).

Les sphères sont tangentes le long de l'arête du cube. Nous avons donc, entre le rayon R de l'atome et le paramètre de maille a , la relation suivante :

$$a = 2R \quad (9.15)$$

Le nombre de groupements formulaires par maille est égal à :

$$Z = \left(8 \times \frac{1}{8} \right) = 1$$

Le réseau cubique simple est construit par une alternance de couches de type ...A''A''A''... Un atome appartenant à une couche A'' possède 4 proches voisins dans cette couche et 1 atome voisin dans la couche A'' supérieure et 1 dans la couche A'' inférieure. Tous ces atomes sont équidistants de l'atome considéré et ils sont au nombre de 6. La coordinence est donc égale à 6. La compacité de cette maille est égale à 0,51.

1.6 Structure des cristaux ioniques

Dans le cristal ionique, décrit comme un assemblage d'ions positifs et négatifs [9.1.4c], les ions sont alternés et imbriqués afin de réaliser la neutralité électrique aux niveaux macroscopique et microscopique.

En règle générale, les anions sont plus volumineux que les cations [4.5]. La majorité des structures des édifices ioniques peut être décrite en considérant que les anions forment un réseau cristallin (en général hexagonal compact, cubique à faces centrées ou cubique simple) dans lequel viennent s'insérer les cations. Dans ces réseaux, un certain pourcentage de l'espace est vide [9.1.5]. Les cations viennent ainsi occuper des positions particulières dans une partie de cet espace vide appelées **sites interstitiels**, à condition que leur taille soit compatible avec les dimensions des interstices.

a) Sites interstitiels

► Site cubique

Un **site cubique** se trouve au centre d'un cube (fig. 9.12). Parmi les réseaux décrits précédemment, le seul qui soit susceptible de présenter ce type de site est le réseau cubique simple. En effet, les atomes constituant le réseau laisse au centre du cube un espace inoccupé qui constitue le site cubique unique pour la maille ; ses coordonnées au sein de la maille sont :

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

► Site octaédrique

Un **site octaédrique** se trouve au centre d'un octaèdre, polyèdre à six sommets dont les 8 faces sont des triangles équilatéraux (fig. 9.13).

Les réseaux cubique à faces centrées et hexagonal compact possèdent tous les deux des sites octaédriques

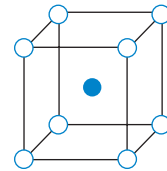


Figure 9.12 – Représentation d'un site cubique.

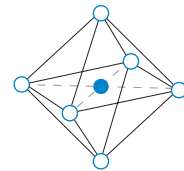
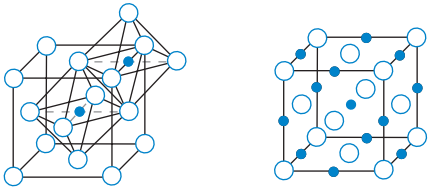
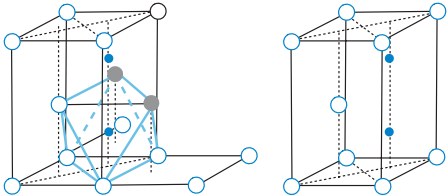


Figure 9.13 – Représentation d'un site octaédrique.

QUESTION 9.F

Dans le cas de la structure cubique à faces centrées, quelles sont les coordonnées des sites octaédriques ?

Maille du réseau cubique à faces centrées	Maille du réseau hexagonal compact
Il existe un site octaédrique au centre de la maille et au milieu de chacune des 12 arêtes (fig. 9.14). Le nombre total de sites octaédriques se calcule comme le nombre de nœuds par maille, il vaut donc : $O = (1 \times 1) + \left(12 \times \frac{1}{4}\right) = 4$ Il y a donc autant de sites octaédriques O que de nœuds par maille.	Il existe deux sites octaédriques à l'intérieur de la maille qui ont pour coordonnées $(1/3, 2/3, 1/4)$ et $(1/3, 2/3, 3/4)$, (fig. 9.15). Le nombre total de sites octaédriques est donc égal à : $O = (1 \times 2) = 2$ Il y a donc autant de sites octaédriques O que de nœuds par maille.
	
Figure 9.14 – Localisation des sites octaédriques dans la maille CFC.	Figure 9.15 – Localisation des sites octaédriques dans la maille HC.

► Site tétraédrique

Un **site tétraédrique** se trouve au centre d'un tétraèdre, polyèdre à 4 sommets dont les 4 faces sont des triangles équilatéraux (fig. 9.16). Le tétraèdre dérive d'un cube par occupation d'un sommet sur deux.

Les réseaux cubique à faces centrées et hexagonal compact possèdent tous les deux des sites tétraédriques.

Dans les cristaux ioniques, le réseau dépend à la fois du rapport numérique dans lequel se trouvent les ions (nombre d'anions par rapport au nombre de cations) et du rapport de leurs rayons. La valeur de ce rapport (r/R) ne détermine pas directement le type de réseau, mais elle renseigne sur la nature du site interstitiel préférentiellement occupé par l'atome (ou ion) de rayon r au sein d'un réseau d'atomes ou d'ions de rayon R . Les différentes valeurs caractéristiques du rapport (r/R) sont reportées dans le tableau 9.3.

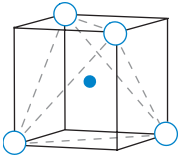
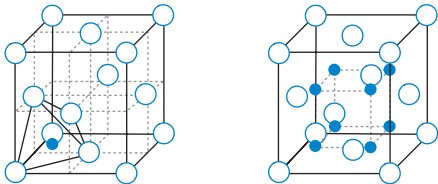
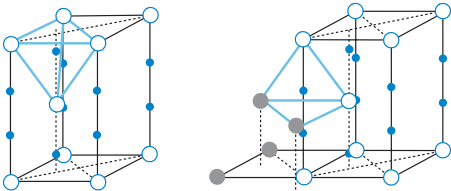


Figure 9.16 – Représentation d'un site tétraédrique.

Maille du réseau cubique à faces centrées	Maille du réseau hexagonal compact
Il existe 8 sites tétraédriques à l'intérieur de la maille (fig. 9.17). Le nombre total de sites tétraédriques se calcule comme précédemment : $T = (8 \times 1) = 8$ Il y a donc autant 2 fois plus de sites tétraédriques T que de nœuds par maille.	Il existe 2 sites tétraédriques situés à l'intérieur de la maille (fig. 9.18), de coordonnées $(2/3, 1/3, 1/8)$ et $(2/3, 1/3, 7/8)$ et 2 sites tétraédriques sur chacune des arêtes situés en $z = 3/8$ et $z = 5/8$. Le nombre total de sites tétraédriques est donc : $T = (2 \times 1) + \left(8 \times \frac{1}{4}\right) = 4$
Les coordonnées des sites tétraédriques sont : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$	Il y a donc deux fois plus de sites tétraédriques T que de nœuds par maille.
	
Figure 9.17 – Localisation des sites tétraédriques dans la maille CFC.	Figure 9.18 – Localisation des sites tétraédriques dans la maille HC.

Dans ce tableau, prenons par exemple, la valeur limite $r/R = 0,225$ qui correspond à la condition géométrique d'insertion en site tétraédrique d'un atome de rayon r au sein d'un réseau formé par des atomes de rayons R (sans déformation du réseau). Lorsque ce rapport est supérieur à 0,225 mais inférieur à 0,414, l'atome de rayon r s'insère toujours en site tétraédrique mais cette fois, le réseau d'atomes de rayon R est déformé. On trouvera dans le tableau 9.3 les intervalles de valeurs du rapport des rayons ioniques auxquels correspondent les trois types de sites interstitiels décrits précédemment.

Tableau 9.3 Occupation préférentielle des sites interstitiels en fonction de la valeur du rapport r/R .

Coordination	Site interstitiel	Valeur du rapport r/R				
		0	0,225	0,414	0,732	1
8	Cubique					Préférence
6	Octaédrique				Préférence	
4	Tétraédrique		Préférence			

QUESTION 9.G

Dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées d'atomes de rayons R , calculez le rayon maximum r_0 d'une sphère susceptible d'être introduite en site octaédrique sans que soit déformé le réseau. Réalisez le même calcul dans le cas d'un site tétraédrique.

b) Structure de type AB

Dans ce type de structure, la maille élémentaire contient autant d'atomes A que d'atomes B. Ceci implique que, pour assurer la neutralité électrique, les charges des ions des deux espèces soient égales en valeur absolue.

► Structure de type chlorure de césium (CsCl)

La structure de ce composé résulte d'un assemblage d'ions Cs^+ et Cl^- , dont le rapport des rayons

ioniques $\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,169 \text{ nm}}{0,181 \text{ nm}} = 0,934$. En accord avec le tableau 9.2, si $0,732 < \frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} < 1$, les ions Cs^+

occupent des sites cubiques. Comme nous l'avons vu précédemment, le seul réseau susceptible d'accueillir un atome en site cubique est le réseau cubique simple.

La maille CsCl peut donc être décrite de la manière suivante :

- Les ions Cl^- constituent un réseau cubique simple CS ;
- Les ions Cs^+ occupent tous les sites cubiques de ce réseau. Le rapport du nombre de sites occupés sur le nombre de sites disponibles dans une structure est appelé le coefficient d'occupation et il est noté α . Il est donc égal à 1 ici.

Pour calculer le nombre de groupements formulaires, ici CsCl, par maille, il faut commencer par calculer le nombre d'ions Cl^- et d'ions Cs^+ . Il y a : $\left(8 \times \frac{1}{8}\right)$, donc 1 ion Cl^- et 1 ion Cs^+ , au centre, par maille. La formule cristallographique s'écrit donc Cs_1Cl_1 et le nombre de groupements formulaires CsCl par maille vaut donc : $Z = 1$.

La figure 9.19 présente la structure CsCl avec l'origine sur les anions. Nous pouvons remarquer que le réseau constitué par les ions Cs^+ est lui aussi un réseau cubique simple dans lequel les ions Cl^- occupent tous les sites cubiques. Les deux réseaux cubiques simples sont décalés de la moitié d'une arête dans les trois directions de l'espace soit une translation de type $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$.

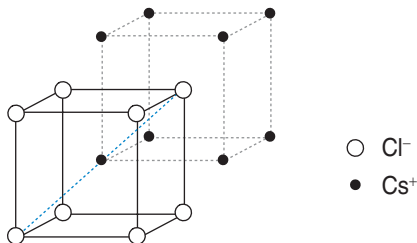


Figure 9.19 – Représentation de la maille élémentaire du chlorure de césium (CsCl).

Pour calculer le paramètre de la maille, il faut considérer, dans la figure 9.19, la tangence entre les ions le long de la grande diagonale du cube, en rouge. Ainsi :

$$\sqrt{3}a = 2r_{\text{Cl}^-} + 2r_{\text{Cs}^+} \quad (9.16)$$

Dans le cas des structures des cristaux métalliques, structures dans lesquelles il n'y a qu'un seul type d'atomes, nous avons défini la coordinence pour un atome donné par le nombre de voisins les plus proches dans l'espace considéré. Pour les structures des corps composés, il faut également envisager un autre type de coordinence, la coordinence d'un atome par rapport à un autre atome. En considérant ces deux aspects :

- les réseaux formés par les ions Cl^- et également par les ions Cs^+ sont des réseaux cubiques simples, la coordinence d'un atome par rapport à lui-même (Cl ou Cs) est donc égale à :

$$\text{Cl/Cl} = \text{Cs/Cs} = [6]$$

- les ions Cs^+ occupent les sites cubiques du réseau constitués par les ions Cl^- (et inversement), la coordinence d'un atome par rapport à l'autre est donc égale à :

$$\text{Cs/Cl} = \text{Cl/Cs} = [8]$$

La compacité se calcule comme nous l'avons vu précédemment, le volume du groupement formulaire (V_{GF}) est égal à la somme algébrique des volumes individuels des atomes qui le constituent. Ainsi la compacité peut s'écrire de façon suivante :

$$C = \frac{Z \times V_{\text{GF}}}{V_{\text{maille}}} \quad (9.17)$$

Dans le cas de la structure CsCl :

$$C = \frac{1 \times \left(\frac{4}{3} \pi r_{\text{Cl}^-}^3 + \frac{4}{3} \pi r_{\text{Cs}^+}^3 \right)}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi \times r_{\text{Cl}^-}^3 + r_{\text{Cs}^+}^3}{a^3} \quad (9.18)$$

► Structure de type chlorure de sodium (NaCl)

La structure de ce composé résulte d'un assemblage d'ions Na^+ et Cl^- , dont le rapport des rayons

ioniques $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,95 \text{ nm}}{0,181 \text{ nm}} = 0,536$. Ainsi, si $0,414 < \frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} < 0,732$, les ions Na^+ occupent des

sites octaédriques. Les réseaux susceptibles d'accueillir un atome en site octaédrique sont les réseaux cubique à faces centrées et hexagonal compact. La structure NaCl étant cubique, la maille NaCl peut donc être décrite de la manière suivante :

- les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées ;
- les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques de ce réseau. Le coefficient d'occupation α est donc égal à 1.

Le nombre d'ions Cl^- par maille est égal à : $\left(8 \times \frac{1}{8} \right) + \left(6 \times \frac{1}{2} \right) = 4$; le nombre d'ions Na^+ par maille est quant à lui égal à : $\left(12 \times \frac{1}{4} \right) + 1 = 4$. La formule cristallographique s'écrit donc

Na_4Cl_4 et le nombre de groupements formulaires NaCl par maille, Z , est donc égal à 4.

La figure 9.20 présente la structure NaCl avec l'origine sur les anions. Comme dans le cas de la structure CsCl , le réseau constitué par les ions Na^+ est lui aussi un réseau cubique à faces

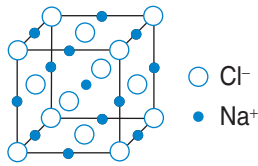


Figure 9.20 – Représentation de la maille élémentaire du chlorure de sodium (NaCl).

centrées dans lequel les ions Cl^- occupent tous les sites octaédriques. Les deux réseaux cubiques à faces centrées sont décalés par une translation de type $\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$.

Pour calculer le paramètre de la maille, il faut considérer la tangence entre les ions le long d'une arête du cube. Ainsi :

$$a = 2r_{\text{Cl}^-} + 2r_{\text{Na}^+} \quad (9.19)$$

Il faut encore considérer la coordinence sous ces deux aspects.

- Le réseau formé par les ions Cl^- et celui qui est formé par les ions Na^+ sont des réseaux cubiques à faces centrées, la coordinence d'un atome par rapport à lui-même (Cl ou Na) est donc égale à :

$$\text{Cl/Cl} = \text{Na/Na} = [12]$$

- Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau constitués par les ions Cl^- (et inversement), la coordinence d'un atome par rapport à l'autre est donc égale à :

$$\text{Na/Cl} = \text{Cl/Na} = [6]$$

La compacité se calcule comme précédemment :

$$C = \frac{Z \times V_{\text{GF}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times \left(\frac{4}{3} \pi r_{\text{Cl}^-}^3 + \frac{4}{3} \pi r_{\text{Na}^+}^3 \right)}{a^3} = \frac{\frac{16}{3} \pi \times (r_{\text{Cl}^-}^3 + r_{\text{Na}^+}^3)}{a^3} \quad (9.20)$$

c) Structure de type AB_2 et A_2B

Dans la structure de type AB_2 , la maille élémentaire contient deux fois moins d'atomes A (cations) que d'atomes B (anions). C'est le cas inverse qui se produit pour les structures de type A_2B .

► Structure de type fluorure de calcium ou fluorine (CaF_2)

La structure de ce composé résulte d'un assemblage d'ions Ca^{2+} et F^- , dont le rapport des

rayons ioniques $\frac{r_{\text{Ca}^{2+}}}{r_{\text{F}^-}} = \frac{0,99 \text{ nm}}{0,136 \text{ nm}} = 0,728$. Cette valeur est proche de 0,732, ainsi les ions Ca^{2+}

doivent-ils occuper les sites cubiques. Comme il y a deux fois moins de cations que d'anions et qu'il y a autant de sites cubiques que d'atomes constituant le réseau, les sites cubiques ne sont pas occupés en totalité mais à moitié. La maille CaF_2 peut être décrite de la manière suivante :

- les ions F^- constituent un réseau cubique simple ;
- les ions Ca^{2+} occupent un site cubique sur 2, alternativement dans les trois directions de l'espace ($\alpha = 0,5$).

La maille CaF_2 est donc constituée de l'association de 8 petits cubes simples de fluor et 4 de ces cubes sont occupés au centre par un ion Ca^{2+} . Les atomes de Ca^{2+} se trouvent donc dans la maille à des cotes $z = 1/4$ et $z = 3/4$.

Le nombre d'ions F^- par maille est égal à 8 ; le nombre d'ions Ca^{2+} par maille est égal à : $(4 \times 1) = 4$. La formule cristallographique s'écrit donc Ca_4F_8 et le nombre de groupements formulaires CaF_2 par maille est $Z = 4$.

La figure 9.21 présente la structure CaF_2 avec l'origine sur les anions.

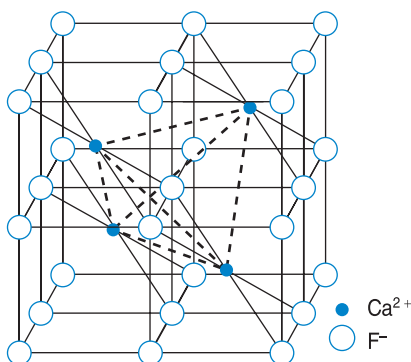


Figure 9.21 – Représentation de la maille élémentaire du fluorure de calcium (CaF_2).

Pour calculer le paramètre de la maille, il faut considérer la tangence entre les ions le long de la grande diagonale du cube. Ainsi :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2r_{F^-} + 2r_{Ca^{2+}} \quad (9.21)$$

Il faut encore considérer la coordination sous ces deux aspects :

- le réseau formé par les ions F^- est un réseau cubique simple, d'où : $F/F = [6]$;
- les ions Ca^{2+} occupent les sites cubiques du réseau constitués par les ions F^- : $Ca/F = [8]$.

En mettant maintenant l'origine sur les ions calcium, ces derniers décrivent un réseau cubique à faces centrées dont tous les sites tétraédriques sont occupés par les ions F^- . Ainsi :

- la coordination du calcium vis-à-vis de lui-même est celle d'un réseau CFC : $Ca/Ca = [12]$;
- la coordination du fluor par rapport au calcium est : $F/Ca = [4]$.

► Structure de type antifluorine (Na_2O)

En cristallographie, le préfixe anti signifie qu'il y a permutation des positions des anions et des cations par rapport à la position de référence. La structure de type antifluorine dérive donc de la structure fluorine et la maille Na_2O peut être donc décrite de la manière suivante :

- les ions O^{2-} constituent un réseau cubique à faces centrées ;
- les ions Na^+ occupent tous les sites tétraédriques.

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

d'ions Na^+ par maille est égal à : $(8 \times 1) = 8$. La formule cristallographique s'écrit donc Na_8O_4 et le nombre de groupements formulaires Na_2O par maille vaut donc $Z = 4$.

La figure 9.22 présente la structure Na_2O avec l'origine sur les anions.

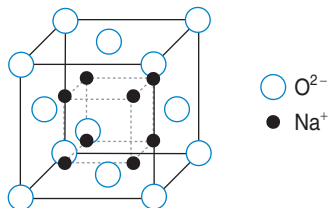


Figure 9.22 – Représentation de la maille élémentaire de l'oxyde de sodium (Na_2O).

Les coordinences des ions se déduisent de celles de la structure fluorine :

$$\text{O/O} = [12] ; \quad \text{Na/O} = [4] ; \quad \text{Na/Na} = [6] ; \quad \text{O/Na} = [8]$$

1.7 Structures des cristaux covalents

Ces cristaux sont constitués d'un arrangement régulier d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes [9.1.4b]. Ces liaisons sont fortes et orientées dans l'espace.

a) Structure de type diamant (C)

Cette structure est aussi celle du silicium (Si) et du germanium (Ge). Cette structure peut être décrite de la façon suivante :

- les atomes de carbone constituent un réseau cubique à faces centrées ;
- d'autres atomes de carbone occupent la moitié des sites tétraédriques ($\alpha = 0,5$).

Le nombre de groupements formulaires par maille est égal à :

$$Z = \left(8 \times \frac{1}{8} \right) + \left(6 \times \frac{1}{2} \right) + (4 \times 1) = 8$$

L'occupation des sites tétraédriques par le carbone, s'effectue de manière ordonnée dans les trois directions de l'espace. Le diamant est constitué d'atomes de carbone formant chacun avec quatre autres atomes, quatre liaisons orientées selon un schéma tétraédrique (fig. 9.23). Les liaisons covalentes C-C étant très fortes, la cohésion du cristal est très grande.

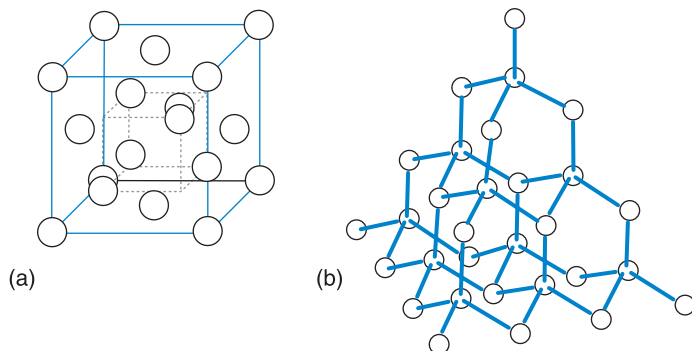


Figure 9.23 – (a) Représentation de la maille élémentaire du diamant ; (b) représentation d'un fragment d'un cristal de diamant en vue de montrer l'orientation tétraédrique des liaisons.

b) Structure de type sulfure de zinc (ZnS)

Il existe deux variétés allotropiques, c'est-à-dire deux structures cristallines différentes pour le composé ZnS. La première est la structure wurtzite qui est la variété hexagonale et la seconde la structure blende qui est la variété cubique.

► Structure de type wurtzite

La maille de type wurtzite peut être décrite de la manière suivante :

- les atomes S constituent un réseau hexagonal compact HC ;
- les atomes Zn occupent la moitié des sites tétraédriques de ce réseau.

Le nombre d'atomes de soufre par maille est égal à : $\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + (1 \times 1) = 2$;

le nombre d'atomes de zinc par maille est égal à : $\left(4 \times \frac{1}{4}\right) + 1 = 2$. La formule

cristallographique s'écrit donc Zn_2S_2 et le nombre de groupements formulaires ZnS par maille, Z, est égal à 2.

La figure 9.24 présente la structure ZnS avec l'origine sur les anions. Le réseau constitué par les atomes Zn est lui aussi un réseau hexagonal compact dans lequel les atomes S occupent également la moitié des sites tétraédriques. Les deux réseaux sont décalés par une translation de type $\left(0, 0, \frac{3}{8}\right)$.

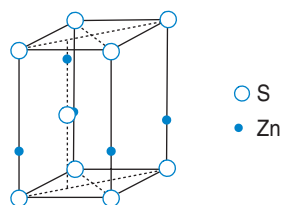


Figure 9.24 – Représentation de la maille élémentaire de la wurtzite.

Il faut encore considérer la coordinence sous ces deux aspects.

- Le réseau formé par l'atome S, comme celui formé par l'atome Zn est un réseau hexagonal compact, la coordinence d'un atome par rapport à lui-même (S ou Zn) est donc égale à :

$$\text{S/S} = \text{Zn/Zn} = [12]$$

- Les atomes de zinc occupent les sites tétraédriques du réseau constitué par les atomes de soufre (et inversement), la coordinence d'un atome par rapport à l'autre est donc égale à :

$$\text{Zn/S} = \text{S/Zn} = [4]$$

► Structure de type blende

La maille de type blende peut être décrite de la manière suivante :

- les atomes S constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC) ;
- les atomes Zn occupent la moitié des sites tétraédriques de ce réseau.

Le nombre d'atomes de soufre par maille est égal à : $\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$; le nombre d'atomes de zinc par maille est égal à : $(4 \times 1) = 4$. La formule cristallographique s'écrit donc Zn_4S_4 et le nombre de groupements formulaires ZnS par maille est égal à 4.

La figure 9.25 présente la structure ZnS avec l'origine sur les anions. Le réseau constitué par les atomes Zn est lui aussi un réseau cubique à faces centrées dans lequel les atomes S occupent également la moitié des sites tétraédriques. Les deux réseaux sont décalés par une translation de type $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$.

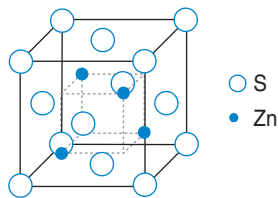


Figure 9.25 – Représentation de la maille élémentaire de la blende.

Il faut encore considérer la coordinence sous ces deux aspects.

- Le réseau formé par l'atome S , comme celui formé par l'atome Zn est un réseau cubique à faces centrées, la coordinence d'un atome par rapport à lui-même (S ou Zn) est donc égale à :

$$\text{S/S} = \text{Zn/Zn} = [12]$$

- Les atomes de zinc occupent les sites tétraédriques du réseau constitué par les atomes de soufre (et inversement), la coordinence d'un atome par rapport à l'autre est donc égale à :

$$\text{Zn/S} = \text{S/Zn} = [4]$$

2 Cristaux réels

Un cristal réel se différencie du cristal parfait (qui est un modèle) principalement par des manquements à l'ordre parfait qui sont appelés **défauts cristallins**. En effet, les cristaux réels présentent généralement, en quantité plus ou moins grande, des irrégularités dans leur réseau, qui peuvent être ponctuelles ou dimensionnelles. Nous traiterons uniquement le cas des défauts ponctuels, uni et bidimensionnels (linéaires et plans). Il existe également des défauts tridimensionnels.

2.1 Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels dans les cristaux peuvent résulter :

- de l'absence d'un atome ou d'un ion laissant une position du réseau inoccupée, dans ce cas le défaut ponctuel est appelé **lacune** (fig. 9.26a) ;
- de la présence d'un atome ou d'un ion excédentaire, occupant une position supplémentaire dans le réseau. Cet atome ou ion est appelé **interstitiel** (fig. 9.26b). Il peut appartenir au cristal ou lui être étranger (impureté).

Ces deux types de défauts peuvent coexister dans le même cristal.

2.2 Défauts dimensionnels

Il s'agit, par exemple, des **dislocations** (défauts linéaires). Elles consistent en l'interruption d'un plan d'atomes, provoquant une déformation de ceux qui se trouvent à proximité (fig. 9.26c). Un autre exemple de défaut dimensionnel est une **macle** qui est un défaut plan.

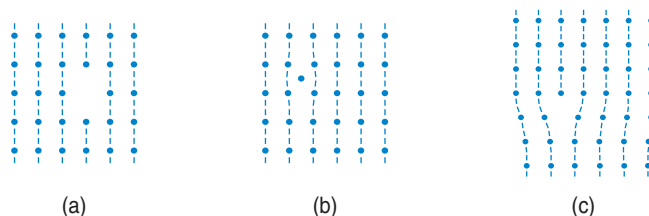


Figure 9.26 – Représentation de défauts ponctuels :
(a) lacune, (b) interstitiel et linéaires, (c) dislocation.

3 Détermination expérimentale des structures cristallines

Les techniques expérimentales qui permettent de déterminer les structures cristallines sont la diffraction des rayons X, des électrons ou des neutrons. Nous allons nous intéresser dans cette partie exclusivement à la diffraction des rayons X.

3.1 Relation de Bragg

Rappelons que la diffraction des rayons X par les cristaux a été découverte par Max Von Laue en 1912 [9.1.1]. Ses travaux furent récompensés par le Prix Nobel de Physique en 1914.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques caractérisées par une longueur d'onde voisine de 0,1 nm. Rappelons quelques notions importantes sur les ondes en considérant deux ondes cohérentes de même longueur d'onde et de même amplitude. Si ces deux ondes sont en phase, l'onde résultante aura la même longueur d'onde et une amplitude qui sera la somme de l'amplitude des deux ondes, c'est-à-dire le double. Par contre si ces deux ondes sont en opposition de phase, l'onde résultante aura la même longueur d'onde et une amplitude qui sera la différence de l'amplitude des deux ondes, c'est-à-dire nulle.

Lorsqu'un atome est soumis à des rayons X, il diffuse de façon cohérente une partie de ce rayonnement dans toutes les directions de l'espace. Si nous considérons un plan d'atomes identiques A, l'amplitude des ondes diffusées par chaque atome peut s'additionner ou se retrancher. Il existe en fait des directions privilégiées de l'espace liées à l'angle d'incidence du faisceau pour lesquelles l'amplitude de l'onde résultante est maximale. Un cristal étant une structure périodique tridimensionnelle dans laquelle la distance entre les atomes disposés sur les nœuds du réseau est voisine de la longueur d'onde du faisceau incident, le phénomène physique qui a lieu est appelé **diffraction**.

Considérons maintenant une maille et plus particulièrement un plan atomique de cette maille. Le cristal étant formé de la répétition dans les trois dimensions de l'espace de cette maille, il existe une infinité de plans parallèles de même nature (de la même famille) qui va interagir avec le faisceau de rayons X. Comme précédemment, il existe une condition particulière pour laquelle les ondes diffractées sont en phase. C'est ce que William Laurence Bragg formula par une loi, peu de temps après la découverte de Max Von Laue, maintenant appelée loi de Bragg ou **relation de Bragg** :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (9.22)$$

où : λ est la longueur d'onde du faisceau incident de rayons X.
 θ est l'angle d'incidence entre le rayon et le plan considéré (représentatif d'une famille de plans).

Remarque Cet angle θ est le complément de l'angle d'incidence de la loi de Descartes.
 d est la distance entre deux plans parallèles consécutifs appartenant à une même famille.
 n est l'ordre de diffraction.

Cette loi est illustrée par la figure 9.27, dans laquelle un faisceau parallèle de rayons X (notés Rayon 1 et 2) tombe, sous l'angle d'incidence θ sur deux plans parallèles d'atomes (Plan 1 et 2) distants d'une longueur d .

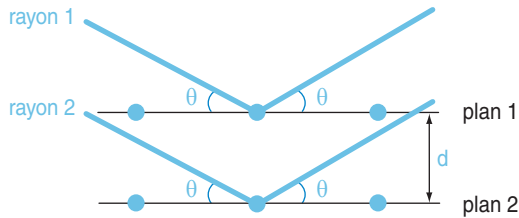


Figure 9.27 – Diffraction des rayons X par des plans atomiques parallèles.

Les plans parallèles, distants de d , appartenant à une même famille de plans, sont appelés **plans réticulaires** et la distance d correspondante est appelée **distance interréticulaire**.

Chaque famille de plans est caractérisée par trois indices h, k, l appelés **indices de Miller**. Ces trois indices sont des nombres entiers, notés entre parenthèses (hkl). Les indices de Miller $h k l$ caractérisent l'orientation d'une famille de plans dont le plus proche de l'origine de la maille élémentaire coupe les axes $\vec{a}, \vec{b}$ et $\vec{c}$ en trois points A, B, C tels que :

- A ait pour coordonnées $(1/h, 0, 0)$;
- B ait pour coordonnées $(0, 1/k, 0)$;
- C ait pour coordonnées $(0, 0, 1/l)$.

Considérons par exemple une maille élémentaire cubique et le plan (222). Ce plan va couper les axes $\vec{a}, \vec{b}$ et $\vec{c}$ en A de coordonnées $(1/2, 0, 0)$ en B de coordonnées $(0, 1/2, 0)$ et en C de coordonnées $(0, 0, 1/2)$ (fig. 9.28).

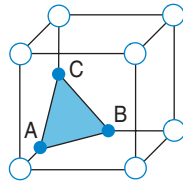


Figure 9.28 – Représentation du plan réticulaire (222) dans une maille élémentaire cubique.

Un indice de Miller égal à 0 signifie que le plan est parallèle à l'axe correspondant.

Le point sur ... L'ordre de diffraction

Nous avons vu que les ondes diffractées sont en phase si elles vérifient la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (9.22)$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire de la famille de plans (hkl) .

Considérons l'ordre de diffraction, n , égal à 1. Pour un angle θ_1 , les ondes diffractées seront en phase et elles vérifieront la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_1 = \lambda \quad (9.23)$$

Pour un ordre de diffraction égal à 2, ces ondes seront également en phase pour un angle θ_2 tel que :

$$2d_{hkl} \sin \theta_2 = 2\lambda \quad (9.24)$$

ceci est équivalent à :

$$2 \frac{d_{hkl}}{2} \sin \theta_2 = 2d_{h'k'l'} \sin \theta_2 = \lambda \quad (9.25)$$

La relation (9.25) correspond donc à la diffraction d'ordre 1 de la famille de plans dont la distance interréticulaire est $d_{h'k'l'}$ égale à $\frac{d_{hkl}}{2}$. Cette distance $d_{h'k'l'}$ correspond à la famille de plans dont les indices de Miller sont égaux à $(2h, 2k, 2l)$ et la relation (9.24) peut s'écrire de la façon suivante :

$$2d_{2h2k2l} \sin \theta_2 = \lambda \quad (9.26)$$

Généralisons ce résultat : en cristallographie classique, l'ordre de diffraction n n'est plus utilisé et la relation de Bragg est énoncée sous la forme :

$$\frac{2d_{hkl}}{n} \sin \theta = \lambda = 2d_{h'k'l'} \sin \theta \quad (9.27)$$

avec $h' = nh$, $k' = nk$, $l' = nl$.

Ainsi, par exemple, nous parlerons de la diffraction sur le plan $(4\ 2\ 0)$ au lieu de parler de la diffraction d'ordre 2 sur le plan $(2\ 1\ 0)$.

3.2 Méthodes expérimentales

L'étude d'un cristal par diffraction des rayons X permet d'établir sa carte d'identité. De nombreuses méthodes expérimentales ont été développées, elles sont toutes basées sur l'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle θ . Pour les plus anciennes (méthode de Laue, méthode de Weissenberg et Burger, méthode de Debye et Scherrer), l'enregistrement

se faisait par une méthode photographique. Les appareils modernes enregistrent l'intensité diffractée par une méthode de comptage (compteur de photons X) soit sur un cristal ou sur poudre polycristalline (c'est-à-dire constituée d'un grand nombre de petits cristaux).

Dans ce dernier cas, les raies de diffraction apparaissent sous formes de pics avec une certaine intensité pour certaines valeurs de l'angle θ , l'ensemble est appelé **diffractogramme**. La position des pics de diffraction permet d'accéder à la symétrie de la maille cristalline (valeurs des paramètres de maille a , b et c et des angles α , β , γ). L'intensité diffractée est liée à la position, à la nature, au nombre des atomes présents dans les plans diffractants. En utilisant une méthode dite *ab-initio*, l'analyse des intensités diffractées permet de calculer les positions atomiques. En utilisant une autre méthode (plus simple), il est possible à partir des intensités diffractées de trouver les positions atomiques en élaborant un modèle de la maille cristalline. Le diffractogramme théorique est ensuite calculé et comparé au diffractogramme expérimental. Le modèle de la maille cristalline est ainsi modifié jusqu'à ce que les deux diffractogrammes soient les plus similaires possibles.

4 Relations entre la structure des cristaux et leurs propriétés physiques : exemple du diamant et du graphite

Le carbone à l'état naturel existe sous deux formes cristallines très différentes : le **diamant** et le **graphite**. Le diamant a une structure cubique [9.1.4c ; 9.1.7a]. C'est un matériau très dur ; c'est le corps le plus dur connu dont la dureté a la valeur la plus élevée (10 dans l'échelle de Mohs) ; sa température de fusion est supérieure à 3500°C. De plus, il n'est pas conducteur de l'électricité car tous ses électrons sont localisés et fortement liés. Le graphite constitue la variété hexagonale du carbone. Ses atomes forment des réseaux plans parallèles dans lesquels ils sont placés aux sommets d'hexagones réguliers adjacents. Chaque atome est fortement lié par covalence à trois autres dans un même plan (hybridation sp^2) et dans chaque plan les électrons π sont délocalisés. Entre les plans, la cohésion n'est assurée que par des liaisons de faible énergie (fig. 9.29).

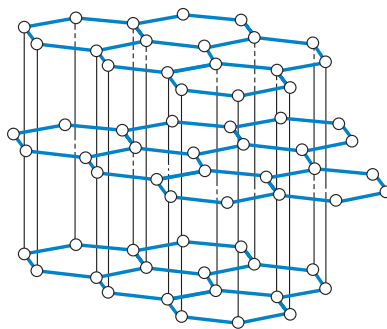


Figure 9.29 – Représentation de la structure cristalline du graphite.

Il en résulte que, contrairement au diamant, le graphite est tendre car les plans d'atomes de carbone peuvent facilement glisser les uns par rapport aux autres et sa dureté est très faible (< 1 dans l'échelle de Mohs). Le graphite est utilisé pour faire les mines de crayon et comme

lubrifiant lorsqu'il est sous forme de poudre additionnée à certaines huiles de graissage. D'autre part, le graphite est conducteur de l'électricité du fait de la présence d'électrons délocalisés et très mobiles. Il est intéressant de noter que sa conductivité électrique est 10^4 fois plus grande dans une direction parallèle aux plans d'atomes que dans une direction perpendiculaire. Le graphite est donc un conducteur électrique anisotrope.

Le point sur ... Les autres formes d'organisation du carbone

En 1985, une nouvelle forme d'organisation du carbone fut découverte par Robert. F. Curl, Sir Harold W. Kroto et Richard E. Smalley (Prix Nobel de Chimie en 1996) : la molécule C_{60} . Celle-ci est constituée de 60 atomes de carbone qui sont placés aux sommets d'un polyèdre régulier dont les facettes sont des hexagones et des pentagones. Ce polyèdre a en fait la forme d'un ballon de football. Les molécules constituées uniquement d'atomes de carbones qui forment des cages fermées comme la molécule C_{60} , font partie de la famille des **fullerènes**. En 1991, Sumio Iijima fit une autre découverte très importante en observant au microscope électronique des résidus de synthèse des fullerènes : les **nanotubes de carbone**. Ce sont des objets tubulaires constitués de carbone cristallisé dont la longueur peut atteindre plusieurs microns, leur diamètre étant compris entre 1 et 10 nm. Les nanotubes de carbone font actuellement l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés mécaniques, électriques et chimiques intéressantes et surprenantes. Les nanotubes sont, par exemple, extrêmement résistants, plus de deux cent fois plus que l'acier. Ils peuvent aussi être courbés très facilement sans rompre et ils peuvent être tressés ou tissés pour former des matériaux aux propriétés mécaniques inégales.

Mots clés

- Cohésion du cristal
- Compacité
- Cristaux covalents
- Cristaux ioniques
- Cristaux métalliques
- Cristaux moléculaires
- Défauts cristallins
- Diffraction des rayons X
- Empilements compacts et non-compacts
- Maille élémentaire
- Motif
- Nœud
- Réseau
- Site interstitiel
- Symétrie cristalline
- Systèmes et réseaux de Bravais

Savoirs et savoir-faire

- 1 Établir les relations entre les paramètres de maille et les rayons ioniques ou atomiques au sein des différentes structures types.
- 2 Déterminer le nombre de groupements formulaires par maille, la compacité et la coordinence des atomes ou des ions au sein des différentes structures types.
- 3 Décrire les principaux types de défauts cristallins.
- 4 Décrire le principe de la diffraction des rayons X par un cristal et celui de la détermination des structures cristallines.
- 5 Appréhender la notion de relations entre structure et propriétés physiques dans un cristal.



Testez-vous

Réponses p. 248

9.1 Le polyèdre qui constitue un cristal parfait est une figure finie qui ne possède qu'un nombre fini d'éléments de symétrie. Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. L'axe de rotation A_2 est associé à une rotation d'un angle de 180° .
- ☐ b. L'axe inverse A_5 est un élément de symétrie d'orientation.
- ☐ c. Les axes hélicoïdaux combinent une rotation de $2\pi/n$ suivie d'une translation de vecteur $\vec{t}$ parallèle à l'axe de rotation.
- ☐ d. Les plans de glissement sont des éléments de symétrie de position.

9.2 Le cuivre cristallise dans la structure cubique à faces centrées. Le rayon des atomes de cuivre est noté R_{Cu} . Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. La maille contient 4 atomes de cuivre.
- ☐ b. La multiplicité de la maille est égale à 4.
- ☐ c. La coordinnence d'un atome de Cu est égale à 6.
- ☐ d. Le paramètre de maille de la structure, a , est égal à $a = \frac{4}{\sqrt{3}} R_{Cu}$.

9.3 Le cobalt cristallise dans la structure hexagonale compacte avec des paramètres de maille notés a et c . Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. La maille contient 4 atomes de cobalt.
- ☐ b. La compacité de la structure est égale à 0,68.

☐ c. La coordinnence d'un atome de Co est égale à 12.

☐ d. Le rapport c/a est une constante qui vaut $\sqrt{8} / \sqrt{3}$.

9.4 Considérons une maille du réseau cubique à faces centrées. Quelles affirmations sont correctes parmi les suivantes :

- ☐ a. La maille possède 4 sites octaédriques situés au milieu de chacune des arêtes.
- ☐ b. La maille possède 4 sites tétraédriques à l'intérieur de la maille.
- ☐ c. La maille ne possède pas de site cubique.
- ☐ d. La compacité de la structure est égale à 0,74.

9.5 Considérons une maille du réseau hexagonal compact. La maille possède :

- ☐ a. 4 sites octaédriques
- ☐ b. 2 sites octaédriques à l'intérieur de la maille
- ☐ c. 2 sites tétraédriques à l'intérieur de la maille
- ☐ d. 1 site tétraédrique sur chaque arête

9.6 Considérons la structure du chlorure de césium (CsCl). Parmi les propositions suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. La maille cristalline est cubique centrée.
- ☐ b. Le nombre de groupements formulaires CsCl est égal à 1.
- ☐ c. Le paramètre de maille, a , est égal à $a = \frac{2}{\sqrt{3}} (R_{Cs^+} + R_{Cl^-})$.
- ☐ d. La coordinnence d'un ion Cs^+ ou Cl^- par rapport à lui-même est égal à 8.

9.7 Considérons la structure du chlorure de sodium (NaCl). Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont exactes :

- ☐ a. les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques du réseau cubique à faces centrées formé par les ions Cl^-
- ☐ b. le nombre de groupements formulaires Na_2Cl_2 est égal à 2
- ☐ c. le paramètre de maille, a , est égal
$$a = \frac{2}{\sqrt{2}} (R_{\text{Cu}^-} + R_{\text{Na}^+})$$
- ☐ d. la coordinence des ions Na^+ par rapport à Cl^- est égale à 6

9.8 Considérons la structure de type wurtzite de ZnS. Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont exactes :

- ☐ a. les atomes de zinc occupent tous les sites tétraédriques du réseau hexagonal compact formé par les atomes de soufre
- ☐ b. les atomes de soufre occupent la moitié des sites tétraédriques du réseau hexagonal compact formé par les atomes de zinc
- ☐ c. le nombre de groupements formulaires ZnS par maille est égal à 2
- ☐ d. la coordinence du soufre par rapport au zinc est égale à celle du zinc par rapport au soufre

9.9 Considérons un cristal réel. Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont exactes :

- ☐ a. tous les cristaux comportent des défauts
- ☐ b. une lacune est un atome ou ion excédentaire dans le réseau
- ☐ c. les dislocations sont des défauts linéaires
- ☐ d. les macles sont des défauts tridimensionnels

9.10 Considérons la diffraction des rayons X sur un cristal. Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont exactes :

- ☐ a. la longueur d'onde du faisceau incident des rayons X est fixée
- ☐ b. les plans parallèles appartenant à une même famille seront observés si la loi de Bragg est satisfaite
- ☐ c. chaque famille de plan est caractérisée par trois indices h, k et l
- ☐ d. les indices de Miller sont des nombres entiers naturels

Entraînez-vous



Réponses p. 611

9.a La masse volumique du chlorure de césium est égale à $3,97 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Sachant que CsCl cristallise dans le réseau cubique, calculez le paramètre de la maille CsCl. Ce calcul doit vous permettre de calculer la distance Cs-Cl.

9.b La détermination par diffraction des rayons X des paramètres de maille des cristaux, est très précise et donne un moyen de calculer la valeur de la constante d'Avogadro. Calculez la valeur de

cette constante, sachant que le chrome a une masse volumique égale à $7,19 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, qu'il cristallise dans le réseau cubique centré et que son paramètre de maille a est égal à 0,2884 nm.

- 9.c** Le cuivre cristallise dans le réseau cubique à faces centrées. Son rayon atomique est de 0,128 nm. Calculez la valeur du paramètre de maille a , la plus courte distance entre deux atomes de cuivre ainsi que la masse volumique du cuivre.

Réponses aux QCM

Énoncés p. 246

- 9.1** a, c et d- *Se référer à la section 9.1 Structure du cristal parfait.*
- 9.2** a et b- $a = 2\sqrt{2}R_{\text{Cu}}$ *Se référer à la section 9.1 Structure du cristal parfait.*
- 9.3** c et d- *Se référer à la section 9.1 Structure du cristal parfait.*
- 9.4** c et d- *Se référer à la section 9.1 Structure du cristal parfait.*
- 9.5** b et c- *Se référer à la section 9.1 Structure du cristal parfait.*
- 9.6** b et c- *Se référer à la section 9.1 Structure du cristal parfait.*
- 9.7** a, b et d- $a = \frac{2}{\sqrt{2}}(R_{\text{Cl}^-} + R_{\text{Na}^+})$ *Se référer à la section 9.1 Structure du cristal parfait.*
- 9.8** b, c et d- *Se référer à la section 9.1 Structure du cristal parfait.*
- 9.9** a et c- *Se référer à la section 9.2 Cristaux réels.*
- 9.10** a, b, c et d- *Se référer à la section 9.3 Détermination expérimentale des structures cristallines.*

Matière et énergie : introduction à la thermodynamique

Introduction

Les problèmes qui intéressent les chimistes concernent la transformation de la matière qui est liée à la consommation ou à la production d'énergie. Pour comprendre les relations qui existent entre matière et énergie, il est naturel de se tourner vers la thermodynamique qui est devenue la science des transformations de l'énergie et de la matière.

La thermodynamique tente de prévoir la transformation de la matière dans des conditions données : peut-elle évoluer spontanément ? Jusqu'où la transformation peut-elle se faire ?

Pour pouvoir répondre à ces questions la thermodynamique s'appuie avant tout sur la description rigoureuse de la réalité observable, c'est-à-dire de l'état de la matière en fonction d'un certain nombre de paramètres physiques caractéristiques. Elle étudie les transformations de la matière (physiques, chimiques ou biochimiques) du point de vue des variations et des échanges de matière et d'énergie qui les accompagnent.

L'esprit de la thermodynamique est particulier. C'est pourquoi, avant d'entrer directement dans le vif du sujet, nous présenterons son langage et ses modes de raisonnement en donnant les définitions et les notions propres à la thermodynamique.

Préalables

- Formules moléculaires : modèle de Dalton [1.1.2].
- Systèmes des masses atomiques relatives [1.3.2].
- Notion de proportionnalité entre deux séries de nombres.
- États de la matière.
- Notion de quantité de matière.
- Gaz parfait.

La thermodynamique repose tout d'abord sur la conservation de la matière et de l'énergie [11]. Grâce à ces principes universels, la thermodynamique peut établir des bilans de matière et d'énergie en utilisant la notion d'échange entre un système et son environnement. Les notions fondamentales de système et d'environnement doivent alors être définies.

Antoine Lavoisier (Chimiste français né en 1743, guillotiné en 1794) a été le premier à montrer avec rigueur qu'au cours d'une réaction chimique, la matière se conserve : « rien ne se perd, rien ne se crée ».

1 Notions de système et d'environnement

En thermodynamique, l'objet étudié est appelé **système** par opposition à son environnement, encore appelé **milieu extérieur**, avec lequel le système peut échanger de la matière ou de l'énergie pendant sa transformation. Le système étudié et le milieu extérieur est souvent appelé « **univers** ».

Si par exemple on étudie la fusion d'un solide, le système est constitué par l'échantillon de matière soumis à l'observation, solide d'abord, puis formé d'un mélange solide/liquide et enfin totalement liquide. Habituellement, on suppose que le réacteur contenant l'échantillon fait partie du système. Le reste (four, thermostat, atmosphère...) constitue l'environnement.

Un système peut être ouvert, fermé ou isolé, et chacun de ces termes a un sens précis.

2 Échange de matière et d'énergie entre un système et son environnement

Un système peut échanger avec son environnement de la matière ainsi que de l'énergie sous forme de chaleur, de travail mécanique, électrique (électrochimie), de rayonnement (photochimie). Seuls les échanges de matière, de chaleur et de travail (mécanique ou électrique) seront pris en considération par la suite.

2.1 Système ouvert

Un système **ouvert** peut échanger de la matière et de l'énergie avec son environnement.

⋮ **Exemples** Un feu de bois, un réacteur ouvert à l'air libre et non isolé thermiquement.

2.2 Système fermé

Un système **fermé** n'échange pas de matière avec son environnement mais peut échanger de l'énergie.

⋮ **Exemples** Le circuit de fluide d'un réfrigérateur, l'ensemble cylindre/piston qui sera décrit plus tard, qui peut être chauffé ou refroidi, et qui peut produire ou recevoir du travail par déplacement du piston.

2.3 Système isolé

Un système **isolé** ne peut échanger ni énergie ni matière avec son environnement.

⋮ **Exemple** Un réacteur clos, de volume invariable et isolé thermiquement. Il est en pratique impossible de réaliser un système parfaitement isolé en empêchant totalement les échanges d'énergie. On considère que l'univers, pris dans son ensemble, en constitue un, puisqu'il ne peut échanger de l'énergie avec rien.

Remarque La délimitation entre le système et son environnement est arbitraire, et le choix qui est fait peut modifier totalement les données d'un problème (et rendre plus ou moins facile son étude). Ainsi, lorsqu'on réalise une réaction dans une bombe calorimétrique immergée dans l'eau d'un calorimètre [11.2.1.c], la bombe constitue un système fermé mais non isolé, puisqu'elle fournit de la chaleur à son environnement, constitué par l'eau du calorimètre. Mais l'ensemble « bombe + calorimètre » constitue un système isolé ; la chaleur qui y est produite n'est pas échangée avec son environnement dans la mesure où le calorimètre est bien isolé thermiquement.

3 États d'équilibre d'un système

Il faut considérer différents types d'équilibres du système.

- Un système est en **équilibre thermique** lorsque sa température T ne varie plus au cours du temps. La valeur de T caractérise l'état thermique dans toute l'étendue du système : elle est aussi égale à celle de son environnement.
- Un système est en **équilibre pneumatique (ou mécanique)** lorsque sa pression p ne varie plus au cours du temps. La valeur de p caractérise l'état mécanique dans toute l'étendue du système : elle est aussi égale à celle de son environnement.

3.1 Grandeurs extensives et intensives

Une **grandeur intensive** est une grandeur indépendante de la quantité de matière du système. Ce sont, par exemple, la masse volumique, la concentration, la pression, la température. La masse volumique du benzène est la même, qu'il s'agisse de 0,1 mole ou de 10 moles de benzène ; la concentration en sel de l'eau de mer est la même dans une goutte et dans un mètre-cube (mais, bien entendu, la quantité de sel – variable extensive – contenue dans une goutte et dans un mètre-cube n'est pas la même !). Les variables intensives ne sont pas additives lors de la réunion de deux systèmes : si on mélange de l'eau à 20 °C et de l'eau à 50 °C, on n'obtient pas de l'eau à 70 °C !

Les **grandeurs extensives** sont proportionnelles à la quantité de matière présente dans le système. Elles sont additives lors de la réunion de deux systèmes ; ainsi la masse d'un système obtenu à partir de deux systèmes est-elle égale à la somme des masses des deux systèmes initiaux. Elles sont également multiplicatives : si on double la quantité de matière présente dans un système, sa masse double également.

3.2 Grandeurs d'état

L'état thermodynamique d'un système à un instant donné peut être caractérisé par les grandeurs d'état (température, pression, volume, masse, etc.).

Certaines de ces variables peuvent être liées entre elles par une relation appelée **équation d'état**. L'exemple le plus connu est celui du gaz parfait pour lequel les variables p , V , n et T sont liées entre elles par la relation $pV = nRT$ [8.3.1a]. Il suffit donc, pour définir l'état d'une certaine quantité n de gaz parfait, de connaître la valeur de deux des trois variables p , V et T , puisque celle de la troisième en résulte. On peut dire également que, pour cette quantité n de gaz parfait, on ne peut choisir librement que la valeur de deux des variables, celle de la troisième

étant alors imposée. Nous verrons par la suite [14.3.2] que le nombre de variables nécessaires pour définir l'état d'un système est appelé **variance**.

3.3 Notion d'énergie interne

L'énergie totale, E_T , d'un système est une grandeur d'état extensive et conservative et qui prend en compte l'énergie cinétique, E_C , et l'énergie potentielle, E_P , du système au niveau macroscopique et microscopique.

$$E_T = E_{macro} + E_{micro}$$

Au niveau macroscopique, l'énergie cinétique, E_C , est liée au mouvement du système ($1/2 mv^2$) et l'énergie potentielle, E_P , dépend de la position du système par rapport à un référentiel (mgz).

$$E_{macro} = E_C + E_P = 1/2 mv^2 + mgz$$

À l'échelle microscopique, l'énergie peut être définie comme la somme de toutes les énergies cinétiques, E_C^{micro} associées aux mouvements des particules et de toutes les énergies potentielles, E_P^{micro} associées à leurs interactions, au niveau des molécules, des atomes, des électrons et des noyaux. Cette énergie difficilement quantifiable est appelée énergie interne. Cette énergie interne est notée U .

$$E_{micro} = U = E_C^{micro} + E_P^{micro}$$

L'énergie totale d'un système est alors :

$$E_T = E_C + E_P + U$$

Par contre, lorsque la matière se transforme physiquement ou chimiquement, son énergie interne varie et peut se transformer en chaleur et/ou en travail dont la mesure apporte une information précieuse sur la nature chimique du système.

L'énergie interne d'une substance est d'autant plus importante que la quantité de substance concernée est grande. C'est donc une grandeur extensive [10.3.1]. On peut alors définir une grandeur intensive, l'**énergie interne molaire d'une substance B**, notée $U_m(B)$, pour caractériser l'état de cette substance (nature chimique et état physique qui dépend de sa température) ; elle est définie de telle sorte que : $U_m(B) = U(B)/n(B)$.

Dans le cas d'un système fermé, l'énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle est constante puisque le système est immobile et qu'il n'est soumis à aucun champ de forces. On peut donc en déduire que la variation d'énergie totale d'un système fermé est égale à la variation d'énergie interne :

$$E_T \approx U$$

3.4 Fonctions d'état

Souvent il est possible de réaliser une même transformation de plusieurs façons (en suivant différents chemins). Par exemple, on peut élever la température d'un morceau de métal en le mettant en contact avec une source de chaleur ou par frottement (échauffement des freins).

Si les différents modes de transformation conduisent à des états initial et final identiques, les variations des variables d'état au cours de cette transformation sont, par définition, les mêmes dans tous les cas. De même, la longitude, la latitude et l'altitude sont les variables d'état qui définissent le point de départ (état initial) et le point d'arrivée (état final) du trajet d'une voiture. Leurs variations sont entièrement définies par les coordonnées de ces deux points, quel que soit l'itinéraire suivi.

La variation d'énergie interne d'un système, en équilibre avec son environnement, est analogue à la variation d'énergie potentielle de la voiture qui se déplace d'un point à un autre. Si le système se transforme en passant d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final, son énergie interne varie d'une quantité (notée ΔU) dont la valeur ne dépend que de l'état initial, (caractérisé par l'énergie U_I) et de l'état final (caractérisé par l'énergie U_F). On écrira :

$$\Delta U = U_F - U_I.$$

On dit que l'énergie interne est une **fonction d'état**.

En thermodynamique, la fonction d'état X ne dépend que des variables d'état du système. La variation notée ΔX , due à la transformation de ce dernier, ne dépend que de l'état initial et de l'état final et est indépendante du chemin suivi.

La variation d'une fonction d'état qui dépend de plusieurs variables d'état est la somme de ses variations dues à la variation de chaque variable prise séparément. C'est ainsi que pour l'énergie interne U qui dépend essentiellement de la température et du volume du système, ainsi que de la quantité de matière n contenue dans ce système, nous pouvons écrire :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V,S} dn$$

On dit que $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n}$ est la dérivée partielle de U par rapport à S , lorsque les autres variables V

et n sont maintenues constantes ; nous verrons que cette dérivée partielle est la capacité calorifique du système à V constant, c'est-à-dire la chaleur que le système doit recevoir à volume constant pour que sa température augmente de 1 K. On pourrait aussi dire que la variation de l'énergie interne due uniquement à la variation de sa température ne peut être mesurée que lorsque les autres variables sont maintenues constantes. Cela peut encore s'écrire mathématiquement sous la forme :

$$dU_{V,n} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} dT \text{ (les variables portées en indice sont celles qui sont maintenues constantes}$$

pendant la transformation).

La dérivée partielle $\left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{T,V}$ correspond à l'énergie interne molaire ($U_m(T, V)$) qui caractérise une mole d'un système ayant un volume V et se trouvant à la température T .

Lorsqu'on s'intéresse simplement aux variations de température et de volume d'un système fermé (comme dans le cas d'une transformation purement physique), la quantité de matière n ne varie pas ; par contre, dans le cas d'une réaction chimique, effectuée dans des conditions de température et de volume données (dans ce cas T et V ne varient pas), on s'intéresse à la variation d'énergie du système due simplement à la variation de la quantité de matière (les réactifs disparaissent et des produits de réaction apparaissent).

En langage mathématique, une fonction d'état est caractérisée par le fait que sa différentielle totale est exacte, ce qui signifie que la valeur de sa dérivée seconde ne dépend pas de l'ordre de dérivation ; on peut donc écrire :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)$$

Cette expression mathématique traduit le fait que la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi.

4 Transformations d'un système

Lorsqu'un système se transforme, les grandeurs qui caractérisent son état d'équilibre varient du fait de sa transformation : on dit que le système passe d'un état d'équilibre, dit initial, à un autre état d'équilibre, dit final. La transformation n'est définie que si on dispose à son sujet des informations nécessaires pour la reproduire plusieurs fois de façon identique.

4.1 Transformations physiques, transformations chimiques

Certaines transformations ne modifient que les variables d'état du système ou encore l'état du système sans modifier sa composition : on parle de transformations physiques.

D'autres transformations modifient la composition chimique du système : ce sont des transformations chimiques. Pour les étudier, on est alors amené à modéliser cette transformation en écrivant une équation stœchiométrique décrivant une réaction chimique.

4.2 Transformations adiabatique, monotherme, isotherme, isobare, isochore

Si une transformation est réalisée de telle sorte que le système ne peut pas échanger de chaleur avec l'extérieur, cette transformation est dite **adiabatique**. La chaleur qu'elle produit, ou absorbe éventuellement, ne peut alors être cédée ou empruntée qu'au système lui-même, dont la température varie nécessairement (exemples : réaction effectuée dans un calorimètre adiabatique [11.2.1.c], compression et détente adiabatiques).

Si un système se transforme en n'échangeant de chaleur qu'avec un thermostat dont la température ne varie pas (appelé aussi **source de chaleur**), on dit que la transformation est **monotherme** : cet adjectif indique que, pendant sa transformation, le système n'est en relation qu'avec une seule source de chaleur. Sa température est la même dans l'état initial et dans l'état final mais elle peut varier pendant la transformation.

Une transformation peut être réalisée sans modification d'une variable d'état du système : on parle alors de transformation **isotherme** ($T = \text{Cte}$), **isobare** ($p = \text{Cte}$), **isochore** ($V = \text{Cte}$).

4.3 Transformations réversibles – Transformations irréversibles

Les transformations sont souvent possibles dans un sens et dans le sens opposé.

⋮ **Exemples** Fusion et solidification, chauffage d'un corps et son refroidissement, compression d'un gaz et son expansion.

Le terme **réversible** s'applique à une transformation qui se fait dans les deux sens et en outre qui est réalisée dans des conditions particulières. La **réversibilité thermodynamique** exige qu'au cours de la transformation, le système passe par une infinité d'états d'équilibre intermédiaires, différant infiniment peu entre eux. Dans ces conditions, les deux transformations opposées passent par les mêmes états d'équilibre, mais dans un ordre qui est inversé.

Deux exemples illustreront et préciseront cette définition passablement abstraite.

a) Pour porter un bloc de métal de 20 °C à 100 °C, on peut le poser sur une plaque maintenue à 100 °C. Son échauffement se fera progressivement à partir du bas et jusqu'à ce qu'il soit entièrement à 100 °C, sa température ne sera pas uniforme (fig. 10.1a). Pour le ramener ensuite à 20 °C, on peut le poser sur une autre plaque, maintenue à 20 °C. Son refroidissement se fera aussi à partir du bas et, jusqu'à ce qu'il soit entièrement revenu à 20 °C, sa température ne sera encore pas uniforme (fig. 10.1b).

Cette transformation n'est pas effectuée ici de manière thermodynamiquement réversible. En effet, les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre, puisque la température (variable intensive) n'est pas la même en tous les points du métal. En outre, ils ne sont pas les mêmes dans les deux sens de la transformation.

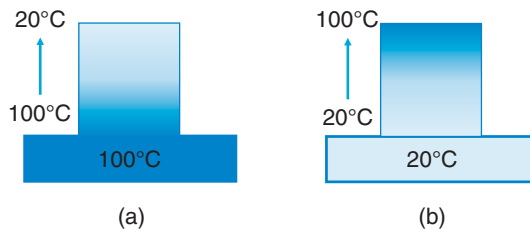


Figure 10.1 – Échauffement et refroidissement d'un bloc de métal.

Au contact d'une source à une température différente de la sienne, le bloc métallique devient le siège d'un gradient de température, car sa base s'échauffe (a), ou se refroidit (b) plus rapidement que le reste. Ce gradient tend à disparaître au profit d'un état d'équilibre où la température du bloc est uniformément égale à celle de la source.

Pour la réaliser réversiblement, il faudrait mettre le bloc de métal en contact successivement avec une infinité de sources de chaleur dont les températures croissantes différeraient infiniment peu.

b) Supposons qu'un gaz soit comprimé dans un cylindre par un piston sur lequel s'exerce, outre la pression atmosphérique, le poids d'une masse m , de telle sorte que la pression totale du gaz soit supérieure à la pression atmosphérique (fig. 10.2a).

Si on retire la masse m , le gaz se détend ; son volume augmente brusquement jusqu'à ce que sa pression soit devenue égale à la pression atmosphérique (fig. 10.2c). Si alors on replace la masse sur le piston, le gaz reprend, toujours brusquement, son volume et sa pression du début.

En procédant ainsi on ne réalise pas cette transformation dans des conditions de réversibilité. En effet, au cours de l'expansion comme au cours de la compression, la pression du gaz n'est pas uniforme dans tout son volume (fig. 10.2b et d). La montée du piston provoque d'abord une décompression à son voisinage, de même que sa redescente comprime d'abord le gaz en contact avec lui. Les deux transformations ne passent en outre pas par les mêmes états intermédiaires.

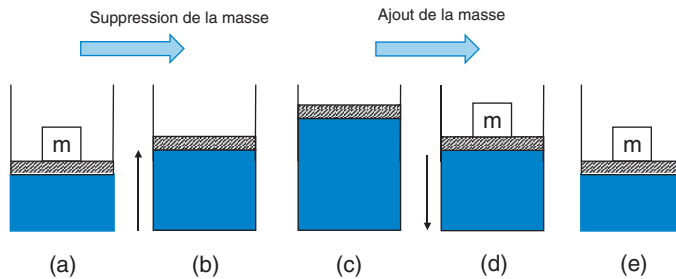


Figure 10.2 – Détente et compression d'un gaz.

Si la pression exercée sur un piston se trouve brusquement réduite à l'atmosphère, le gaz se détend jusqu'à ce que sa pression interne soit égale à 1 atmosphère (le piston est supposé avoir une masse négligeable). Le recul du piston devant les molécules du gaz permet à celles qui sont le plus proches de lui de bénéficier en premier de l'espace supplémentaire créé. La pression diminue donc plus vite près du piston qu'au fond du cylindre. L'effet opposé se produit au cours de la compression ; les états intermédiaires (b) et (d) ne sont pas identiques.

La réversibilité exigerait que la pression exercée sur le gaz soit diminuée de façon infiniment progressive, de telle sorte qu'à chaque instant le gaz soit dans un état très voisin de l'équilibre (pression uniforme). Pour s'approcher de la réversibilité, on pourrait, par exemple, fragmenter la masse m en n masses égales à m/n , qu'on retirerait l'une après l'autre ; mais pour atteindre les conditions de réversibilité, il faudrait pouvoir fragmenter m en une infinité de masses infiniment petites. Une assez bonne approximation de la réversibilité pourrait être réalisée en utilisant comme masse m un liquide contenu dans un récipient, qu'on laisserait s'évaporer. Le départ de chaque molécule contribuerait à diminuer la pression exercée sur le gaz, mais de façon infime.

5 État stationnaire

Un système ouvert est dans un état stationnaire lorsque les variables intensives d'état du système ne varient pas avec le temps. Toutefois, l'état stationnaire ne doit pas être confondu avec un état d'équilibre car la constance des variables intensives est assurée grâce aux échanges continus de matière et d'énergie qui s'effectuent entre le système et son environnement.

6 Notion thermodynamique de phase

Tout corps pur peut se retrouver dans différents états (solide, liquide, gazeux...). La notion de « phase » est utilisée pour désigner chacun de ces états. Un système est dit homogène s'il comporte une seule phase et hétérogène s'il en comporte plusieurs.

Dans les mélanges de corps purs, différentes phases peuvent coexister sous certaines conditions de pression et de température. Ainsi à 0°C, l'eau contient-elle deux phases en équilibre : une phase solide et une phase liquide. Plus généralement, une solution aqueuse homogène de plusieurs constituants forme une seule phase. De même, un mélange homogène de gaz forme aussi une phase unique.

Les solides ne se mélangent pas véritablement au niveau moléculaire quel que soit leur état de division : ils constituent presque toujours des phases distinctes. Ce n'est qu'exceptionnellement que des solides forment une solution solide qui constitue une seule phase solide.

Exemples Dans un mélange eau-huile, il y a deux phases liquides car ces deux liquides ne se mélangent pas (on dit qu'ils ne sont pas miscibles) ; dans une solution saturée de sel, il y a coexistence d'une phase liquide (solution aqueuse de sel) et d'une phase solide (sel solide non dissous).

Un système contenant une seule phase est dit monophasique ; un système contenant deux phases est dit diphasique ; un système contenant plusieurs phases est dit multiphasique.

Mots clés

- Énergie interne
- État d'équilibre
- État d'un système
- État stationnaire
- Fonction d'état
- Phase
- Système ouvert, fermé, isolé
- Transformations isotherme, monotherme, isobare, isochore
- Transformations naturelles, spontanées
- Transformations réversibles, irréversibles

Savoirs et savoir-faire

- 1 Reconnaître si un système est ouvert, fermé ou isolé : repérer les échanges éventuels avec l'extérieur (matière, énergie).
- 2 Reconnaître un état d'équilibre.
- 3 Définir une fonction d'état ; définir la réversibilité thermodynamique.



Testez-vous

Réponses p. 259

10.1 Un système ouvert échange avec son environnement :

- ☐ a. uniquement de la chaleur
- ☐ b. uniquement du travail
- ☐ c. uniquement de la chaleur et du travail
- ☐ d. uniquement de la matière
- ☐ e. de la chaleur, du travail et de la matière

10.2 Quels sont, parmi les systèmes suivants, ceux qui échangent de la matière et de l'énergie avec leur environnement ?

- ☐ a. un arbre
- ☐ b. une voiture
- ☐ c. un récepteur de télévision
- ☐ d. une raffinerie
- ☐ e. une marmite sous pression
- ☐ f. du café chaud dans une bouteille thermos

10.3 Quels sont, parmi les systèmes suivants, ceux qui sont ouverts ?

- ☐ a. le corps humain
- ☐ b. un caillou
- ☐ c. une bombe calorimétrique contenant une substance combustible et du dioxygène
- ☐ d. un calorimètre adiabatique contenant la bombe précédente

10.4 Quelles sont les propositions correctes ?

- ☐ a. Les fonctions d'état d'un système ne varient pas lorsque celui-ci échange de l'énergie avec son environnement.
- ☐ b. Les variables d'état peuvent être extensives ou compressives.
- ☐ c. Les variables extensives font appel à la notion de qualité.

☐ d. Les variables intensives font appel à la notion de qualité.

☐ e. Les variables intensives peuvent s'additionner.

10.5 Parmi les grandeurs suivantes, indiquer les grandeurs intensives :

- ☐ a. la quantité de matière
- ☐ b. le volume
- ☐ c. la concentration
- ☐ d. la température
- ☐ e. la pression
- ☐ f. l'énergie interne
- ☐ g. la masse

10.6 Parmi les grandeurs suivantes, quelles sont celles qui sont des fonctions d'état ?

- ☐ a. la chaleur fournie au cours d'une réaction effectuée de façon monotherme
- ☐ b. l'énergie interne d'un système chimique
- ☐ c. le travail de la compression isotherme d'un gaz

10.7 On mélange un litre d'eau chaude (prise à 90 °C) et un demi-litre d'eau froide (prise à 20 °C). Quelle est la température du mélange ?

- ☐ a. 110 °C
- ☐ b. 67 °C
- ☐ c. 70 °C
- ☐ d. autre

10.8 Une voiture se rend de Marseille (altitude 0 m) à Briançon (altitude 1 325 m). Quelles sont les grandeurs qui ne dépendent que de la définition du lieu initial et du lieu final ?

- ☐ a. le déplacement en longitude, en latitude, en altitude
- ☐ b. la longueur du trajet

- ☐ c. du gain en énergie potentielle réalisé
- ☐ d. de la quantité nécessaire d'essence consommée

10.9 Peut-on appeler monotherme une transformation qui s'effectue

- ☐ a. à température constante
- ☐ b. à pression constante

- ☐ c. en contact avec la pression atmosphérique
- ☐ d. sans échange de chaleur
- ☐ e. en échangeant de la chaleur avec une seule source

Entraînez-vous



Réponses p. 612

10.a On ajoute de l'eau à une solution de soude se trouvant à la concentration c . Diriez-vous que la solution obtenue conserve la même valeur de la concentration de soude, de la quantité de soude ?

Application : comment peut-on suivre la concentration d'un acide qui varie au cours du temps ? Détailler votre réponse.

10.b Combien de phases contient l'eau contenue dans un réservoir fermé :

- a) à la température ambiante ; b) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$; c) à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; d) une solution saturée en sel ?

Réponses aux QCM

Énoncés p. 258

10.1 e- *Se référer à la section 10.2 Échange de matière et d'énergie.*

10.2 a, b et d- *Se référer à la section 10.2 Échange de matière et d'énergie.*

10.3 a- *Se référer à la section 10.2 Échange de matière et d'énergie.*

10.4 d- *Se référer à la section 10.3 États d'équilibre d'un système.*

10.5 c, d et e- *Se référer à la section 10.3 États d'équilibre d'un système.*

10.6 b- *Se référer à la section 10.3 États d'équilibre d'un système.*

10.7 b- $m_1 \cdot C \cdot [(273 + 90) - T_x] = m_2 \cdot C [T_x - (273 + 20)]$

$$T_x = 340\text{ K et } \theta = 67\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Se référer à la section 10.3 États d'équilibre d'un système.

10.8 a et c- *Se référer à la section 10.3 États d'équilibre d'un système.*

10.9 e- *Se référer à la section 10.4 Transformations d'un système.*

10.10 a et c- *Se référer à la section 10.4 Transformations d'un système.*

Conservation de l'énergie – Premier principe de la thermodynamique

Introduction

La thermodynamique repose sur deux notions, l'énergie et l'entropie, introduites à l'aide de principes qui sont des affirmations déduites de l'observation, justifiées par l'exactitude et la cohérence des conséquences qu'on en tire. C'est à partir de ces deux grandeurs que sont introduites, de façon purement formelle, d'autres grandeurs thermodynamiques.

Sur ces fondements, la thermodynamique a édifié une construction rigoureuse qui n'obéit qu'à la logique mathématique. Bien que cette science apparaisse abstraite, son application est très concrète et s'étend à des domaines très variés.

La thermodynamique phénoménologique (phénomène = ce qui apparaît) est indépendante de toute hypothèse ou de tout modèle particulier concernant la structure de la matière. Elle a été en grande partie développée dans les premières décennies du XIX^e siècle, alors que les théories sur la structure de la matière commençaient à s'ébaucher.

Einstein écrivait : « C'est la seule théorie physique de contenu universel dont je suis convaincu que, dans les limites de ses concepts de base, elle ne sera jamais dépassée. »

Les interprétations microscopiques apportées à propos notamment de la compression et de la détente des gaz, sont importantes pour la compréhension du mécanisme des échanges d'énergie. Elles font apparaître, en particulier, que chaleur et travail sont deux aspects d'une même réalité. Ces interprétations ne font pas partie, à proprement parler, de la thermodynamique phénoménologique qui raisonne uniquement sur des grandeurs macroscopiques mais de la thermodynamique statistique. Nous tenterons toutefois de faire un pont entre la théorie cinétique des gaz et la thermodynamique phénoménologique, ce qui vous permettra de mieux structurer vos connaissances.

Préalables

- Notions de pression et de température.
- Calcul d'un travail mécanique (= force $\times$ déplacement).
- Bases élémentaires de calcul différentiel et intégral.
- Loi du gaz parfait.

1 Conservation de l'énergie

L'observation nous montre que l'énergie se transforme : en allumant un feu, on produit de la chaleur ; une centrale électrique produit de l'énergie électrique ; un réfrigérateur ou une lampe consomment de l'énergie électrique.

Mais l'énergie qui peut apparaître n'est pas pour autant créée (créer = faire à partir de rien). Elle existait déjà ailleurs, sous une autre forme, et elle résulte de la transformation d'une forme d'énergie en une autre. De même, si de l'énergie disparaît, elle se retrouve nécessairement ailleurs, sous une ou plusieurs autre(s) forme(s). De la même manière, l'argent peut être échangé, produit (gagné) ou consommé (dépensé), mais la comptabilité pose comme un principe que l'argent se conserve : ce qui disparaît quelque part doit se retrouver ailleurs.

Les sources d'énergie, de même que les récepteurs d'énergie, ne sont donc en réalité que des convertisseurs d'énergie. Il peut exister des chaînes plus ou moins longues de conversions successives de l'énergie en des formes diverses.

QUESTION 11.A

- De quelle(s) autre(s) énergie(s) provient l'énergie électrique produite par une centrale hydraulique ? Que devient l'énergie électrique consommée dans une maison ?
- Essayez de remonter, de transformation en transformation, jusqu'à l'origine la plus lointaine possible, pour l'énergie cinétique d'une voiture en train de rouler, ou pour le travail musculaire (par exemple celui de votre main en train d'écrire).

La production de l'énergie nucléaire peut paraître faire exception : elle semble créée. Mais elle a une contrepartie : la perte d'une partie de la masse du combustible nucléaire, qui ne se retrouve pas entièrement dans les produits de la réaction nucléaire. Il y a, en effet, selon la théorie de la relativité, transformation de la masse en énergie ($E = mc^2$, c étant la vitesse de la lumière). On pourrait penser que la chaleur dégagée par une réaction chimique est compensée par une perte de masse ; en fait, celle-ci est impossible à mesurer, compte tenu de l'ordre de grandeur de la chaleur dégagée.

Toutes les observations précédentes conduisent au **premier principe de la thermodynamique** qui indique qu'il existe une équivalence entre les formes de l'énergie.

Pour le système, l'énergie disparue sous une forme est égale à l'énergie apparue sous une (ou plusieurs) autre(s) forme(s).

... **Exemple** La chaleur, Q , produite par effet Joule dans une résistance ohmique est égale au travail électrique effectué : $Q = U \cdot I \cdot t$ (U étant la tension, I l'intensité du courant et t le temps).

1.1 Énoncé du premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique est très souvent appelé **principe de la conservation de l'énergie**. Il peut s'énoncer de la façon suivante : l'énergie se conserve ; elle ne peut être ni créée ni détruite.

1.2 Mouvement perpétuel

On appelle ainsi la possibilité de recueillir du travail, ou toute autre forme d'énergie, sans fournir aucune contrepartie, donc sans fin (ou perpétuellement). De nombreux inventeurs ont pensé avoir trouvé des dispositifs réalisant ce mouvement perpétuel. Mais si un système fournit de l'énergie, le premier principe affirme qu'on en dépense nécessairement au moins autant (il peut y avoir des pertes diverses) pour le faire fonctionner ; il ne peut en fournir plus qu'on ne lui en fournit.

Dans ces dispositifs, il y a donc toujours un emprunt d'énergie à un autre système ou à l'extérieur. Le premier principe voue par avance à l'échec toute tentative d'échapper à cette contrainte.

2 Transfert d'énergie entre un système et son environnement

Rappelons que l'énergie interne d'un système ne se manifeste qu'au cours de sa transformation ; cela est aussi le cas de l'énergie potentielle d'un ressort comprimé ou de l'énergie cinétique d'une masse en mouvement.

Exemple On peut augmenter de 10 joules l'énergie d'un bloc de cuivre de 0,5 kg en l'élevant de 2 m (gain d'énergie potentielle), ou en lui communiquant une vitesse de translation de $11 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ (gain d'énergie cinétique). Dans les deux cas, il a reçu un travail mécanique ordonné (déplacement dans le même sens de tous les atomes du bloc de métal). On peut augmenter son énergie de la même quantité en élevant sa température de 0,05 degré au contact d'une flamme ou sous l'action du rayonnement infrarouge. Dans ce cas, le résultat est une plus grande agitation thermique des atomes du métal, qui a reçu un travail mécanique désordonné.

Le premier principe de la thermodynamique s'applique aux transferts d'énergie. Il peut s'écrire sous la forme mathématique :

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

où dU est la variation de l'énergie interne d'un système, due à sa transformation qui, n'est mesurable que si ce système échange avec son environnement de la chaleur et/ou du travail ; δQ et δW représentent l'énergie transférée du système à son environnement sous forme de chaleur et de travail ; la proportion d'énergie transférée sous forme de chaleur Q et de travail W dépend non seulement de l'état initial et de l'état final du système, mais aussi du chemin suivi pendant sa transformation. La chaleur et le travail ne sont donc pas des fonctions d'état : on parle alors de **grandeurs de transfert**.

En premier lieu, on considérera toujours une transformation du système qui se fait entre deux états d'équilibre infiniment voisins (on parle de **transformation infinitésimale**). Pour tenir compte de ces deux types de grandeur (grandeur d'état et grandeur de transfert), on notera à l'aide d'un « d » toute variation d'une grandeur d'état (ex. : dU) ; toute variation d'une grandeur de transfert, qui n'est donc pas une fonction d'état, sera notée à l'aide d'un « δ » : δW ou δQ par exemple.

Pour évaluer les grandeurs de transferts, il faudra non seulement définir les états initial et final en donnant la valeur des variables d'état caractéristiques de chaque état d'équilibre, mais il faudra encore préciser la nature de la transformation : sur le plan mathématique, cela revient à préciser les variables d'état qui sont maintenues constantes pendant la transformation. Ce n'est que dans ces conditions que dans le cas d'une transformation finie entre deux états notés I et F, l'évaluation de la chaleur (ou du travail), échangée pendant une transformation, peut se faire par intégration de la relation différentielle.

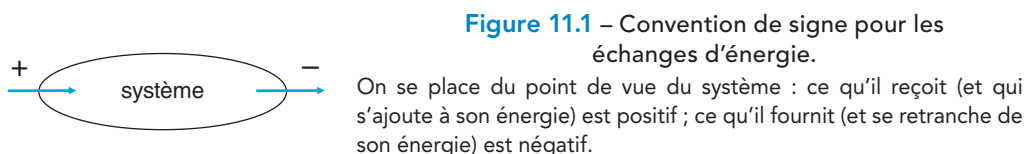
Il est important de noter ici que le premier principe indique que la chaleur est une énergie au même titre que le travail. Cette équivalence entre toutes les formes d'énergie se traduit par l'utilisation d'une seule unité d'énergie, le joule, qui fait partie du système international recommandé par l'IUPAC¹. On peut aussi utiliser le kilojoule ($1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ J}$). Le système international est légal en France. C'est pourquoi la calorie et son multiple la kilocalorie ($1 \text{ kcal} = 10^3 \text{ cal}$), qui sont encore utilisés pour caractériser la valeur nutritionnelle des aliments, doivent être progressivement abandonnés.

Pour faciliter la transition, les fabricants de produits alimentaires indiquent leur valeur nutritionnelle exprimée en kcal mais aussi en joules ($1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$), appelée valeur énergétique. C'est ainsi, par exemple, qu'on peut lire deux informations équivalentes sur l'étiquette collée sur une bouteille de jus d'orange : valeur nutritionnelle moyenne pour 100 g : 47 kcal ; valeur énergétique moyenne pour 100 g : 198 kJ.

► Conventions de signe

La variation d'énergie du système liée à sa transformation est comptée algébriquement selon le sens dans lequel se fait l'échange d'énergie (fig. 11.1) :

- l'**énergie reçue** par le système est comptée positivement, il en sera de même du travail et de la chaleur reçus ; dans ce cas $dU > 0$, $\delta Q > 0$ ou $\delta W > 0$;
- l'**énergie fournie** par le système est comptée négativement : $dU < 0$, $\delta Q < 0$ ou $\delta W < 0$.



Une transformation qui produit de l'énergie pouvant être cédée au milieu extérieur est **exoénergétique** (**exothermique** si cette énergie est de la chaleur). Si elle consomme de l'énergie, empruntée à l'extérieur par le système, la transformation est **endoénergétique** (**endothermique** si cette énergie est de la chaleur).

2.1 Chaleur

Un système qui reçoit de la chaleur peut réagir de plusieurs façons : sa température ou son volume peuvent augmenter, son état physique peut aussi changer.

1. IUPAC désigne l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

a) Chaleur et température

L'expérience nous montre qu'un corps plus chaud qu'un autre lui cède de la chaleur et que leurs températures tendent à s'égaliser. Le corps chaud, dont la température a baissé, a perdu de l'énergie et le corps froid en a gagné. Soulignons ici que la température est la variable d'état qui régit les échanges entre deux systèmes, sous forme de chaleur.

Ces échanges d'énergie ont lieu à l'occasion de collisions entre les molécules qui possèdent de l'énergie cinétique [8.3.3] et non pas du fait de l'existence d'un fluide mystérieux qui serait la chaleur.

La chaleur reçue par un système peut provoquer une variation de sa température ; dans ce cas, on observe une relation de proportionnalité entre la chaleur reçue et la variation de température : $\delta Q = C dT$.

C est la capacité calorifique du système, qui s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; elle dépend de la masse (ou de la quantité) de celui-ci. On peut alors définir des capacités calorifiques massique c et molaire C_m , telles que :

$$C = mc \quad \text{et} \quad C = nC_m$$

Dans le cas où le système est gazeux, il faut préciser la façon dont la chaleur est reçue par le système et on écrira :

$\delta Q_V = C_V dT$ si la chaleur est reçue à volume constant,

$\delta Q_p = C_p dT$ si la chaleur est reçue à pression constante,

C_V et C_p sont les capacités calorifiques à volume et à pression constantes.

Dans le cas d'une phase condensée (liquide ou solide), $C_p \approx C_V = C$.

Une table de capacités calorifiques molaires de différents corps purs se trouve en annexe (Annexe 5); il est facile d'en déduire les capacités calorifiques massiques correspondantes (la quantité de substance n peut être calculée à partir de sa masse m et de sa masse molaire M par la relation $n = m/M$).

Ces capacités calorifiques varient avec la température selon une loi qu'on écrit habituellement : $C_m = a + bT + cT^2 + \dots$

Les coefficients a , b , c , etc., peuvent être trouvés dans des tables de données pour les corps purs.

Lorsque l'intervalle de température considéré est limité, on peut, en première approximation, négliger la variation de capacité calorifique avec la température. On écrira alors : $Q = C\Delta T$.

b) Changement d'état

La chaleur reçue par un système peut aussi le faire changer d'état physique sans variation de température (par fusion ou vaporisation). Cette énergie transférée est alors utilisée pour vaincre les forces de cohésion et séparer les molécules [7.3]. Dans ce cas, la chaleur reçue est directement proportionnelle à la variation d'énergie caractérisant le changement d'état d'une mole de substance, notée $\Delta {}_tU_m$ [14.1], et à la quantité n transformée. On peut alors écrire : $Q_V(T) = n\Delta {}_tU_m(T)$.

c) Calorimétrie

La calorimétrie est la mesure de la chaleur échangée avec son environnement par un système qui se transforme. Si les conditions de transfert d'énergie ont été précisées, on peut accéder à la variation de l'énergie interne de ce système due à sa transformation.

Il n'est pas facile d'avoir une idée simple des calorimètres car ils sont très divers tant par leur principe de fonctionnement que par les grandeurs intermédiaires mesurées ou par les conditions d'utilisation. Pour clarifier la situation, il est commode de classer les calorimètres à partir d'une représentation schématique des calorimètres (fig. 11.2) comprenant :

- le système noté S, comportant l'échantillon étudié E et le support avec lequel il est en bon contact thermique ;
- un thermostat, noté T, qui enveloppe le système et en est toujours le partenaire thermique ; sa température T_T n'est pas perturbée par les échanges de chaleur avec le système.

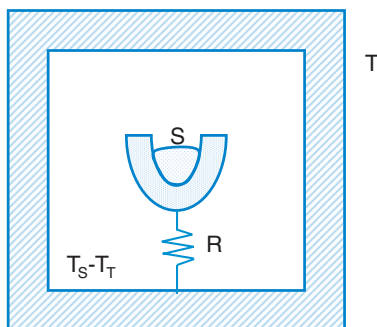


Figure 11.2 – Représentation schématique d'un calorimètre.

S est le système comportant l'échantillon et son support, T est le thermostat, R symbolise la conductance (ou la résistance) thermique qui permet les échanges de chaleur entre le système et le thermostat.

La considération des échanges de chaleur nous conduit à une première distinction très simple en deux groupes principaux :

- les **calorimètres adiabatiques**. S'il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le thermostat, la chaleur mise en jeu par la transformation du système modifie la température T_S de celui-ci. La variation de température permet de calculer cette chaleur ($Q = C\Delta T_S$) dès lors que la capacité calorifique C du système a été mesurée lors d'un étalonnage ;
- les **calorimètres diathermes**. S'il existe une bonne conduction thermique entre le système et le thermostat, il suffit de mesurer la chaleur qui a été totalement transférée du système au thermostat. Par exemple, dans le calorimètre Lavoisier ou de Bunsen où le thermostat est constitué par un manchon de glace, la chaleur est mesurée à partir de la masse de glace fondue. Dans le microcalorimètre Tian-Calvet où des thermopiles assurent une excellente conduction thermique entre le système et le thermostat, tout en assurant le rôle de fluxmètre thermique, la mesure du flux thermique Φ en fonction du temps, t , permet de calculer la chaleur échangée ($Q = A \int \Phi dt$) dès lors que la constante A a été mesurée lors d'un étalonnage.

Chacun des deux groupes ci-dessus se subdivise à son tour facilement en deux catégories (active ou passive) selon que le fonctionnement adiabatique ou diatherme est obtenu avec l'aide ou non d'un asservissement électronique.

C'est ainsi que dans un **calorimètre adiabatique actif**, la température du thermostat est asservie à la température de l'échantillon : dans ces conditions, il n'y a pas d'échange de chaleur entre le thermostat et l'échantillon ; il s'agit d'un calorimètre véritablement adiabatique.

Dans un **calorimètre adiabatique passif**, l'échantillon est séparé du thermostat par une paroi isolante qui ne peut jamais être parfaitement adiabatique. On parle alors de calorimètre quasi-adiabatique ou encore isopéribolique (pour signifier que la température du thermostat environnant est constante). La constance de la température du thermostat permet d'effectuer plus facilement une correction pour tenir compte des fuites thermiques. Le modèle le plus connu en France est le calorimètre de Berthelot.

Dans un **calorimètre diatherme passif**, l'échange de chaleur est favorisé par un bon conducteur thermique (comme par exemple les thermopiles du calorimètre Tian-Calvet) situé entre le système et le thermostat.

Dans un **calorimètre diatherme actif**, la chaleur échangée est remplacée *in situ* par une puissance de compensation qui simule une bonne conduction thermique.

Nous verrons plus loin [16.1.4] deux exemples d'utilisation de ces calorimètres pour la mesure directe des énergies de réaction.

2.2 Travail d'un gaz (énergie mécanique)

Les échanges d'énergie mécanique résultent le plus souvent d'une variation de volume du système. Un gaz peut échanger du travail avec l'extérieur lorsqu'il se trouve à une pression supérieure à la pression extérieure et que le réacteur est déformable : c'est le cas d'un réacteur fermé par un piston mobile. Le gaz pousse le piston : il fournit ainsi du travail en luttant contre la pression extérieure. Si, au contraire, la pression extérieure est plus forte que la pression du gaz, celui-ci reçoit le travail fourni par la pression extérieure.

a) Calcul du travail d'un gaz

Nous reprendrons ici les deux façons (réversible et non réversible) de réaliser la détente d'un gaz précédemment décrites, en supposant que le gaz est parfait et que la température du gaz est la même dans l'état initial et dans l'état final (transformation monotherme [10.4.2]).

QUESTION 11.B

Comment calcule-t-on le travail à fournir pour soulever une masse pesante ? Quelle est la force qu'on prend en compte et quelle est l'expression de ce travail ?

► Détente irréversible monotherme

La figure 11.3a schématise une façon de la réaliser (il y en a d'autres, voir exercice 11.d). Supposons que la pression p_I exercée sur le gaz par un piston, soit brusquement abaissée à la valeur p_F . La détente du gaz va s'effectuer contre cette pression constante. Si S est la surface du piston, la force exercée sur lui par le gaz permet de le déplacer de la position l_I à la position l_F . Le travail de cette force au cours du déplacement est :

$$W_{irr} = -p_F \cdot S \cdot (l_F - l_I) = -p_F \cdot (V_F - V_I)$$

Le signe – est dû au fait que la pression du gaz est égale mais de signe opposé à la pression extérieure. Le travail qui est compté négativement est fourni par le gaz : sa valeur absolue est égale à l'aire coloriée en bleu sur la figure 11.3a.

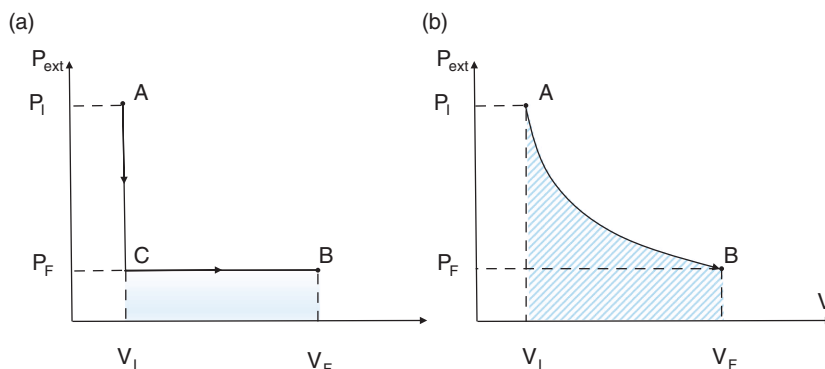


Figure 11.3 – Détente d'un gaz.

(a) Chemin limite envisageable pour une détente irréversible : détente contre une pression extérieure brusquement abaissée à la valeur p_F .

(b) Détente réversible : la pression intérieure est constamment égale à la pression extérieure, elle est liée au volume par la relation $pV = nRT$. Le graphe est donc un segment de l'isotherme du gaz parfait pour la température T .

► Détente réversible isotherme

La pression extérieure diminue de façon extrêmement progressive et continue de la valeur p_I à la valeur p_F . D'autre part, puisque le système passe par une infinité d'états d'équilibre, la pression p du gaz est toujours égale (en valeur absolue) à la pression extérieure s'exerçant sur le piston. Pour chaque état d'équilibre du gaz, la pression et le volume de celui-ci sont liés entre eux par une équation d'état ($pV = nRT$ pour un gaz parfait). Entre deux états d'équilibre du gaz, infiniment voisins, la pression du gaz varie ainsi que son volume. Le travail échangé par le gaz peut s'écrire :

$$\delta W_{\text{rév}} = -p \times S \times dl = -pdV$$

Entre les deux états d'équilibre, notés I et F, le travail échangé par le gaz doit être calculé en intégrant l'équation différentielle précédente :

$$W_{\text{rév}} = - \int_I^F pdV = - \int_I^F nRT \frac{dV}{V} = -nRT \times \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

Sa valeur absolue correspond à l'aire coloriée en bleu sur la figure 11.3b.

Ainsi vérifie-t-on que le travail fourni par la détente d'un gaz n'est pas une fonction d'état puisque sa valeur dépend non seulement des états initial et final mais aussi du chemin suivi. Cela montre aussi que la distinction faite entre réversibilité et irréversibilité n'est pas seulement formelle : il y correspond des différences tout à fait réelles et concrètes.

b) Différents types de compression et de détente des gaz

La compression et la détente des gaz sont l'occasion d'échanges et de transformations d'énergie qui ont de nombreuses conséquences ou applications pratiques. Elles permettent d'autre part une analyse intéressante de ce qui se passe, au niveau microscopique, pendant l'échange et la transformation de l'énergie.

► Compression et détente adiabatiques

Le système étudié est une fois encore un gaz parfait contenu dans un cylindre fermé par un piston mobile sans frottement, de masse négligeable, et sur lequel s'exerce la pression atmosphérique. On fera l'hypothèse que l'ensemble est calorifugé et ne peut pas échanger de chaleur avec l'extérieur ; c'est ce que signifie le terme adiabatique.

Si on pose une masse sur le piston, le volume du gaz diminue et sa pression augmente. Cette compression nécessite un travail égal au produit du déplacement vertical de la masse par son poids et, en vertu du premier principe, ce travail doit nécessairement se retrouver quelque part. Comme aucune énergie, en particulier aucune chaleur, n'est sortie du système, ce travail ne peut qu'avoir augmenté l'énergie interne du gaz, d'une quantité $\Delta U = W$. On peut observer par ailleurs que la température du gaz a augmenté, ce qui signifie que l'énergie cinétique des molécules a augmenté [8.3.3].

Cette énergie cinétique supplémentaire est communiquée aux molécules par le mouvement du piston. Une molécule qui heurte une surface en mouvement vers elle repart après collision avec une énergie cinétique plus grande que celle qu'elle avait (comme une raquette renvoie une balle de tennis avec une vitesse accrue). L'énergie cinétique ainsi gagnée par certaines molécules se distribue ensuite très rapidement entre toutes les molécules, à l'occasion de collisions, et la température du gaz augmente.

On voit que chaleur et travail sont de même nature, mais le travail est lié à une énergie cinétique ordonnée (l'avance du piston) et la chaleur à une énergie cinétique désordonnée (l'agitation des molécules). Une élévation de température d'un gaz peut résulter aussi bien de chocs de ses molécules avec une paroi chaude qu'avec une paroi en mouvement opposé au leur.

Au cours d'une détente, provoquée par exemple par le retrait de la masse posée sur le piston, le gaz produit un certain travail contre la pression extérieure [11.2.2]. Ce travail se réalise nécessairement au détriment de son énergie interne, et il se refroidit. L'interprétation est similaire à la précédente : le travail est fourni par les molécules qui viennent frapper le piston, et le repoussent en lui abandonnant une partie de leur énergie cinétique (elles repartent après le choc avec une énergie moindre).

L'échauffement par compression adiabatique s'observe par exemple lorsqu'on utilise une pompe à bicyclette (il s'y ajoute l'effet du frottement du piston). Les conditions ne sont pas réellement adiabatiques, mais la chaleur est produite plus rapidement qu'elle ne peut se dissiper, et le corps de la pompe s'échauffe. Dans les moteurs diesel, le mélange de carburant et d'air est porté à sa température d'inflammation spontanée par compression. Inversement, une masse d'air qui s'élève dans l'atmosphère est soumise à une pression décroissante et se détend (se dilate). Le refroidissement qui en résulte localement peut provoquer la condensation de la vapeur d'eau et la formation d'un nuage.

► Compression et détente isothermes

On suppose maintenant que le cylindre est en permanence en équilibre thermique avec un milieu extérieur dont la température ne varie pas, et qui fonctionne comme un thermostat. Cette constance de sa température peut être due à sa nature, ou à ses dimensions par rapport à celles du système (atmosphère).

Au cours de la compression, comme dans le cas précédent, une énergie cinétique supplémentaire est communiquée aux molécules du gaz, mais celles-ci transfèrent intégralement à l'extérieur, sous forme de chaleur, l'énergie reçue sous forme de travail mécanique.

La détente réalise le transfert opposé : le travail produit contre la pression extérieure est compensé par l'énergie empruntée au milieu extérieur sous forme de chaleur, qui empêche le gaz de se refroidir. Ceci s'écrit sous la forme :

$$\delta W_T = -\delta Q_T \quad \text{et} \quad dU_T = 0$$

Ce résultat a été montré expérimentalement par Joule dans l'expérience souvent appelée détente contre le vide. Le dispositif utilisé est représenté dans la figure 11.4.

QUESTION 11.C

Dans les cas qui viennent d'être envisagés : détente contre une pression extérieure et détente contre le vide dans des conditions adiabatiques, en quoi différaient les résultats si le gaz n'était pas parfait ?

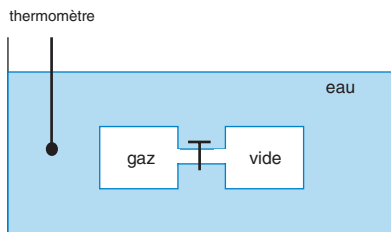


Figure 11.4 – L'expérience de Joule.

En 1834, Joule a montré expérimentalement que la détente d'un gaz dans le vide ne produit pas de variation de température. Mais ce résultat, important pour la thermodynamique, n'aurait pas été acquis si Joule avait pu mesurer avec plus de précision car seul un gaz parfait se comporte ainsi [11.c].

Lorsqu'on ouvre le robinet de communication entre les deux réservoirs, les molécules de gaz envahissent le compartiment de droite. L'expérience montre que la température du gaz n'a pas varié. On peut en déduire que la chaleur et le travail échangés par le système avec une source de chaleur à la température T sont égaux en valeur absolue et que l'énergie interne du gaz n'a pas varié.

Ce résultat peut aussi s'énoncer sous la forme d'une **loi** donnée par **Joule** : l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.

c) Applications

► Basses températures

Par une succession de compressions isothermes et de détente adiabatiques, on peut abaisser la température d'un gaz et atteindre ainsi des valeurs s'approchant du zéro absolu. C'est ainsi qu'on liquéfie certains gaz (air liquide : -192°C , hélium liquide : -269°C).

► Machines thermiques

On peut produire du travail à condition de disposer de deux sources de chaleur à des températures différentes, en faisant décrire à un gaz un cycle fermé de compressions et de détente, alternativement isothermes et adiabatiques (cycle de Carnot) ; c'est ainsi que fonctionnaient les machines à vapeur.

Aujourd'hui, les centrales thermiques produisent encore du travail à partir de la chaleur en utilisant des cycles de détente et de compression plus complexes. Ceux-ci sont maintenant très utilisés dans toutes les machines à froid (réfrigérateurs, conditionneurs d'air) et dans les pompes à chaleur qui fonctionnent dans le sens opposé.

2.3 Travail électrique

Le travail électrique correspond au travail des forces électrostatiques. Celles-ci ne s'expriment que sur des espèces chargées telles que les ions et les électrons. Le travail électrique est une notion importante pour l'étude des systèmes chimiques contenant des espèces chargées en équilibres [20.2.3].

Pour quantifier cette énergie, on peut faire une correspondance avec l'énergie potentielle E_p d'un corps pesant, de poids mg , situé à une altitude h dans le champ de pesanteur : dans ce cas $E_p = m \cdot g \cdot h$. Ce n'est que dans les cas où l'altitude de ce corps varie et donc que son énergie potentielle varie, que le système peut échanger de l'énergie avec son environnement sous la forme de chaleur ou de travail mécanique.

De la même façon, on peut écrire que l'énergie électrique potentielle d'un système chargé, dépend de son potentiel électrique V et de sa charge électrique $n \cdot z \cdot e \cdot N_A$ (N_A est la constante d'Avogadro, e la valeur absolue de la charge de l'électron appelée charge élémentaire, z le nombre de charges portées par chaque ion et n la quantité d'ions) ; on écrit donc : $E_p = n \cdot z \cdot e \cdot N_A \cdot V$. ou encore $E_p = n \cdot z \cdot F \cdot V$ ¹ Lorsque la quantité de charges et/ou le potentiel du système varient, celui-ci échange avec son environnement de l'énergie sous la forme d'un travail électrique. Ce point sera détaillé lorsque nous aborderons l'étude des piles.

3 Expression, à l'aide de fonctions d'état, de la chaleur échangée par un système qui se transforme

Le premier principe de la thermodynamique s'exprime de façon différente selon la nature de la transformation du système.

3.1 Transformation isochore

Lors d'une transformation isochore c'est à dire à volume constant, le travail mécanique est nul ($\delta W_V = -pdV = 0$). Dans ce cas, la variation d'énergie du système s'exprime uniquement en fonction de la chaleur qu'il a échangée avec son environnement : $dU = \delta Q_V$.

La chaleur échangée par un système dont le volume reste constant peut donc s'exprimer à l'aide de la fonction d'état, énergie interne, dont la variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système : $Q_V = U_F - U_I$.

1. $F = e N_A$ est la constante de Faraday (1791-1867) qui représente la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons.

Conformément aux recommandations de l'IUPAC, nous noterons cette variation $\Delta_t U$, où l'indice t , placé après le symbole Δ , exprime que la variation d'énergie interne du système est due à sa transformation dont il faudra préciser la nature dans chaque cas étudié.

Les abréviations recommandées par l'IUPAC sont reportées dans l'annexe 1.

3.2 Transformation isobare : notion d'enthalpie

Dans ce cas, le système qui se transforme à pression constante peut échanger avec son environnement, non seulement de la chaleur, mais aussi un travail contre la pression extérieure, que nous pouvons noter avec un indice p pour préciser qu'on connaît la nature du chemin suivi :

$$\delta W_p = -p dV$$

Pour une transformation infinitésimale isobare du système, le premier principe de la thermodynamique peut s'écrire sous la forme : $\delta Q_p = dU + p dV$.

Ainsi la chaleur échangée par un système qui se transforme à pression constante s'exprime-t-elle uniquement en fonction de grandeurs caractéristiques de son état (énergie interne U , pression p , volume V).

Pour faciliter l'étude des transformations qui s'effectuent à pression constante, qui sont les plus courantes, on peut remplacer l'énergie interne par une nouvelle fonction d'état appelée enthalpie, notée H , et définie par la relation :

$$H = U + pV$$

Pour toute transformation infinitésimale effectuée à pression constante, on peut alors écrire : $\delta Q_p = dH$. Pour une transformation finie, on peut donc écrire : $Q_p = \Delta_t H$.

Mots clés

- Adiabatique
- Calorimétrie
- Chaleur
- Conservation de l'énergie
- Diatherme
- Enthalpie
- Loi de Joule
- Transfert d'énergie
- Travail

Savoirs et savoir-faire

- 1 Énoncer le premier principe de la thermodynamique.
- 2 Calculer une chaleur échangée.
- 3 À partir d'une variation de température.
- 4 À partir d'un changement d'état.
- 5 Calculer le travail associé à une variation de volume.
- 6 Définir les fonctions U et H .
- 7 Calculer la variation d'enthalpie d'une substance dont la température a changé.



Testez-vous

Réponses p. 274

11.1 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. La variation d'énergie interne d'un système fermé qui se transforme de façon isotherme mesure la chaleur échangée avec l'environnement.
- ☐ b. La variation d'énergie interne d'un système fermé qui se transforme de façon isochore mesure la chaleur échangée avec l'environnement.
- ☐ c. La variation d'énergie interne d'un système fermé qui se transforme de façon isobare mesure la chaleur échangée avec l'environnement.
- ☐ d. La variation d'énergie interne mesure le travail W et la chaleur Q échangés par un système fermé avec son environnement.
- ☐ e. La variation d'énergie interne est la différence : $W - Q$.

11.2 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. L'énergie reçue par un système est comptée positivement.
- ☐ b. La chaleur fournie par un système est comptée positivement.
- ☐ c. Le travail fourni par un système est compté positivement.
- ☐ d. Lorsqu'un système fermé se transforme de façon isotherme, la chaleur qu'il reçoit est égale au travail qu'il fournit.

11.3 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. La chaleur est une fonction d'état.

☐ b. La chaleur est un mode de transfert de l'énergie.

☐ c. La chaleur reçue par un système est mesurée par sa variation de température.

☐ d. La chaleur reçue par de la glace est mesurée par la masse de glace fondue.

☐ e. La fusion de la glace fait augmenter sa température.

11.4 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. Un calorimètre permet de mesurer la température d'un système
- ☐ b. Un calorimètre permet de mesurer la chaleur fournie par un système
- ☐ c. Un calorimètre adiabatique permet de mesurer la chaleur échangée par un système avec son environnement
- ☐ d. Un calorimètre diatherme permet de mesurer la chaleur échangée par un système avec son environnement

11.5 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. L'enthalpie est définie par la relation $H = U - pV$.
- ☐ b. L'enthalpie est définie par la relation $H = U + pV$.
- ☐ c. L'enthalpie n'est pas une fonction d'état.
- ☐ d. La variation d'enthalpie mesure la chaleur échangée à pression constante.
- ☐ e. La variation d'enthalpie mesure la chaleur échangée à volume constant.

Entraînez-vous



Réponses p. 612

Calculs de chaleur, de travail, de variation d'énergie interne

Les données nécessaires à la résolution des exercices ne sont pas toujours fournies dans les énoncés, mais elles se trouvent dans les tables des Annexes en fin d'ouvrage. À vous de déterminer celles dont vous aurez besoin.

En thermodynamique, une source courante d'erreurs se situe au niveau des unités et de leur homogénéité dans le calcul. Veillez à ne pas additionner des variations d'enthalpies exprimées en kilojoules par mole et des joules par gramme (principalement lorsque vous exprimez des capacités calorifiques massiques en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

- 11.a** Avez-vous une idée de l'ordre de grandeur du joule ? Est-ce par exemple l'énergie nécessaire pour élever une masse de 1 kg de 1 cm, 10 cm, 10 m ? Vérifiez votre estimation par le calcul.
- 11.b** On exprime la valeur énergétique des aliments en calories. Un régime alimentaire normal représente environ 2 500 calories par jour. S'agit-il de calories ou kilocalories ? (on dit aussi, parfois, petites calories et grandes calories). Voici une piste possible pour trouver la réponse : l'énergie fournie à l'organisme par la nourriture est utilisée essentiellement à maintenir la température du corps et à produire du travail musculaire ; comparez, par exemple, la ration calorique normale et le travail produit par un individu pour monter cinq étages par un escalier, en donnant des valeurs vraisemblables de votre choix aux paramètres qui interviennent dans ce calcul.
- 11.c** Comparez les valeurs du travail produit par la détente d'une mole d'un gaz parfait, de la pression $p_1 = 3 \text{ atm}$ à la pression $p_F = 1 \text{ atm}$, dans chacun des trois cas suivants. La température initiale et la température finale sont les mêmes : 298 K, mais la température ne reste pas nécessairement constante pendant la transformation.
- a) Détente selon le trajet A, C, B représenté par la figure 11.3a.
 - b) Détente selon le trajet A, B représenté par la figure 11.3b.
 - c) Détente selon un trajet A, D, B, le point D ayant pour coordonnées (V_F, p_1) .
- Comment pourrait-on réaliser cette dernière transformation ?
- 11.d** Laquelle des trois transformations suivantes se rapproche-t-elle le plus d'une transformation réalisée dans des conditions de réversibilité ?
- a) Combustion du méthane.
 - b) Chauffage de l'eau contenue dans un récipient, sur une flamme.
 - c) Évaporation naturelle de l'eau, à température ordinaire.

Applications du premier principe de la thermodynamique

La variation d'énergie interne, dU , d'un système qui se transforme est égale à la chaleur δQ et au travail δW qu'il a échangés avec son environnement.

Les données nécessaires à la résolution des exercices ne sont pas toujours fournies dans l'énoncé, mais elles se trouvent dans les tables des annexes. À vous de déterminer celles dont vous aurez besoin.

- 11.e** Dans une première expérience, on dissout dans l'acide chlorhydrique un ressort en acier, et on mesure la quantité de chaleur produite par la réaction. Dans une seconde expérience, on procède de même avec un ressort identique, mais qui a été comprimé et se trouve maintenu dans l'état comprimé par un lien en fil de cuivre qui n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique. La chaleur produite dans cette seconde expérience est-elle différente de la première ?
- 11.f** Une mole de gaz (supposé parfait) est comprimée sous 3 atm dans un cylindre, immergé dans un thermostat constitué par un mélange d'eau et de glace en équilibre, à 0 °C. On laisse ce gaz se détendre jusqu'à la pression de 1 atm, de façon isotherme, et dans des conditions très proches de la réversibilité. Quel est le travail fourni par le gaz ?
- 11.g** Un gaz (supposé parfait), occupant un volume de 10 litres sous une pression de 20 atm est détendu, de façon isotherme, à 298 K, en deux étapes. La première s'effectue contre une pression extérieure ramenée à 10 atm, et demeurant constante. La seconde s'effectue contre une pression extérieure ramenée à 1 atm, et demeurant constante également. Représentez cette double détente dans un diagramme p, V (voir fig. 11.3) ; calculez la chaleur et le travail échangés avec l'extérieur au cours du passage de l'état initial à l'état final. L'énergie interne du gaz varie-t-elle ? Si oui, de combien ?

Réponses aux QCM

Énoncés p. 272

- 11.1 b et d-** *Se référer aux sections 11.1 Conservation de l'énergie et 11.2 Transfert d'énergie.*
- 11.2 a et d-** *Se référer aux sections 11.1 Conservation de l'énergie et 11.2 Transfert d'énergie.*
- 11.3 b, c et d-** *Se référer à la section 11.2 Transfert d'énergie.*
- 11.4 b et d-** *Se référer à la section 11.2 Transfert d'énergie.*
- 11.5 b et d-** *Se référer à la section 11.3 Expression de la chaleur à l'aide de fonctions d'état.*

Prévision du sens des transformations spontanées

Introduction

La notion d'entropie a été introduite en 1854 par Clausius comme une nouvelle fonction d'état nécessaire formellement dans l'édifice logique de la thermodynamique. Ultérieurement, en 1870, Boltzmann a donné à l'entropie une signification physique, au niveau microscopique, dans le cadre de la mécanique statistique. Interprétée de cette façon, elle apporte un point de vue radicalement nouveau, en faisant dépendre l'évolution d'un système de la probabilité de ses états, et du désordre caractérisant chacun d'eux, à l'échelle des particules.

Il est remarquable que ces deux approches indépendantes d'une même notion, l'une macroscopique et l'autre microscopique, soient totalement cohérentes. Les deux points de vue se rejoignent en effet de façon rigoureuse, mais le niveau de ce livre ne permet pas de le montrer ; les deux visages de l'entropie ne pourront qu'être juxtaposés. Dans ce chapitre, nous ne retiendrons que les aspects du deuxième principe utiles à la prévision des réactions chimiques.

En mécanique, beaucoup de problèmes se résolvent facilement en raisonnant sur les variations d'énergie potentielle du système étudié. De même, nous exprimerons le deuxième principe à l'aide de deux nouvelles fonctions d'état, l'enthalpie libre et l'énergie libre, dont les variations joueront un rôle analogue. Celles-ci seront très utiles aux chimistes pour faire les prévisions nécessaires, à partir des propriétés des substances qui participent aux réactions, comme réactifs ou comme produits. Ces fonctions ne sont définies et utilisables que dans des conditions très précises.

Préalables

- Système isolé ou non [10.2].
- Énergie interne et enthalpie [10.3.2 ; 11.3.2].
- Fonctions d'état [10.3.3].
- Réversibilité thermodynamique [10.4.3].
- Transformations monothermes, isochores ou isobares [10.4.2].
- Premier principe de la thermodynamique [11.1.1].
- Calcul de la chaleur échangée [11.2.1].
- Calcul du travail associé à la détente réversible ou irréversible des gaz [11.2.2].
- Gaz parfait [8.3.1].

1 Transformations spontanées et non spontanées

Si on filme une chute d'eau ou la combustion d'une allumette et si on projette ensuite le film à reculons, on voit l'eau remonter à sa source et l'allumette renaître de ses cendres. Mais tout cela paraît immédiatement anormal et on se rend bien compte que le film fait un retour en arrière. Nous sommes habitués à voir les transformations s'effectuer spontanément dans le sens associé à celui de l'écoulement du temps qu'on ne peut pas remonter : une masse tombe sur le sol en libérant son énergie cinétique sous forme de chaleur mais une masse pesante ne s'élève jamais de terre lorsqu'elle reçoit de la chaleur ; la combustion du gaz méthane dans le dioxygène de l'air donne spontanément du dioxyde de carbone et de l'eau mais le dioxyde de carbone et l'eau ne redonnent pas le méthane et le dioxygène.

Deux autres exemples nous seront plus utiles pour la suite :

- expansion d'un gaz : si on met en communication une enceinte contenant un gaz et une enceinte vide, le gaz occupe très vite la totalité du volume offert. On ne voit jamais le gaz retourner spontanément dans l'enceinte où il se trouvait, en laissant l'autre vide ;
- échange de chaleur entre un corps chaud et un corps froid : la chaleur passe du corps chaud au corps froid, et ils finissent par être à la même température. Mais on ne voit jamais deux corps à la même température échanger spontanément de la chaleur, de telle sorte que l'un s'échauffe et l'autre se refroidisse.

Dans ces deux cas encore, l'évolution spontanée est à sens unique. Les transformations spontanées, ne sont donc pas réversibles, au sens précédemment défini [10.4.3] ; elles ne peuvent pas non plus se produire dans le sens opposé : le retour à l'état initial n'est jamais possible spontanément, même par un chemin différent.

► Recherche d'un critère de prédiction

Le premier principe ne s'oppose pas au retour à l'état initial après une transformation spontanée. Il n'interdit pas, par exemple, qu'un corps froid cède de la chaleur à un corps chaud ; il exige seulement que la quantité d'énergie disparue sous une forme ou en un point du système soit égale à celle qui est apparue sous une autre forme ou en un autre point du système.

Le premier principe ne fournit pas de critère permettant de prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système. On pourrait penser que, de même qu'un système mécanique évolue de façon à rendre minimale son énergie potentielle (exemple : chute des corps), un système physicochimique évoluerait de façon à faire diminuer le plus possible son énergie.

C'est une réponse de ce genre qu'avait apportée Berthelot (chimiste français, 1827-1907) en disant qu'une transformation se produit d'autant plus facilement qu'elle est exothermique c'est à dire qu'elle produit de la chaleur. Mais les contre-exemples sont nombreux : la dissolution spontanée de certains sels est endothermique (le système doit recevoir de la chaleur). La décomposition du carbonate de calcium qui est endothermique se fait spontanément à haute température. D'autre part, la détente des gaz parfaits dans le vide (expérience de Joule [11.2.2b]) est spontanée, et pourtant elle ne s'accompagne d'aucune variation d'énergie du système. Nous verrons par la suite [12.5.2] que cette règle, simple et pratique, est d'autant plus valable que la température est plus basse. Elle n'est rigoureuse qu'à 0 K. Un autre facteur intervient donc certainement.

- Dans ce qui précède, le mot spontané est essentiel. Il caractérise une évolution qui peut se produire d'elle-même, sans apport d'énergie extérieure. La spontanéité n'a aucun rapport avec la vitesse : une transformation spontanée peut être très lente, comme la formation de la rouille. Si on fournit de l'énergie, on peut fort bien réaliser la transformation opposée à celle qui est spontanée. Pour reprendre les exemples précédents, avec une pompe on peut ramener dans un seul compartiment le gaz qui occupe les deux ; en dépensant de l'énergie électrique, on peut refroidir l'intérieur d'un réfrigérateur et réchauffer l'atmosphère, qui est pourtant déjà plus chaude que lui.
- On considère habituellement l'état initial comme un état d'équilibre dans lequel les variables d'état ont une valeur initiale définie. Mais un système n'évolue que s'il ne se trouve pas dans un état d'équilibre, et son évolution spontanée a pour résultat de l'amener dans un état d'équilibre, à partir duquel il n'évolue plus. L'état initial d'une transformation n'est un état d'équilibre (c'est à dire de non-évolution) qu'en raison de contraintes imposées au système (piles électriques en circuit ouvert, réactifs d'une réaction non mélangés). L'état qui est réalisé lorsque ces contraintes sont supprimées (comme on desserrerait les freins d'un véhicule placé en haut d'une pente) n'est pas un état d'équilibre, sinon le système y demeurerait et la transformation n'aurait pas lieu.
- Un système peut se trouver dans un état de faux équilibre : un corps pesant posé sur un plan incliné devrait descendre, mais il peut en être empêché par des forces de frottement ; un mélange O_2/H_2 devrait réagir pour donner de l'eau mais, à la température ordinaire, la réaction ne se produit pas.

1.1 Entropie et probabilité

Nous avons vu que les transformations spontanées se faisaient avec création d'entropie à l'intérieur d'un système. Nous allons voir maintenant pourquoi cette fonction entropie est si importante pour les chimistes car la mesure de sa variation permet de mettre en évidence les transformations du système au niveau microscopique.

a) Probabilité d'un état

Si on joue à pile ou face avec deux pièces de monnaie identiques, on peut obtenir quatre résultats différents, mais il n'existe que trois états différents pour le système formé par les deux pièces (fig. 12.1). En effet, les deux configurations comportant 1 pile et 1 face sont équivalentes, les pièces étant indiscernables.

État	Pièce A	Pièce B
2 face	face	face
1 face, 1 pile	face pile	pile face
2 pile	pile	pile

Figure 12.1 – Jeu de pile ou face avec deux pièces identiques.

La probabilité d'obtenir une combinaison mixte (1 pile/1 face) est deux fois plus grande que celle d'obtenir double face ou double pile.

On a donc 1 chance sur 4 d'obtenir 2 face ou 2 pile, mais 2 chances sur 4 (soit 1 chance sur 2) d'obtenir la configuration mixte : 1 pile + 1 face.

Deux molécules d'un gaz, enfermées dans une enceinte à deux compartiments communicants, présentent une situation comparable. La figure 12.2 montre que quatre configurations sont possibles, dont deux sont équivalentes en raison de l'indiscernabilité des molécules.



Figure 12.2 – Jeu des molécules dans une boîte.

Quatre situations sont possibles et ont la même probabilité d'être réalisées à un moment donné. Mais si les deux molécules sont identiques, les deux situations du centre sont équivalentes. Il ne reste donc que trois combinaisons différentes dont une (une molécule dans chaque case) a une probabilité double de se réaliser.

Si les mouvements de ces molécules sont parfaitement aléatoires (ce qui est le cas dans un gaz), on a donc, à un moment donné, 1 chance sur 4 de trouver les deux molécules ensemble dans l'un des compartiments. Mais on a 2 chances sur 4 (ou 1 chance sur 2), soit une probabilité double, d'en trouver une dans chaque compartiment.

1 chance sur 4 n'est pas une probabilité négligeable, et il se peut donc qu'on observe effectivement la présence des deux molécules dans le même compartiment. Mais cette probabilité diminue si le nombre de molécules considéré augmente.

QUESTION 12.A

Si l'enceinte contient quatre molécules, quelle est la probabilité de les trouver toutes ensemble dans le même compartiment ? Quelle est la probabilité de trouver deux molécules dans chaque compartiment ? Par quel facteur diffèrent ces deux probabilités ?

Remarque La probabilité de trouver toutes les molécules dans le même compartiment est égale à $1/N$, N étant le nombre total de molécules. Si le système contient une mole de gaz, $N = 6,02 \cdot 10^{23}$, cette probabilité est alors pratiquement nulle. Par contre, celle de trouver les molécules réparties par moitié entre les deux compartiments est immensément grande. Ainsi l'expansion spontanée d'un gaz pour occuper tout le volume disponible apparaît comme l'évolution vers l'état le plus probable que puisse prendre le système.

b) Micro-états – Configuration d'un état macroscopique

Nous avons déjà vu que l'état d'un système pouvait être décrit au niveau macroscopique (défini par la valeur des variables : pression, volume, température, concentration, etc.) et au niveau microscopique (défini par la position, la vitesse et l'énergie, à un instant donné, de toutes les particules constituant le système comme par exemple les molécules d'un gaz).

L'état microscopique (appelé **micro-état**) peut se modifier sans que l'état macroscopique en soit modifié. Ainsi, dans un gaz, les molécules changent continuellement de position, de vitesse et d'énergie sans que, pour autant, la pression ou la température varient. Il existe en règle générale un très grand nombre, appelé W , d'états microscopiques indiscernables permettant de réaliser une configuration d'un état macroscopique donné.

Par analogie, on pourrait dire qu'avec quatre pièces de monnaie, il y a six façons ($W = 6$) de réaliser la configuration 2 piles + 2 faces.

Chaque micro-état a , *a priori*, la même probabilité ($1/W$) de se réaliser, de sorte que la configuration d'un état macroscopique a d'autant plus de chances de se réaliser (elle est d'autant plus probable) qu'il y correspond un plus grand nombre de micro-états. C'était déjà le cas pour l'état « une molécule dans chaque compartiment » et c'est le cas, avec une probabilité immensément plus grande, pour l'état « même nombre de molécules (donc même pression) dans chaque compartiment » pour un gaz réel.

c) Relation de Boltzmann

À partir de ces considérations, nous pouvons donner une définition statistique à la fonction entropie que nous avons définie précédemment [12.4].

L'entropie S d'un système à l'équilibre dans un état donné, caractérisé par des variables macroscopiques, est une mesure, dans une échelle logarithmique, du nombre W d'états microscopiques dans lesquels le système peut se trouver :

$$S = k \ln W$$

k est la constante de Boltzmann, égale à R/N_A . Cette formule permet de relier entre elles les deux constatations faites précédemment :

- les transformations spontanées d'un système isolé se font avec création d'entropie ;
- la configuration d'un état macroscopique la plus probable est celle qui est réalisée par le plus grand nombre W de micro-états.

Dans la formule précédente, on voit que pour $W = 1$, $S = 0$. Cela est en accord avec la convention qu'une entropie nulle caractérise un état qui ne peut se réaliser que d'une seule façon : c'est le cas de toute substance cristalline à 0 K.

d) Mesure du désordre moléculaire

Au lieu de parler de la multiplicité des états microscopiques, on peut parler du désordre d'un système, d'autant plus grand que ces états sont plus nombreux. La valeur de l'entropie donne donc aussi une mesure de ce désordre et on peut dire que les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre.

Probabilité et désordre d'un état vont en effet de pair. L'exemple d'un jeu de cartes peut aider à le comprendre : si on bat un jeu classé, il devient désordonné et il n'y a pratiquement aucune chance pour qu'il se retrouve classé, même en le battant très longtemps. En effet, parmi tous les états microscopiques qu'il peut prendre ($52! = 8 \cdot 10^{67}$) un seul est ordonné et tous les autres sont désordonnés. La probabilité d'obtenir par hasard l'état ordonné est donc infime. Le passage spontané de l'ordre au désordre est possible, mais pas l'inverse.

Toutes les transformations au cours desquelles des particules (atomes, ions, molécules) se dispersent davantage, ou se mélangent, font augmenter le désordre et donc l'entropie. La détente d'un gaz dans un plus grand volume [11.2.2], la vaporisation d'un liquide, la mise en solution d'un corps, la dilution d'une solution sont dans ce cas.

Mais au lieu de considérer le désordre des particules par rapport à leur distribution dans l'espace, on pourrait aussi bien considérer leur distribution statistique par rapport aux valeurs possibles de leur énergie cinétique (dans le raisonnement du paragraphe, les deux cas auraient pu être des niveaux d'énergie). Une élévation de température augmente l'entropie d'un gaz, car l'intervalle de valeurs dans lequel peut se situer leur énergie cinétique augmente.

Cette notion de désordre correspond à l'idée d'une perte d'information sur l'état microscopique (position et énergie des particules).

QUESTION 12.B

Les réactions chimiques ne sont pas évoquées dans les exemples qui précèdent. Elles peuvent cependant aussi faire diminuer ou augmenter l'entropie selon qu'elles créent de l'ordre ou du désordre. Quel signe peut-on attribuer *a priori* à la variation d'entropie associée à chacune des réactions suivantes, en fonction des modifications qu'elles provoquent dans l'organisation de la matière ?



2 Bilan des grandeurs extensives

La variation d'une grandeur extensive, noté ΔX , lors d'une transformation quelconque peut s'écrire :

$$\Delta X = X_R + X_C$$

où X_R correspond à la variation de X due à un échange avec l'extérieur – c'est un terme d'échange, et X_C , à la variation de X qui s'est produite à l'intérieur du système.

Cette notion de bilan peut être généralisée pour toute grandeur extensive avec un terme d'échange et un terme de source.

Dans le cas particulier où le terme de source est toujours nul, on dit que la **grandeur** correspondante est **conservative**.

Nous avons vu précédemment que l'énergie interne est une grandeur conservative : c'est ce qu'exprime le premier principe de la thermodynamique où le travail et la chaleur sont des termes d'échange.

3 Facteurs de l'énergie

On peut constater que l'énergie peut s'exprimer par le produit de deux variables, une variable intensive qui indique le sens du déplacement et une variable extensive qui indique comment réagit le système qui a reçu de l'énergie.

Exemples pour l'énergie mécanique $\delta W = Fdl$, $\delta W = -pdV$. Les variables extensives l et V sont des grandeurs conservatives.

L'énergie thermique apparaît différente de l'énergie mécanique en ce sens que s'il est facile de trouver la grandeur intensive qui indique le sens dans lequel s'échange la chaleur, il n'est pas facile de trouver la grandeur extensive correspondante.

4 Notion d'entropie

Clausius (physicien allemand, 1822-1888), en 1854, a introduit en thermodynamique, sur une base mathématique et indépendamment de toute hypothèse physique, une fonction d'état appelée **entropie** S . Cette fonction est telle que sa variation dS au cours d'une transformation infinitésimale réversible s'exprime selon la relation :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

T est la température à laquelle le système échange réversiblement la chaleur δQ_{rev} avec son environnement. Cet échange de chaleur ne peut se faire réversiblement que si la température T du système est égale à celle de son environnement. En effet, si la température du système était différente de celle de son environnement, l'échange de chaleur serait irréversible.

L'entropie S est une grandeur d'état extensive qui se mesure en joules par kelvin et en joules par kelvin et par mole ($J \cdot K^{-1}$ ou $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$). Sa variation au cours d'une transformation, ΔS , est toujours la même quel que soit la manière dont elle s'effectue pourvu que les états initial et final restent les mêmes.

Le second principe de la thermodynamique affirme qu'au cours d'une transformation, l'entropie de l'univers (système + extérieur) ne peut que croître et jamais ne diminuer. Elle reste constante si la transformation est réversible et augmente si la transformation est irréversible. Cette affirmation peut se résumer par :

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

4.1 Deuxième principe de la thermodynamique

a) Cas des systèmes non isolés

Le deuxième principe de la thermodynamique indique que la variation de l'entropie, grandeur extensive et non conservative, d'un système fermé s'exprime selon :

$$dS = \delta S_R + \delta S_c \text{ ou encore } dS = \frac{\delta Q_R}{T} + \delta S_c$$

Le terme $\frac{\delta Q_R}{T}$ correspond aux transferts de chaleur provenant du milieu extérieur. Il caractérise l'entropie reçue δS_R . δQ_R correspond à la quantité de chaleur reçue positivement ou négativement à la température T . Le terme δS_c correspond à la création d'entropie au sein du système.

Pour une transformation monotherme réversible ($S_c = 0$) finie, conduisant le système d'un état d'équilibre initial I à un autre état d'équilibre F, on peut écrire :

$$\Delta S = S_F - S_I = S_R = \int_I^F \frac{\delta Q_{rev}}{T_e} = \frac{Q_{rev}}{T_e}$$

Le deuxième principe nous permet d'écrire pour cette même transformation finie effectuée irréversiblement entre les mêmes états I et F :

$$\Delta S = S_F - S_I = S_R + S_c \text{ avec } S_R = \frac{Q_{rev}}{T_e}$$

Des exemples illustreront le cas des transformations réversibles et irréversibles.

► Exemple de transformation isotherme réversible

Prenons le cas d'un gaz parfait subissant une détente isotherme réversible de l'état initial (T, V_I, P_I) à l'état final (T, V_F, P_F) [11.2.2]. Il a déjà été établi qu'au cours de cette transformation $dU = 0$ (car l'énergie interne du gaz parfait ne dépend que de la température), et donc que le travail fourni par le système est égal à tout moment à la chaleur reçue par celui-ci ($\delta Q_T = -\delta W_T$). On peut donc écrire pour la transformation finie :

$$Q_{rev} = -W_{rev} = nRT \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

La variation d'entropie du gaz pour cette transformation réversible, notée ΔS_{rev} , est donc :

$$\Delta S_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = S_R = nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

► Exemple de transformation monotherme irréversible

L'exemple peut être encore la détente du gaz parfait effectuée entre les mêmes états que précédemment, mais cette fois irréversiblement et de façon monotherme [11.2.2]. Au cours d'une transformation irréversible, la variation d'entropie du système, entre les mêmes états initial et final que précédemment, est la même qu'au cours de la transformation réversible. Comme précédemment, on a donc :

$$\Delta S_{irr} = S_R + S_c = nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

D'autre part, on a toujours pour le gaz parfait $\Delta U = 0$ et $Q_{irr} = -W_{irr}$. Par conséquent, la variation d'entropie du système, due à l'échange de chaleur avec l'extérieur, à la température T_e , est :

$$S_R = \frac{[p_{ext} (V_F - V_I)]}{T_e}$$

Nous verrons [12.5.3] que, en valeur absolue, $|W_{\text{irr}}| < |W_{\text{rev}}|$. On voit ainsi que :

$$S_C = nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) - \frac{[p_{\text{ext}}(V_F - V_I)]}{T_e} > 0$$

On a bien création d'entropie dans le système due à sa transformation irréversible.

b) Cas des systèmes isolés

Un système isolé [10.2.3] peut être le siège d'une transformation spontanée. Par exemple, une réaction chimique peut se produire dans un réacteur de volume invariable et isolé thermiquement de l'extérieur. Au cours de cette transformation, le système n'échange ni chaleur, ni travail, c'est-à-dire que $\delta S_R = 0$. Le deuxième principe s'écrit dans ce cas :

$$dS = \delta S_c > 0$$

L'entropie d'un système isolé qui se transforme spontanément ne peut qu'augmenter.

Les organismes vivants ne sont pas des systèmes isolés car ils échangent avec leur environnement de l'énergie sous différentes formes. Ils évoluent bien selon le deuxième principe de la thermodynamique avec lequel ils ne sont pas en contradiction.

La transformation opposée d'une transformation possible n'est pas spontanément possible, bien que la conservation de l'énergie au sein du système soit conforme au premier principe de la thermodynamique.

Si une transformation est effectuée réversiblement au sein d'un système isolé, son entropie reste constante.

5 Enthalpie libre

Le second principe de la thermodynamique nous a amenés à écrire une inégalité. C'est cette dernière qui permet d'introduire une flèche pour indiquer le sens dans lequel une transformation peut se produire spontanément. Nous avons vu que, pour une transformation infinitésimale spontanée, la variation d'entropie du système est la somme de deux termes [12.4.1] dont l'un, le terme d'échange δS_R , dépend de la chaleur δQ échangée par le système à la température T .

Pour une transformation isobare et isotherme d'un système, le terme d'échange s'écrit [11.3.2] :

$$\delta S_R = \delta Q(T, p)/T = dH(T, p)/T$$

Si la transformation est irréversible, on a nécessairement : $TdS(T, p) - dH(T, p) > 0$.

Les fonctions H , S , T et p caractérisent l'état du système ; il en sera de même d'une nouvelle fonction $H - TS$, notée G , appelée **énergie de Gibbs ou enthalpie libre** du nom du physicien américain Gibbs (1839-1903). L'expression précédente permet d'écrire que pour une transformation spontanée isobare et isotherme :

$$dG_{T,p} < 0$$

5.1 Définition d'un potentiel thermodynamique

a) Transformations isobares et monothermes

Nous venons de définir une nouvelle fonction d'état, $G = H - TS$, dont la variation due à la transformation spontanée, isobare et monotherme d'un système, est négative.

Remarque En mécanique, l'énergie potentielle et ses variations jouent un rôle analogue. Une évolution n'est possible spontanément que si elle fait diminuer l'énergie potentielle du système ($\Delta E_p < 0$), et elle se poursuit jusqu'à ce que celle-ci atteigne un minimum. Par exemple, une bille sur un plan incliné ne peut spontanément que descendre ; si elle parvient au fond d'une cuvette, elle s'y trouvera en équilibre stable, car tout déplacement ne pourrait que faire augmenter son énergie potentielle. Mais sur un plan horizontal, une bille se trouve en équilibre indifférent, puisqu'un déplacement ne fait pas varier son énergie potentielle ($\Delta E_p = 0$).

L'enthalpie libre a donc – comme l'énergie potentielle – le caractère d'un potentiel qui ne peut spontanément que diminuer et tendre vers un minimum. Par analogie avec la mécanique, cette fonction est appelée **potentiel thermodynamique** des transformations isobares et monothermes et notée $G_{T,p}$ (les lettres T et p portées en indice, indiquent que ces variables ont la même valeur avant et après la transformation).

Le deuxième principe peut alors s'énoncer de la façon suivante : au cours de sa transformation spontanée, monotherme et isobare, l'enthalpie libre d'un système ne peut que diminuer : lorsque sa valeur atteint un minimum, le système parvient à un état d'équilibre.

b) Transformations isochores et monothermes

Pour les transformations s'effectuant de façon monotherme sans variation du volume du système, on peut définir une autre fonction d'état, $A = U - TS$, appelée **énergie libre** ou **énergie de Helmholtz**.

Cette fonction d'état a aussi les propriétés d'un potentiel thermodynamique pour les transformations isochores et monothermes : on le note $A_{T,V}$.

On peut alors dire : au cours de sa transformation monotherme et isochore, l'énergie libre d'un système ne peut que diminuer ; lorsque sa valeur atteint un minimum, le système parvient à un état d'équilibre.

Cette fonction $A_{T,V}$ est moins utilisée que la fonction $G_{T,p}$, car les réactions chimiques sont plus souvent effectuées à pression constante (sous la pression atmosphérique) qu'à volume constant.

Il existe la même relation entre l'enthalpie libre G et l'énergie d'Helmholtz A qu'entre les fonctions H et U . Cela justifie les noms qui ont été donnés à ces dernières ; la signification du qualificatif « libre » est précisée dans le paragraphe suivant [12.5.3].

5.2 Critère de prédiction du sens des transformations spontanées

Pour prévoir le sens dans lequel un système peut se transformer spontanément, il suffit d'examiner le signe de la variation du potentiel thermodynamique dG qui accompagnerait la transformation envisagée :

- si $dG_{T,p} < 0$, l'enthalpie libre du système diminue pour la transformation envisagée qui peut donc se produire spontanément ;
- si $dG_{T,p} > 0$, l'enthalpie libre du système augmenterait pour la transformation envisagée : celle-ci ne peut donc pas se produire spontanément ;
- si $dG_{T,p} = 0$, l'enthalpie libre du système a atteint un minimum : le système est dans un état d'équilibre.

La valeur algébrique de $dG_{T,p}$ est donc à la fois un critère d'évolution et un critère d'équilibre. À partir de cette donnée thermodynamique essentielle, nous pourrions dire si une transformation est possible mais cette condition thermodynamique n'est pas suffisante pour que la transformation se produise effectivement. Nous verrons qu'il faut encore activer le système pour que la transformation démarre : il s'agit maintenant d'une condition cinétique. De même, un corps pesant posé sur un plan incliné doit descendre, mais il peut être retenu par des forces de frottement.

À partir de la définition de l'enthalpie libre, on peut exprimer sa variation $dG_{T,p}$:

$$dG_{T,p} = dH_{T,p} - TdS_{T,p}$$

Le signe de $dG_{T,p}$ dépend donc de la valeur absolue et du signe des deux variations $dH_{T,p}$ et $dS_{T,p}$ ainsi que de la valeur de la température.

À température suffisamment basse pour que le terme $TdS_{T,p}$ soit négligeable devant $dH_{T,p}$, le terme $dH_{T,p}$ est prépondérant : il imposera donc son signe.

À température suffisamment élevée pour que le terme $dH_{T,p}$ soit plus petit que le terme $TdS_{T,p}$, ce dernier imposera son signe.

Il existe une température pour laquelle :

$$dH_{T,p} = TdS_{T,p}$$

Dans ce cas, le système est dans un état d'équilibre puisque $dG_{T,p} = 0$.

On comprend ici que le critère proposé par Berthelot qui supposait que les réactions exothermiques ($dH_{T,p} < 0$) se produisaient spontanément n'est correct qu'à 0 K.

5.3 Notion de travail utilisable

Un système peut échanger du travail mécanique avec l'extérieur par des variations de son volume. Mais il peut aussi produire ou recevoir du travail sous d'autres formes, en particulier celle d'un travail électrique.

L'attaque du zinc par l'acide chlorhydrique, qui produit du dihydrogène et du chlorure de zinc, en fournit un exemple. On peut la réaliser par voie chimique directe, en mettant du zinc dans une solution d'acide chlorhydrique. Mais on peut aussi la réaliser dans une cellule électrochimique (ou pile), en associant deux demi-piles [20] dans lesquelles s'effectuent séparément la réaction d'oxydation du zinc (qui fournit deux électrons) et la réaction de réduction des ions hydrogène (qui consomment deux électrons).

Dans les deux cas, il y a dégagement de chaleur et production d'un travail mécanique contre la pression extérieure, puisque le volume augmente (dégagement de dihydrogène). Mais il est en outre possible d'obtenir de la pile un travail électrique, puisqu'elle peut débiter un courant dans un circuit extérieur. D'autre part, dans ces conditions, la réaction se produit dans le sens

opposé : en faisant passer un courant en sens opposé dans la cellule, on peut réduire les ions Zn^{2+} et oxyder H_2 (on réalise une électrolyse).

À partir des relations de définition de A et G et des deux principes de la thermodynamique, il est possible de donner une signification aux variations $dA_{T,V}$ et $dG_{T,p}$ liées à toute transformation isotherme effectuée réversiblement :

$$dU_T = \delta Q_{\text{rev}}(T) + \delta W_{\text{rev}}(T) - p dV(T)$$

où δW_{rev} est le travail non mécanique et $dS_T = \delta Q_{\text{rev}} / T$

On voit que : $d(U - TS)_{T,V} = \delta W_{\text{rev}}(T, V)$ et $d(U + pV - TS)_{T,p} = \delta W_{\text{rev}}(T, p)$.

Ainsi $dA_{T,V}$ et $dG_{T,p}$ représentent le travail échangé réversiblement à la température T , autre que le travail dû à la pression extérieure : ce travail, non mécanique, peut être électrique par exemple. C'est pour cette raison que les variations $dA_{T,V}$ et $dG_{T,p}$ représentent une énergie libre (au sens de récupérable ou utilisable). Le terme TdS est appelé « énergie liée », c'est-à-dire non utilisable. Le travail échangé réversiblement avec l'extérieur est le travail maximal. Sinon il y a création d'entropie [12.4.1] qui apparaît sous forme de chaleur et le travail échangé est inférieur à $dA_{T,V}$ ou $dG_{T,p}$.

Dans le cas de la pile de l'exemple précédent, la réversibilité exige que la transformation soit contrôlée de façon qu'elle se réalise de manière infiniment progressive : l'intensité du courant débité par la pile doit être infiniment petite. Dans ces conditions, le travail électrique obtenu est maximal. Si le courant est plus fort, une partie de l'énergie libérée par la réaction est transformée en chaleur par effet Joule, et le travail récupérable est plus faible.

Ces conclusions sont également applicables à une transformation qui consommerait du travail. Le travail à fournir au système est minimal si la transformation s'effectue réversiblement. En d'autres termes, quand une transformation s'effectue de manière non réversible (ce qui est toujours le cas des transformations réelles), on est toujours perdant : le travail à fournir est plus grand et le travail à récupérer est plus petit.

QUESTION 12.C

Les accumulateurs électriques (ou batteries) peuvent fonctionner dans les deux sens. En y faisant circuler un courant, pour les charger, on provoque une transformation chimique qui peut ensuite se produire en sens opposé en fournissant du courant. Peut-on espérer récupérer à l'utilisation la totalité de l'énergie fournie antérieurement ? Si oui, à quelles conditions ? Si non, pourquoi ?

Mots clés

- Énergie libre
- Enthalpie libre
- Entropie
- État macroscopique
- État microscopique
- Potentiel thermodynamique
- Probabilité (d'un état)
- Spontanéité (d'une transformation)
- Travail utilisable

Savoirs et savoir-faire

- 1 Énoncer le deuxième principe et son application aux systèmes isolés et non isolés.
- 2 Énoncer le critère de spontanéité d'une transformation, et le critère de l'état d'équilibre.
- 3 Discuter des possibilités de transformation spontanée et /ou d'équilibre, en fonction de la température.

Testez-vous



Réponses p. 289

12.1 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. L'entropie n'est pas une fonction d'état.
- ☐ b. La variation d'entropie d'un système mesure la chaleur échangée irréversiblement avec son environnement.
- ☐ c. La chaleur ne peut pas être échangée réversiblement entre un système et son environnement.
- ☐ d. La variation d'entropie d'un système entre deux états ne dépend pas du chemin suivi.

12.2 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. Lorsqu'un système se transforme irréversiblement, il y a création d'entropie.
- ☐ b. L'entropie est une grandeur conservative.
- ☐ c. Le rapport de la chaleur échangée irréversiblement à la température est une fonction d'état.
- ☐ d. La variation d'entropie d'un système qui se transforme spontanément de façon monotherme est supérieure au terme dû à l'échange de chaleur.

12.3 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. L'entropie S d'un système est une mesure du nombre d'états macroscopiques dans lesquels le système peut se trouver.
- ☐ b. L'entropie S d'un système est une mesure du nombre d'états microscopiques dans lesquels le système peut se trouver.
- ☐ c. Le désordre dans lequel se trouve un système est lié à la multiplicité des états macroscopiques.
- ☐ d. La configuration d'un état macroscopique la plus probable est celle qui est réalisée avec le plus grand nombre W de micro-états.
- ☐ e. La relation de Boltzmann relie le nombre d'états microscopiques W à l'entropie S par la relation $W = k \cdot \ln[S]$.

12.4 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. L'entropie d'un gaz est nulle.
- ☐ b. L'entropie d'une substance solide est plus élevée que l'entropie de la même substance gazeuse.

- ☐ c. L'entropie d'une substance pure cristallisée à 0 K est nulle.
- ☐ d. L'entropie d'une substance pure augmente avec la température.
- ☐ e. L'entropie d'une espèce simple sous la pression de référence est nulle à 25 °C.

12.5 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. L'enthalpie libre ou énergie de Gibbs est une fonction d'état.
- ☐ b. L'enthalpie libre est définie selon la relation $G = H + T \cdot S$.
- ☐ c. L'énergie libre est définie selon la relation $A = U + T \cdot S$.
- ☐ d. L'enthalpie libre et l'énergie libre sont liées par la relation $G = A + p \cdot V$.

12.6 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. La variation d'enthalpie libre d'une transformation spontanée est négative.
- ☐ b. La variation d'enthalpie libre d'une transformation spontanée isobare est négative.
- ☐ c. La variation d'enthalpie libre d'une transformation spontanée isochore est négative.
- ☐ d. Le potentiel thermodynamique des transformations isobares et monothermes est $G_{T,p}$.
- ☐ e. Le potentiel thermodynamique des transformations isochores et monothermes est $A_{T,V}$.
- ☐ f. Les réactions exothermiques sont les plus probables.



Entraînez-vous

Réponses p. 613

Variations d'entropie

12.a Supposons que, pour passer d'un état 1 à un état 2 d'un système, il existe trois chemins possibles : A (irréversible), B (irréversible) et C (réversible).

- 1) La variation d'entropie associée à la transformation est-elle la même dans les trois cas ?
- 2) La création irréversible d'entropie $\Delta_i S$ est-elle la même pour les deux chemins irréversibles ?

12.b Examinez la table des entropies de référence figurant dans l'Annexe 5 et repérez les corps qui ont les entropies les plus faibles ou les plus fortes. Quelle caractéristique les oppose et peut expliquer ces différences ?

12.c Si on mélange 1 litre d'eau à 20 °C et 1 litre d'eau à 60 °C, on obtient 2 litres d'eau à 40 °C. L'entropie de l'eau initialement chaude diminue et celle de l'eau initialement froide augmente, mais l'entropie totale du système augmente (l'égénéralisation des températures est spontanée). Montrez-le, d'abord par un raisonnement qualitatif simple sans calcul, puis par le calcul.

12.d Soumises à des températures de plus en plus élevées, les molécules finissent toutes par se dissocier en atomes : à très haute température, il n'existe pas de molécule.

Justifiez cette observation en montrant que, pour toute réaction de dissociation, du type $XY = X + Y$, il doit effectivement exister une température au-delà de laquelle la dissociation est spontanée ($dG_{T,p} < 0$).

- 12.e** La variation d'enthalpie libre dG_T° liée à une transformation spontanée peut-elle se calculer directement à partir de dH_T° et dS_T° ? Sinon pourquoi ?

Réponses aux QCM

Énoncés p. 287

- 12.1 d-** *Se référer à la section 12.4 Notion d'entropie.*
- 12.2 a et d-** *Se référer à la section 12.4 Notion d'entropie.*
- 12.3 b et d-** *Se référer à la section 12.4 Notion d'entropie.*
- 12.4 c et d-** *Se référer à la section 12.4 Notion d'entropie.*
- 12.5 a et d-** *Se référer à la section 12.5 Enthalpie libre.*
- 12.6 d et e-** Ce n'est que pour les transformations isobares et monothermes que l'enthalpie libre joue le rôle de potentiel thermodynamique (isochores et monothermes pour l'énergie libre). *Se référer à la section 12.5 Enthalpie libre.*

Caractérisation thermodynamique de la matière

Introduction

Après avoir introduit les fonctions thermodynamiques enthalpie, entropie et enthalpie libre, il est intéressant de voir comment ces fonctions peuvent être utilisées pour décrire la matière dans les différents états physiques où elle existe. On peut trouver celle-ci à l'état pur mais aussi dans des mélanges. Nous utiliserons alors la méthode thermodynamique qui invente des concepts – tels que la fugacité ou l'activité – permettant de décrire des situations complexes à l'aide d'équations simples.

Nous insisterons aussi sur le fait que les fonctions thermodynamiques n'ont généralement pas besoin d'être connues d'une façon absolue car elles interviennent par leur différence. Il convient alors d'introduire des états de référence auxquels on pourra toujours comparer les états étudiés.

Préalables

- Énergie interne et enthalpie.
- Fonctions d'état.
- Entropie, Énergie libre, Enthalpie libre.

1 Corps purs

1.1 Grandeurs thermodynamiques de référence

Les valeurs absolues de certaines grandeurs thermodynamiques (U , H , S , G , A , par exemple) ne sont pas nécessaires dans la plupart des applications thermodynamiques. Seules les variations de ces grandeurs qui résultent d'une transformation ou encore de la variation de la température, de la pression ou de la composition d'un mélange peuvent être mesurées facilement ou calculées. C'est pourquoi il est commode de définir un état de référence, caractérisé par la valeur, notée X° , prise par toute fonction thermodynamique X . On peut alors comparer la valeur X caractérisant un état donné à la valeur caractérisant l'état de référence X° (nous préférons le terme français de « référence » au terme anglais « standard » couramment utilisé).

Remarque On retrouve la même situation avec la hauteur dont on ne mesure qu'une variation. C'est pourquoi on a été amené à choisir une hauteur de référence. On définit alors l'altitude par la différence de hauteur entre le lieu considéré et le lieu pris comme référence.

Pour simplifier les données, il est commode d'attribuer la valeur 0 à la hauteur de référence. En France, le lieu de référence pour la hauteur est au bord de la mer Méditerranée, en un point précis de Marseille. C'est ainsi qu'on dit couramment que l'altitude du mont Blanc est de 4 807 m et que celle du mont Everest est de 8 848 m. La différence de hauteur entre les deux sommets n'est égale à 4 041 m que si l'état de référence de hauteur est le même pour tous les pays.

L'état de référence, pour toute grandeur thermodynamique X caractérisant un corps, choisi arbitrairement et accepté internationalement, est un état d'agrégation (noté z) de cette espèce pure, sous la pression de référence p^0 et à une température T .

La valeur de référence pour la pression a été fixée à 10^5 Pa (= 1 bar) en 1982 par l'IUPAC.

Auparavant cette valeur était fixée à 1 atmosphère de référence (= 101 325 Pa) ; aussi trouve-t-on encore des tables thermodynamiques de valeurs de référence prises pour cette valeur de la pression (appelée en France pression normale).

Cet état de référence est le plus couramment utilisé pour les transformations chimiques les plus simples (où le seul travail pris en compte est le travail mécanique qui s'exerce contre les forces de pression). Toutefois, lorsqu'on considère des transformations plus complexes comme les transformations électrochimiques (où on doit prendre en compte un travail électrique) ou encore les transformations biochimiques (qui s'effectuent le plus souvent à 37 °C et à un pH de 7), on est amené à choisir d'autres états de référence.

Les grandeurs de référence $X^\circ(A)$, $X^\circ(B)$, etc., caractérisant les corps purs A, B, etc., permettront de calculer toute grandeur thermodynamique X° , caractérisant l'ensemble de ces corps purs :

$$X^\circ = X^\circ(A) + X^\circ(B) + \dots$$

ou en introduisant les grandeurs molaires de référence $X_m^\circ(A)$ et $X_m^\circ(B)$:

$$X^\circ = n(A) X_m^\circ(A) + n(B) X_m^\circ(B)$$

Voyons maintenant les états particuliers de la matière qui sont choisis comme état de référence pour attribuer la valeur zéro à chaque fonction thermodynamique.

1.2 Définition d'une origine pour les grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques sont des grandeurs extensives qui dépendent de la quantité de substance considérée. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons aux grandeurs intensives correspondantes, relatives à une mole de substance, et notée X_m .¹

a) Troisième principe de la thermodynamique ; origine des entropies

Le **troisième principe de la thermodynamique**, énoncé par Nernst, postule que lorsque la température d'un système fermé tend vers 0 K, toute variation d'entropie, due à une réaction

1. L'IUPAC indique que l'indice m peut être omis s'il est évident qu'il s'agit d'une grandeur molaire et qu'il n'y a aucun risque d'ambiguïté. Sur le plan pédagogique, il nous paraît important de toujours noter cet indice m car nous estimons qu'il y a toujours des risques d'ambiguïté.

entre solides cristallisés purs, tend vers une valeur finie, indépendante de toutes les variables d'état et de la nature du système. Afin de pouvoir calculer des entropies absolues, on décide conventionnellement de prendre pour origine des entropies la valeur à 0 K des corps purs cristallisés parfaitement ordonnés.

$$S_o(0 \text{ K}) = 0$$

On peut ainsi trouver dans les tables de données thermodynamiques (voir Annexe 5) les valeurs absolues des entropies caractérisant toute espèce chimique pure (notée C), prise dans un état d'agrégation z (qu'il faut préciser), sous la pression de référence (p°) et à 298,15 K, soit $S_m^\circ(C; z; 298,15 \text{ K})$.

Exemples de valeurs d'entropie molaire de référence à 298,15 K :

$$S_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 130,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 188,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

QUESTION 13.A

Pourquoi le troisième principe de la thermodynamique ne s'applique-t-il qu'aux espèces pures, et non aux mélanges ?

b) Origine des enthalpies et des enthalpies libres

Par convention internationale, l'enthalpie de toute espèce simple pure S , dans son état d'agrégation le plus stable sous la pression de référence p° et à 298,15 K, est égale à zéro :

$$H^\circ(S; z; 298,15 \text{ K}) = 0$$

Rappelons qu'une espèce simple est constituée d'une seule catégorie d'atomes (N_2 , H_2 , O_2 ...) par opposition à une espèce composée qui est constituée d'atomes différents (H_2O , NH_3 ...). Il ne faut donc pas confondre le mot élément avec l'expression espèce simple.

À partir de cette origine, nous verrons que l'enthalpie de toute espèce chimique pure C dans un état d'agrégation z , à 298,15 K, $H_m^\circ(C; z; 298,15 \text{ K})$ est prise égale à son enthalpie de formation de référence à partir des espèces simples à cette même température.

Exemples de valeurs d'enthalpie molaire de formation de référence, $\Delta_f H_m^\circ$, à 298,15 K (extraites de tables de données) :

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

► Enthalpie libre

Par analogie avec les conventions choisies pour l'enthalpie, on est conduit à attribuer la valeur zéro à l'enthalpie libre molaire de référence des espèces chimiques pures simples qui sont considérées comme des substances de référence lorsqu'elles sont sous la pression de référence,

à 298,15 K dans leur état d'agrégation le plus stable. Dans ce cas, l'enthalpie libre molaire de toute espèce chimique composée pure est prise égale à son enthalpie libre de formation de référence à 298,15 K.

QUESTION 13.B

À partir des données thermodynamiques de référence concernant le dihydrogène, le dioxygène et la vapeur d'eau, calculer la valeur de l'enthalpie libre molaire de référence de la vapeur d'eau à 298,15 K.

1.3 Variation de l'énergie interne et de l'enthalpie avec la température, à p constante

Nous avons vu que l'énergie interne et l'enthalpie des gaz parfaits ne variaient pas avec la pression (ou le volume) [11.2.2b]. Rappelons que l'énergie interne (et donc aussi l'enthalpie) des états incompressibles (liquides ou solides) ne varie pratiquement pas avec la pression. Par contre, l'énergie interne et l'enthalpie des espèces chimiques varient avec la température selon des relations que nous allons expliciter. Pour cela, comme nous l'avons déjà fait précédemment, nous commencerons par établir ces relations dans le cas de transformations infinitésimales [11.2] pour lesquelles la température varie, toutes les autres variables d'état étant supposées constantes. À partir de la relation établie précédemment [11.2.1a], nous pouvons alors écrire pour des gaz :

$$\delta Q_V = C_V dT \quad \text{et} \quad \delta Q_p = C_p dT$$

où C_V et C_p sont les capacités calorifiques caractéristiques des corps purs considérés, qui peuvent échanger de la chaleur avec leur environnement, soit à volume constant, soit à pression constante. Pour des phases incompressibles (liquides ou solides), nous écrirons simplement : $\delta Q = dU = CdT \approx dH$.

Dans ces conditions, si l'enthalpie d'un corps pur est connue à une température T_1 , il sera possible, par intégration des relations différentielles précédentes, de calculer son enthalpie à une température T_2 , dès lors qu'on connaît sa capacité calorifique (les valeurs de ces capacités calorifiques sont reportées dans des tables thermodynamiques pour les espèces connues, voir Annexe 5).

On peut d'abord supposer, qu'en première approximation, dans le domaine des températures comprises entre T_1 et T_2 , les capacités calorifiques ne varient pas avec la température ; dans ce cas, on écrira simplement :

$$H(T_2) = H(T_1) + C_p (T_2 - T_1) \quad \text{et} \quad U(T_2) = U(T_1) + C_V (T_2 - T_1)$$

Dans le cas où il n'est plus possible de négliger les variations des capacités calorifiques avec la température, on admet une loi de variation du type¹ :

$$C_p = a + bT + cT^2$$

1. On peut aussi trouver une variation du type : $C_p = a + bT + c/T$.

Dans ce cas, on obtient : $H(T_2) = H(T_1) + a(T_2 - T_1) + (b/2)(T_2^2 - T_1^2) + c \ln(T_2 / T_1)$.

et il faut alors écrire :

$$H(T_2) = H(T_1) - a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

Il est important de noter que la variation $H(T_2) - H(T_1)$ est faible par rapport à la valeur de $H(T)$: il ne s'agit que d'un terme correctif qui, habituellement, est exprimé en joule par mole d'espèce, alors que l'enthalpie d'une espèce est généralement exprimée en kJ par mole d'espèce.

Si l'espèce considérée change d'état dans le domaine de température considéré, il faudra en tenir compte en ajoutant à la variation $H(T_2) - H(T_1)$ la variation d'enthalpie due au changement d'état [14.1] qui est reportée dans les tables de valeurs thermodynamiques pour chaque espèce chimique B (voir Annexe 5).

1.4 Variation de l'entropie avec la température à pression constante

Une élévation de température doit provoquer un accroissement d'entropie. En effet, elle augmente l'agitation des molécules et la dispersion de leurs vitesses (ou de leurs énergies) entre un plus grand nombre de valeurs [8.3.3c].

Nous savons que pour élever la température d'un corps de T_1 à T_2 , il faut lui fournir une quantité de chaleur $Q = n \cdot C_{p,m}(T_2 - T_1)$ à pression constante (ou $n \cdot C_{v,m}(T_2 - T_1)$ à volume constant) [11.2.1].

Dans la mesure où la température varie au cours de ce transfert de chaleur, le calcul de la variation d'entropie nécessite une intégration :

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \frac{dT}{T}$$

Si, en première approximation, on peut considérer que C_p est indépendant de T , on peut écrire :

$$S(T_2) - S(T_1) = nC_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

sinon C_p doit être remplacé par son expression en fonction de T (de la forme $a + bT + cT^2$) et l'intégration porte sur plusieurs termes en T .

Si dans le domaine de température considéré ($T - 298$ K) il se produit des changements d'état, il faudra en tenir compte [14.1].

1.5 Variation de l'enthalpie libre d'une espèce avec la température à pression constante : équation de Gibbs-Helmholtz

À partir de la définition de l'enthalpie libre ($G = H - TS$) et de l'expression de l'enthalpie et de l'entropie en fonction de la température, il est possible d'exprimer la variation de l'enthalpie libre en fonction de la température. Toutefois, on peut obtenir plus simplement cette variation.

Il suffit de s'appuyer sur le fait que la dérivée de l'enthalpie libre en fonction de la température prise à pression constante est égale – au signe près – à l'entropie¹ : $(\partial G/\partial T)_p = -S$

On peut aussi écrire : $-S = (G - H) / T$ ou encore : $(\partial G/\partial T)_p - G/T = -H/T^2$

et si on tient compte de ce que : $(\partial G/\partial T)_p - G/T = (\partial(G/T)/\partial T)_p$, il vient :

$$(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2$$

Cette relation est connue sous le nom d'équation de Gibbs-Helmholtz.

1.6 Variation de l'enthalpie libre d'une espèce avec la pression, à température constante

Les transformations isobares envisagées ne sont pas toujours effectuées sous la pression de référence. Il faut donc pouvoir évaluer la variation d'enthalpie libre due à une variation de pression.

Les variations de pression sont pratiquement sans effet sur l'état des solides et des liquides (sauf pour des pressions très élevées). Dans ce cas, on pourra, en première approximation, confondre l'enthalpie libre d'une espèce pure condensée se trouvant sous la pression p , $G(p)$, avec enthalpie libre de référence G° . Par contre, les variations de pression entraînent des variations d'enthalpie libre d'une espèce gazeuse.

a) Cas du gaz pur (supposé parfait)

Lorsqu'un gaz échange réversiblement du travail mécanique et de la chaleur avec son environnement, nous avons vu [13.1.5] que son enthalpie libre varie selon :

$$dG = Vdp - S dT$$

Si la transformation est isotherme, on peut écrire : $dG_T = V(T) dp$.

Ainsi, pour une variation finie de la pression qui passe de la pression de référence, p^0 , à une valeur p , l'enthalpie libre varie selon l'expression :

$$G(T, p) = G^0(T) + \int_{p^0}^p V(T) dp$$

où $G^0(T)$ est l'enthalpie libre de référence du gaz (pur sous la pression p^0).

Dans le cas d'un gaz parfait, on a $V = nRT/p$ et l'enthalpie libre molaire du gaz ($G_m = G/n$) devient :

$$G_m(T, p) = G_m^0(T) + \int_{p^0}^p RT \frac{dp}{p} = G_m^0(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right)$$

L'enthalpie libre molaire joue un rôle important dans toutes les transformations de la matière, c'est pourquoi on lui donne un symbole particulier, $\mu(B)$, et un nom particulier, **potentiel chimique**, qui rappelle que l'enthalpie libre est une fonction potentielle. Par définition, le

1. Lorsqu'un gaz échange réversiblement du travail mécanique et de la chaleur avec son environnement,

- son énergie interne varie : $dU = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}}$ où $\delta W_{\text{rev}} = -pdV$
- son entropie varie : $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$
- son enthalpie libre varie : $dG = dU + d(pV) - d(TS)$, soit : $dG = Vdp - SdT$

potentiel chimique de l'espèce B est égal à la variation de l'enthalpie libre du mélange (ou de la solution) due à l'addition d'une mole de l'espèce B, sans variation des autres paramètres (température, pression et composition du mélange) ; ces paramètres sont portés en indice dans la relation de définition.

Dans le cas particulier d'un gaz parfait pur, il n'y a pas de variation de composition et à température et pression constantes, l'enthalpie libre est simplement proportionnelle à la quantité de matière. On peut alors écrire :

$$\mu(p, T) = (\partial G / \partial n(B))_{T, p} = G(T, p) / n(B) = G_m(B, T, p)$$

soit :

$$\mu(T, p) = G_m^0(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right)$$

b) Cas du gaz pur réel : notion de fugacité

Le comportement d'un gaz réel diffère de celui d'un gaz parfait. La variation de l'enthalpie libre de ce gaz avec la pression devra tenir compte des interactions qui existent entre les molécules et ne s'exprimera plus aussi simplement que dans le cas d'un gaz parfait. On introduit alors la fonction **fugacité**, notée f , qui est égale à la pression fictive sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était parfait pour posséder l'enthalpie libre $G_m(T, p)$. C'est en quelque sorte une pression corrigée de telle sorte que :

$$\mu(T, p) = G_m^0(T) + RT \ln \left(\frac{f}{f^0} \right)$$

Dans ces conditions, le potentiel chimique d'un gaz réel pur s'écrit :

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{f}{f^0} \right)$$

2 Mélanges et solutions

2.1 Définitions

Nous rappellerons tout d'abord les définitions recommandées par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC en anglais).

Le terme **mélange** est utilisé pour décrire une phase [10.6] gazeuse, ou liquide, ou solide contenant plus d'une substance, lorsque les substances sont toutes considérées de la même manière.

C'est ainsi qu'on parlera habituellement de mélanges gazeux : les gaz sont généralement miscibles entre eux et forment un mélange homogène. De plus, même si les gaz ne sont pas parfaits [8.3.1c], les interactions entre leurs molécules sont faibles [7.3]. Pour cette raison, les constituants d'un mélange gazeux ont les mêmes propriétés chimiques qu'à l'état pur. Ainsi le dioxygène présent dans l'air donne-t-il les mêmes réactions (d'oxydation, de combustion, etc.)

que le dioxygène pur ; ces réactions peuvent toutefois être ralenties du fait de la dilution des réactifs dans le mélange.

Le terme **solution** est utilisé pour décrire une phase liquide ou solide contenant plus d'une substance quand, par commodité, une substance (appelée **solvant**) est traitée différemment des autres substances (appelées **solutés**).

Le mot solution s'applique particulièrement bien à une phase liquide. Nous pourrions alors dire qu'une solution est un système homogène, dont les constituants sont divisés et dispersés au niveau moléculaire.

Nous connaissons de nombreux exemples de solutions liquides qui peuvent contenir soit un gaz (boissons gazeuses contenant du dioxyde de carbone), soit un autre liquide (eau d'un radiateur de voiture additionnée d'antigel), soit un solide (eau de mer contenant divers sels).

Les interactions entre le solvant et le (ou les) soluté(s) peuvent avoir des effets importants sur les propriétés des constituants de la solution, au point que certaines réactions sont possibles seulement dans certains types de solvants.

Le mot solution s'applique très rarement à une phase solide. Ce n'est qu'exceptionnellement que des métaux forment une solution homogène (exemple : cuivre-argent). Dans ce cas, les constituants de la solution forment une phase solide homogène ; au niveau moléculaire, les atomes occupent de façon aléatoire les nœuds d'un même réseau cristallin [9] et ne peuvent pas être distingués.

2.2 Expression de la composition chimique

a) Composition d'un mélange

On définit la composition d'un mélange en évaluant la contribution de chaque constituant à une propriété du mélange par une fraction (appelée parfois titre). Selon la propriété concernée, on peut définir :

- la **fraction massique** $w(B)$ par le rapport de la masse de chaque constituant B , $m(B)$, à la masse totale du mélange, $\Sigma m(B)$: $w(B) = m(B) / \Sigma m(B)$
- la **fraction volumique** $\phi(B)$ par le rapport du volume de chaque constituant B , $V(B)$, au volume total du mélange V : $\phi(B) = V(B) / V$
- la **fraction molaire**¹ $x(B)$ par le rapport de la quantité de chaque constituant B , $n(B)$, à la quantité totale de mélange, $\Sigma n(B)$: $x(B) = n(B) / \Sigma n(B)$

► Mélange de gaz parfaits : notion de pression partielle

La loi du gaz parfait s'applique à n'importe quel gaz, quelle que soit sa nature, dans la mesure seulement où on convient de le supposer parfait. Dans le cas d'un mélange de plusieurs gaz, supposés parfaits, le volume total du mélange, sa pression globale et la quantité totale de gaz n qu'il contient satisfont à la relation $pV = nRT$, comme lorsqu'il s'agit d'un gaz pur.

On peut alors considérer que la pression totale sous laquelle se trouve le mélange est la somme des contributions dues à la pression exercée par chaque constituant, appelée **pression partielle**.

1. Le symbole $x(B)$ est réservé aux mélanges liquides ou solides. Si le mélange est gazeux, le symbole $y(B)$ est recommandé.

La pression partielle d'un gaz dans un mélange est une notion théorique qui peut être définie comme la pression qui existerait si ce gaz occupait seul le même volume que le mélange (la température étant la même dans les deux cas).

Plus précisément, chaque constituant d'un mélange gazeux apporte à la pression totale une contribution proportionnelle à sa fraction molaire dans le mélange. Si n_i est la quantité de matière d'un constituant i , n_t la quantité totale de gaz dans le mélange, la pression partielle p_i de ce constituant est liée à la pression totale p_t par la relation :

$$p_i = \frac{n_i}{n_t} \cdot p_t = y_i \cdot p_t$$

$y_i = n_i / n_t$ est appelé fraction molaire du constituant i dans la phase gazeuse.

On peut vérifier la loi de Dalton exprimant que la somme des pressions partielles est égale à la pression totale :

$$\frac{n_1}{n_t} \cdot p_t + \frac{n_2}{n_t} \cdot p_t + \dots + \frac{n_i}{n_t} \cdot p_t = \frac{n_1 + n_2 + \dots + n_i}{n_t} \cdot p_t = \frac{n_t}{n_t} \cdot p_t = p_t$$

La loi du gaz parfait s'applique à la fois au mélange et à chacun de ses constituants. Pour chacun d'eux, on peut écrire une équation d'état de la forme $p_i V = n_i RT$.

b) Composition d'une solution

La caractéristique essentielle d'une solution est sa **concentration** en espèces dissoutes, également appelées **solutés**, qui peut se définir de plusieurs façons :

- *masse de soluté par unité de volume de solution* : la concentration s'exprime alors en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (ou une unité dérivée, par exemple $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) ; son symbole est, pour un soluté désigné par B, ρ_B (ρ est la lettre grecque prononcée rho) ;
- *quantité de soluté par unité de volume de solution* : la concentration ainsi définie est parfois appelée **molarité** ; elle s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (ou une unité dérivée, par exemple $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Son symbole est, pour un soluté B : c_B , $c(\text{B})$ ou $[\text{B}]$. Une solution contenant $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de soluté B est parfois appelée solution molaire et notée « solution 1 M » où M est utilisé pour symboliser $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- *quantité de soluté par unité de masse de solvant* : la concentration ainsi définie porte le nom de **molalité**. Elle s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ et son symbole est m (ou encore b pour éviter toute confusion avec la masse). La molalité présente l'intérêt d'être indépendante de la température, contrairement à la molarité (le volume de la solution varie avec la température, en raison de la dilatation des liquides).

Il est important de bien comprendre la différence entre une quantité de matière et une concentration. La concentration exprime le rapport entre la quantité de soluté et la quantité de solvant, c'est une grandeur intensive [10.3.1], indépendante du volume considéré.

On obtient des solutions de même concentration en dissolvant 1 mole (40 g) de soude dans 0,5 litre d'eau, ou 3 moles (120 g) dans 1,5 litre. Dans les deux cas, la concentration (quotient de la quantité de soluté par le volume de la solution) est égale à 2 moles par litre. Mais il est évident que la deuxième solution contient cependant une plus grande quantité de soude que la première.

La quantité de soluté peut être comparée à la population totale d'un pays, et la concentration à la densité de cette population (en habitants par km²). Deux populations égales, réparties sur des territoires de superficie différente, ne présentent pas la même densité. Une population moins nombreuse qu'une autre peut cependant être plus dense que celle-ci.

QUESTION 13.C

Comment peut-on associer par analogie (ou comparaison) chacun des termes de la première liste (1, 2, 3) avec l'un des termes de la seconde (A, B, C) ?

1. Le volume d'une solution	A. Le prix d'achat d'un terrain
2. Sa concentration	B. Son prix au m ²
3. La quantité de soluté qu'elle contient	C. Sa surface

2.3 Expression de l'enthalpie libre d'un mélange ou d'une solution en fonction des potentiels des constituants chimiques

L'enthalpie libre d'un mélange n'est pas égale à la somme des enthalpies libres de chaque constituant pur car les propriétés de chaque constituant dépendent de la composition. Pour retrouver une loi d'additivité analogue à celle que nous avons écrite précédemment [13.1.1] pour l'ensemble des corps purs, on utilise la notion de potentiel chimique définie précédemment pour un corps pur [13.1.6a]. Dans le cas des constituants d'un mélange, il correspond à la variation de l'enthalpie libre du mélange (ou de la solution) due à l'addition d'une mole de constituant B sans variation des autres paramètres (température, pression, composition du mélange). Mathématiquement, et de façon très générale, cela peut s'écrire :

$$\mu(B) = \left(\frac{\partial G}{\partial n(B)} \right)_{T, p, n(A)}$$

Les paramètres qui restent constants sont portés en indice dans l'expression du potentiel chimique. La notation $n(A)$ portée en indice signifie que la composition de la phase reste constante.

Nous utiliserons, sans la démontrer, la relation donnant l'enthalpie libre d'un mélange en fonction des potentiels chimiques de ses constituants A, B, etc. :

$$G = n(A) \mu(A) + n(B) \mu(B) + \dots$$

► Cas d'un système multiphasé : constituant en équilibre entre deux phases

Dans un réacteur fermé, nous verrons qu'un liquide est en équilibre avec sa phase vapeur [14.1.2b]. L'enthalpie libre de ce système diphasé s'obtient en faisant la somme des enthalpies libres de chaque phase (liquide et gaz) :

$$G_{T, p} = n(B, l) \mu(B, l) + n(B, g) \mu(B, g)$$

Lorsque le liquide se vaporise (à température et pression constantes), une quantité de liquide, $dn(B, l)$, passe à l'état gazeux.

Dans un système fermé, le principe de la conservation de la matière implique que :

$$n(\text{B}, \text{l}) + n(\text{B}, \text{g}) = \text{Cte et donc : } dn(\text{B}, \text{l}) = -dn(\text{B}, \text{g})$$

La vaporisation se fait avec une variation d'enthalpie libre $dG_{T,p}$ telle que¹ :

$$dG_{T,p} = [\mu(\text{B}, \text{l}) - \mu(\text{B}, \text{g})] dn(\text{B}, \text{l})$$

La vaporisation ne peut se faire que si $dG_{T,p} / dn(\text{B}, \text{l}) < 0$, c'est-à-dire si :

$$\mu(\text{B}, \text{l}) > \mu(\text{B}, \text{g})$$

Nous en tirerons une remarque importante : un constituant passe spontanément dans la phase où son potentiel chimique est le plus faible. La vaporisation cesse lorsque les potentiels sont devenus égaux dans les deux phases : $\mu(\text{B}, \text{l}) = \mu(\text{B}, \text{g})$.

Cette relation est très générale : dans un système multiphasé, à l'équilibre, le potentiel d'un constituant est le même dans toutes les phases ($\alpha, \beta, \dots$) où il est présent :

$$\mu(\text{B}, \alpha) = \mu(\text{B}, \beta)$$

2.4 Propriétés des mélanges et des solutions idéales

Les mélanges et les solutions les plus simples sont ceux dans lesquels les interactions entre molécules sont très faibles. Pour décrire ces mélanges et solutions, on utilise le modèle de la **solution idéale** qui constitue une approximation convenable.

Dans une solution idéale, un certain nombre de propriétés sont additives : la propriété de la solution idéale (notée X^{id}) est égale à la somme des propriétés de chaque constituant pur. Ceci est vrai :

- pour le volume : $V^{\text{id}} = \sum n(\text{B}) V_{\text{m}}^*(\text{B})$ où $V_{\text{m}}^*(\text{B})$ est le volume molaire de B pur ;
- pour l'enthalpie : $H^{\text{id}} = \sum n(\text{B}) H_{\text{m}}^*(\text{B})$ où $H_{\text{m}}^*(\text{B})$ est l'enthalpie molaire de B pur.

a) Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange idéal de gaz parfaits

Dans un mélange idéal de gaz parfaits, chaque constituant B du mélange est supposé se comporter comme s'il était seul. Le potentiel chimique du constituant B est égal à son enthalpie libre molaire qui s'écrit de la même façon que pour un gaz pur, à condition de remplacer la pression p par la pression partielle $p(\text{B})$ qui s'écrit [13.2.2a] en fonction de sa fraction molaire $y(\text{B})$ dans le mélange gazeux et de la pression totale, p , du mélange :

$$p(\text{B}) = y(\text{B}) \cdot p$$

Le potentiel chimique du constituant B s'écrit alors :

$$\mu(\text{B}, p, T) = G_{\text{m}}^{\circ}(\text{B}, T) + RT \ln[p/p^{\circ}] + RT \ln[y(\text{B})]$$

1. Cette relation implique que les variations de potentiel chimique sont liées par la relation de Gibbs-Duhem : $n(\text{B}, \text{l}) d\mu(\text{B}, \text{l}) + n(\text{B}, \text{g}) d\mu(\text{B}, \text{g}) = 0$.

Cette relation montre que l'état de référence du gaz B est le gaz B pur ($y(B) = 1$) pris sous la pression de référence ($p = p^\circ$).

Par la suite, c'est cette expression du potentiel chimique que nous utiliserons dans l'étude des mélanges gazeux.

b) Potentiel chimique d'un constituant liquide ou solide d'une solution idéale

La relation établie pour un mélange idéal de gaz parfaits peut être généralisée pour les solutions idéales liquides ou solides si on suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre les différentes espèces de la solution. On peut écrire :

$$\mu(B, z, T, p) = G_m^\circ(B, z, T) + RT \ln x(B)$$

où $x(B) (= n(B)/n_{\text{total}})$ est la fraction molaire du constituant B dans la solution et où $G_m^\circ(B, z, T)$ est l'enthalpie libre molaire du constituant pur ($x(B) = 1$) dans l'état d'agrégation z considéré (liquide ou solide).

Dans le cas d'une solution diluée, nous utiliserons cette relation pour le solvant, noté A :

$$\mu(A, l, T) = G_m^\circ(A, l, T) + RT \ln x(A)$$

et dans le cas d'un solide B, supposé être pur dans sa phase, pour lequel nous écrirons :

$$\mu(B, s, T) = G_m^\circ(B, s, T)$$

2.5 Propriétés des solutions et des mélanges réels

a) Notion de grandeurs molaires partielles

Dans une solution ou un mélange réel, il faut tenir compte des interactions entre les molécules des différentes espèces chimiques. On constate dans ce cas que les propriétés de la solution ou du mélange ne sont pas égales à la somme des propriétés des constituants purs car celles-ci dépendent de leur concentration dans la solution ou le mélange. Pour retrouver une loi d'additivité analogue à celle que nous avons écrite précédemment [13.2.3] pour l'ensemble des corps purs, on introduit le concept de **grandeur molaire partielle** qui a la valeur que possède la grandeur considérée pour une mole du constituant B dans la solution ou le mélange, à la concentration, la température et la pression considérées. On peut dire encore que la grandeur molaire partielle correspond à la variation de la propriété X de la solution ou du mélange due à l'addition d'une mole d'un constituant B sans variation des autres paramètres (température, pression, composition du mélange).

Mathématiquement, on définira la grandeur molaire partielle notée $X_m(B)$ par la relation :

$$X_m(B) = (\partial X / \partial n(B))_{T, p, n(A)}$$

On dit que $X_m(B)$ est la dérivée partielle de la propriété X de la solution par rapport à la quantité de B ajoutée à la concentration considérée (la notation $(n(A))$ en indice, signifie que toutes les quantités de constituant, autre que B, sont maintenues constantes) et à la température et la pression considérées. Ces variables sont portées en indice dans la relation de définition.

Les grandeurs molaires partielles dépendent donc de la concentration en B de la solution ou du mélange.

C'est ainsi qu'on peut définir un volume molaire partiel, $V_m(B) = (\partial V / \partial n(B))_{T, p, (n(A))}$, et une enthalpie molaire partielle, $H_m(B) = (\partial H / \partial n(B))_{T, p, (n(A))}$.

La propriété X caractérisant le mélange ou la solution s'écrira en fonction des grandeurs molaires partielles selon :

$$X = n(A) X_m(A) + n(B) X_m(B) + \dots$$

b) Potentiel chimique des constituants d'une solution réelle, activité relative

Les solutions réelles, pour lesquelles il faut tenir compte des interactions entre les différentes espèces chimiques, ne peuvent plus être supposées idéales. Pour simplifier l'expression du potentiel chimique, on introduit la notion d'activité relative $a(B)$ pour disposer d'une expression du même type que celle que nous avons utilisée pour les mélanges idéaux :

$$\mu(B) = \mu^\circ(B) + RT \ln a(B)$$

Dans le cas d'un mélange où tous les constituants auraient des concentrations du même ordre de grandeur, l'activité relative $a(B)$ peut être définie à partir de la fraction molaire de B dans le mélange, par la relation :

$$a(B) = \gamma(B) \cdot x(B)$$

où le coefficient d'activité $\gamma(B)$ a une valeur qui dépend de $x(B)$; l'activité relative $a(B)$ est, comme la fraction molaire, un nombre pur sans dimension. Elle apparaît comme une fraction molaire corrigée pour tenir compte des interactions qui existent dans la solution par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ .

Mais dans le cas des solutions, où les solutés sont en concentration beaucoup plus faible que le solvant, on caractérise habituellement la composition en solutés à l'aide de la concentration molaire, $c(B) = n(B) / V$ [13.2.2b] ; on peut alors définir une activité relative par la relation :

$$a(B) = \gamma(B) \cdot c(B) / c^\circ$$

où c° est la concentration caractérisant un état de référence où le soluté étant infiniment dilué serait égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: il s'agit d'un état virtuel. L'activité relative ainsi définie est encore un nombre pur sans dimension.

La valeur de $\gamma(B)$ est d'autant plus voisine de 1 que les solutions sont plus diluées (car les interactions sont plus faibles)¹.

L'état d'agrégation de référence ainsi que l'activité de référence (corps pur ou constituant infiniment dilué) devront toujours être précisés pour pouvoir donner une valeur au potentiel chimique de référence $\mu^\circ(B, T, z)$.

Nous avons reporté dans le tableau 13.1 les différentes définitions de l'activité d'un constituant selon l'état considéré.

1. Par la suite nous supposerons les solutions ou mélanges idéaux : dans cette approximation nous supposerons $\gamma(B) = 1$.

Tableau 13.1 Tableau récapitulatif des définitions de l'activité relative du constituant B d'un mélange ou d'une solution.

L'activité relative du constituant B d'un mélange ou d'une solution est définie soit à partir de sa fraction molaire $x(B)$, soit à partir de sa concentration molaire $c(B)$; mais elle ne peut s'identifier à ces variables que dans le cas des solutions ou mélanges idéaux. Dans le cas des solutions ou mélanges réels, elle en diffère par le facteur γ et représente une fraction molaire ou une concentration corrigée pour que les lois établies pour les solutions ou mélanges idéaux restent valides.

État physique du mélange ou de la solution	Définition de l'activité	État de référence ($a(B) = 1$)
• gazeux	$a(B) = \gamma(B) y(B)$	– gaz pur ($y(B) = 1$; $\gamma(B) = 1$) sous la pression de référence p°
• liquide – solvant – soluté	$a(B) = \gamma(B) x(B)$ $a(B) = \gamma(B) c(B)/c^\circ$	– solvant pur liquide ($x(B) = 1$) – soluté infiniment dilué à la concentration $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (état fictif)
• solide	$a(B) = \gamma(B) x(B)$	solide pur ($x(B) = 1$)

En conclusion

- Excepté dans le cas particulier des solutions solides, chaque solide présent dans le milieu réactionnel constitue une phase pure indépendante car les solides ne sont pas miscibles entre eux. Son activité est donc toujours égale à 1, que le solide soit sous la pression de référence ($p^\circ = 1 \text{ bar}$) ou non. Son potentiel chimique de référence est alors égal, comme dans le cas d'une espèce pure, à son enthalpie libre molaire $G_m^\circ(B)$.
- D'une façon très générale, le potentiel chimique est une grandeur intensive représentative de tout constituant B présent dans un mélange constituant une phase avec l'activité $a(B)$ dans un système mono ou multiphasé dont l'enthalpie libre s'écrit, comme nous l'avons déjà vu [13.2.3] :

$$G = \sum n(B) \mu(B) = : G = \sum [n(B) \mu^\circ(B) + RT \ln a(B)]$$

Les transformations chimiques, ou les échanges de matière entre phases (dissolution, précipitation, changements d'état...), se produisent spontanément dans le sens d'une diminution du potentiel chimique. Nous avons vu [13.2.3] qu'un constituant passe d'une phase à une autre si, dans cette autre phase, son potentiel chimique est plus faible que dans celle où il se trouve, et le transfert de matière cesse lorsque les potentiels sont devenus égaux dans les deux phases. On peut y voir une analogie avec la circulation des charges jusqu'à l'égalisation des potentiels électriques ou encore l'égalisation des pressions entre deux enceintes communicantes contenant un gaz. En utilisant la diminution du potentiel chimique comme critère de prévision des transformations spontanées, on peut interpréter de manière unifiée un grand nombre de situations ou de phénomènes.

Mots clés

- Activité relative
- Équation de Gibbs-Helmholtz
- États de référence
- Fraction massique
- Fraction molaire
- Fraction volumique
- Grandeur molaire partielle
- Mélanges et solutions
- Molalité
- Molarité
- Origine des entropies
- Potentiel chimique
- Pression partielle

Savoirs et savoir-faire

- 1 Énoncer le troisième principe de la thermodynamique.
- 2 Comment varient avec la température l'enthalpie et l'entropie ?
- 3 Énoncer et justifier la relation liant le potentiel chimique d'un constituant et son activité relative.
- 4 Donner les définitions concernant les mélanges et les solutions ; comment exprime-t-on dans ce cas la composition chimique.



Testez-vous

Réponses p. 306

13.1 L'état de référence thermodynamique (ou état standard) d'une substance chimique est défini comme étant :

- ☐ a. l'état de la substance pure à la température ambiante
- ☐ b. l'état de la substance pure sous la pression de référence à une température T
- ☐ c. l'état de la substance gazeuse sous la pression atmosphérique à la température ambiante
- ☐ d. l'état de la substance pure sous la pression atmosphérique à une température T

13.2 Donner la définition correcte d'une origine pour les grandeurs thermodynamiques suivantes :

- ☐ a. L'origine des entropies est celle des espèces pures cristallisées sous la pression de référence à 25 °C.
- ☐ b. L'origine des entropies est celle des espèces pures cristallisées sous la pression de référence à 0 K.
- ☐ c. L'origine des enthalpies est celle des espèces simples à 0 K sous la pression de référence.
- ☐ d. L'origine des enthalpies est celle des espèces simples pures sous la pression de référence à 25 °C.

- ☐ e. L'origine des enthalpies libres est celle des espèces chimiques simples pures sous la pression de référence à 25 °C.

13.3 Donner les affirmations correctes concernant la variation avec la température et la pression des grandeurs thermodynamiques suivantes :

- ☐ a. L'énergie interne des gaz parfaits varie avec la pression.
- ☐ b. L'énergie interne des phases incompressibles ne varie pas avec la pression.
- ☐ c. L'enthalpie d'un gaz varie avec la température.
- ☐ d. La capacité calorifique d'une substance ne varie pas avec la température.
- ☐ e. L'entropie d'une substance diminue quand la température augmente.

13.4 Donner les affirmations correctes concernant la variation avec la température et avec la pression des grandeurs thermodynamiques suivantes :

- ☐ a. L'équation de Gibbs-Helmholtz donne la variation de l'enthalpie libre avec la pression à température constante.
- ☐ b. La dérivée de l'enthalpie libre par rapport à la température, prise à

pression constante, est égale, au signe près, à l'entropie.

- ☐ c. L'enthalpie libre d'une substance condensée varie avec la pression.
- ☐ d. Le potentiel chimique d'une substance pure est égale à son enthalpie libre molaire.
- ☐ e. La fugacité est égale au volume occupé par un gaz qui possède l'enthalpie libre $G_m(T, p)$

13.5 Un mélange de gaz contient 4 g de diazote, 4 g de dioxyde de carbone et 12 g d'argon. Les valeurs des masses molaires du diazote, du dioxyde de carbone et de l'argon sont respectivement 28, 44 et 40. Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes.

- ☐ a. les fractions molaires des gaz dans le mélange sont :

$$x_{N_2} = 0,26 ; x_{Co_2} = 0,26 ; x_A = 0,48$$

- ☐ b. les fractions molaires des gaz dans le mélange sont :

$$x_{N_2} = 0,14 ; x_{Co_2} = 0,09 ; x_A = 0,30$$

- ☐ c. les fractions massiques des gaz dans le mélange sont :

$$w_{N_2} = 0,20 ; w_{Co_2} = 0,40 ; w_A = 0,40$$

- ☐ d. les fractions massiques des gaz dans le mélange sont :

$$w_{N_2} = 0,20 ; w_{Co_2} = 0,20 ; w_A = 0,60$$

- ☐ e. les fractions massiques des gaz dans le mélange sont :

$$w_{N_2} = 0,26 ; w_{Co_2} = 0,17 ; w_A = 0,57$$

13.6 Donner les affirmations correctes concernant les propriétés des mélanges et des solutions :

- ☐ a. Le volume d'une solution est égal à la somme des volumes occupés par chaque constituant pur.
- ☐ b. Le volume d'un mélange idéal est égal à la somme des volumes occupés par chaque constituant.

- ☐ c. L'enthalpie d'une solution est égale à la somme des enthalpies de chaque constituant pur.

- ☐ d. L'enthalpie d'un mélange idéal est égal à la somme des enthalpies de chaque constituant pur.

13.7 Donner les affirmations correctes concernant les grandeurs molaires partielles :

- ☐ a. Le volume partiel d'un constituant d'une solution est égal au volume occupé par une mole du constituant pur.

- ☐ b. L'enthalpie molaire partielle d'un constituant d'un mélange est égale à la variation de l'enthalpie du mélange due à l'addition d'une mole du constituant pur.

- ☐ c. Le volume total d'un mélange est égal à la somme des volumes molaires partiels de chaque constituant.

- ☐ d. L'enthalpie d'un mélange est égale à la somme des produits des enthalpies molaires partielles de chaque constituant par les quantités de ces derniers présents dans le mélange.

13.8 Quelle est la valeur de la molalité d'une solution obtenue en dissolvant 4 g de soude (dont la valeur de la masse molaire est 40) dans 0,5 litre d'eau :

- ☐ a. 2
- ☐ b. 0,8
- ☐ c. 0,2
- ☐ d. 0,36

13.9 Donner les affirmations correctes concernant le potentiel chimique et l'activité relative d'un constituant d'un mélange :

- ☐ a. Le potentiel chimique d'un constituant d'un mélange est égal à son enthalpie libre molaire.

- ☐ b. L'activité relative d'un constituant d'un mélange idéal est égale à la fraction molaire de ce constituant.

- ☐ c. L'activité relative d'un constituant d'une solution idéale est égale à la valeur de la concentration de ce constituant.
- ☐ d. L'état de référence d'un constituant d'un mélange gazeux est le gaz pur sous la pression de référence.
- ☐ e. L'activité relative d'un solide pur est égale à l'unité.
- ☐ f. L'état de référence d'un constituant d'une solution est le soluté infiniment dilué à la concentration de 1 mol.



Entraînez-vous

Réponses p. 614

- 13.a** Dans un cylindre muni d'un piston immobile, on introduit 0,1 mole de diazote et 0,3 mole d'argon. Le mélange se trouve à la pression de 1 bar (piston libre et sans masse).
- a) Quelle est la valeur de la pression partielle de chacun des gaz ?
 - b) On ajoute au mélange 4,4 g de dioxyde de carbone CO_2 . Quelles sont les pressions partielles des trois gaz, dans chacune des hypothèses suivantes :
 - la pression totale n'a pas varié (piston libre) ;
 - le volume n'a pas varié (piston bloqué dans sa position initiale).

Réponses aux QCM

Énoncés p. 304

- 13.1 b-** *Se référer à la section 13.1 Espèces pures.*
- 13.2 b, d et e-** *Se référer à la section 13.1 Espèces pures.*
- 13.3 b et c-** *Se référer à la section 13.1 Espèces pures.*
- 13.4 b-** *Se référer à la section 13.1 Espèces pures.*
- 13.5 d-** $n_{\text{N}_2} = (4 / 28) \text{ mol}$; $n_{\text{CO}_2} = (4 / 44) \text{ mol}$; $n_{\text{A}} = (12 / 40) \text{ mol}$; $n_{\text{total}} = 0,53 \text{ mol}$
 $x_{\text{N}_2} = 0,14 / 0,53 = 0,26$; $x_{\text{CO}_2} = 0,09 / 0,53 = 0,17$; $x_{\text{A}} = 0,30 / 0,53 = 0,57$
 $w_{\text{N}_2} = 4 / 20 = 0,20$; $w_{\text{CO}_2} = 4 / 20 = 0,20$; $w_{\text{A}} = 12 / 20 = 0,60$
Se référer à la section 13.2 Mélanges et solutions.
- 13.6 b et d-** *Se référer à la section 13.2 Mélanges et solutions.*
- 13.7 b, c et d-** *Se référer à la section 13.2 Mélanges et solutions.*
- 13.8 c-** *Se référer à la section 13.2 Mélanges et solutions.*
- 13.9 b, c, d, e et f-** *Se référer à la section 13.2 Mélanges et solutions.*

Changements d'état physique de la matière Diagramme de phases

Introduction

Ce chapitre présente les méthodes de caractérisation des changements d'état de corps purs à l'aide de grandeurs thermodynamiques (enthalpie, entropie, enthalpie libre) ; ceci nous permettra de calculer, à partir des valeurs données dans les tables de données thermodynamiques à 298,15 K, la valeur de ces grandeurs pour toute espèce chimique prise dans n'importe quelles conditions de température et de pression.

Nous nous proposons aussi de présenter le diagramme de phases des espèces chimiques pures qui présente le domaine d'existence des trois états solide (cristallin), liquide et gazeux dans des conditions déterminées de température et de pression. Ce diagramme permet de prévoir les conditions dans lesquelles se produisent les changements d'état et aussi de prévoir les effets d'une modification de ces conditions. Nous présenterons aussi le diagramme de phases des solutions diluées.

L'aspect thermodynamique théorique ne sera pas développé ici. Dans une approche de caractère expérimental, nous chercherons essentiellement à montrer ce qu'on peut faire dire à ce diagramme, et comment on peut l'utiliser.

Préalables

- Enthalpie, entropie, enthalpie libre [11] ; [12].
- Grandeurs thermodynamiques de référence [13.1.1].
- Prévion du sens des transformations spontanées [12].

1 Changements d'état des corps purs

1.1 Nature des changements d'état

Nous n'envisagerons ici que les changements d'état les plus fondamentaux [8.1] des espèces pures :

- la fusion qui fait passer de l'état solide cristallisé à l'état liquide,
- la solidification qui fait passer de l'état liquide à l'état solide,
- la vaporisation qui fait passer de l'état liquide à l'état gazeux,
- la condensation qui fait passer de l'état gazeux à l'état liquide (ou solide),
- la sublimation qui fait passer de l'état solide à l'état gazeux.

1.2 Grandeurs molaires de changement d'état de référence de l'espèce B pure

Lorsqu'une espèce chimique B passe d'un état à un autre, les grandeurs thermodynamiques caractérisant B varient. On considère habituellement une mole de substance prise dans un état de référence, caractérisée par des grandeurs molaires de référence notées X_m^0 [13.1.1]. Nous écrirons alors $\Delta_t X_m^0(B)$ la variation de la grandeur X_m^0 pour la transformation t de l'espèce B, que nous appellerons grandeur molaire de référence de transformation (sans dire variation de la grandeur X).

Exemples

- enthalpie molaire de référence de vaporisation de B :

$$\Delta_{vap} H_m^0(B) = H_m^0(B, g) - H_m^0(B, l)$$

- entropie molaire de référence de fusion de B :

$$\Delta_{fus} S_m^0(B) = S_m^0(B, l) - S_m^0(B, s)$$

Les températures normales de vaporisation et de fusion (pour une pression égale à 101 325 Pa) sont reportées dans les tables de données thermodynamiques, pour un grand nombre d'espèces chimiques B (Annexe 5) ainsi que les enthalpies molaires de référence de vaporisation et de fusion correspondantes.

La vaporisation et la fusion sont des transformations qui s'effectuent de façon isobare et isotherme. Pour ces transformations réversibles, on peut donc écrire [12.4.1a] :

$$\Delta_{vap} S = Q_{T,p} / T = \Delta_{vap} H / T$$

Il est facile d'en déduire les entropies molaires de référence de vaporisation et de fusion pour les températures normales d'ébullition et de fusion, $T_{éb}(B)$ et $T_{fus}(B)$:

$$\Delta_{vap} S_m^0(B) = \Delta_{vap} H_m^0(B) / T_{vap}(B) \text{ et } \Delta_{fus} S_m^0(B) = \Delta_{fus} H_m^0(B) / T_{fus}(B)$$

Compte tenu des données précédentes et de la définition de l'enthalpie libre, on voit aisément que les enthalpies libres molaires de référence de vaporisation et de fusion sont nulles pour les températures d'ébullition et de fusion normales :

$$\Delta_{vap} G_m^0(B) = \Delta_{vap} H_m^0(B) - T_{vap}(B) \Delta_{vap} S_m^0(B) = 0$$

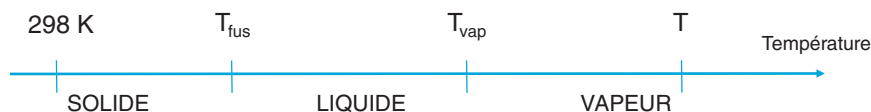
$$\Delta_{fus} G_m^0(B) = \Delta_{fus} H_m^0(B) - T_{fus}(B) \Delta_{fus} S_m^0(B) = 0$$

1.3 Calcul des grandeurs molaires de référence de l'espèce B pure à la température T

Les températures normales de fusion et de vaporisation sont caractéristiques de chaque espèce B. Il est donc indispensable, pour chaque calcul des valeurs d'enthalpie et d'entropie à une température T, de savoir quel est l'état le plus stable à 298 K et comment se situe la température T considérée par rapport aux températures normales de changements d'état.

Pour la suite de ces calculs, nous prendrons le cas le plus général où les températures normales de fusion et d'ébullition sont comprises entre 298 K et la température T considérée (tous les autres cas s'en déduiront facilement).

Prenons le cas où, à la pression normale (101 325 Pa), l'espèce B est solide à 298 K et gazeuse à la température T selon le schéma suivant :



a) Enthalpie molaire de référence de l'espèce B pure à la température T

Le calcul de l'enthalpie molaire de référence d'une espèce B à la température T ($\neq 298$ K) se calcule en prenant en compte les variations d'enthalpie dues aux changements d'état. On écrira :

$$H_m^0(B, T > T_{vap}) = H_m^0(B, 298K) + \int_{298K}^{T_{fus}} C_{p,m}(B, s) dT + \Delta_{fus} H_m^0(B) \\ + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} C_{p,m}(B, l) dT + \Delta_{vap} H_m^0(B) + \int_{T_{vap}}^T C_{p,m}(B, g) dT$$

b) Entropie molaire de référence de l'espèce B pure à la température T

On sait que l'état de référence, pris comme origine des entropies, est l'état de l'espèce B pure cristallisée à 0 K [13.1.2]. Le calcul de l'entropie molaire de référence d'une espèce B pure à la température T ($\neq 0$ K) se calcule théoriquement comme précédemment [14.1.3a] ; il faut aussi prendre en compte les variations d'entropies liées aux changements d'état. On pourra ainsi écrire :

$$S_m^0(B, T > T_{vap}) = \int_{0K}^{T_{fus}} \frac{C_{p,m}(B, s)}{T} dT + \frac{\Delta_{fus} H_m^0(B)}{T_{fus}} \\ + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_{p,m}(B, l)}{T} dT + \frac{\Delta_{vap} H_m^0(B)}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^{298K} \frac{C_{p,m}(B, g)}{T} dT$$

Dans la pratique, on n'a jamais à effectuer la totalité de ce calcul. Les tables thermodynamiques (voir Annexe 5) donnent la valeur $S_m^0(B, 298.15K)$ de l'entropie des corps purs dans l'état où ils se trouvent sous la pression de référence à 298,15 K. Si on a besoin de l'entropie

d'une espèce pure dans un autre état d'agrégation à une autre température, il suffit donc de prendre, pour base de départ du calcul, son entropie molaire de référence à 298 K.

À partir des relations précédentes, on obtient donc :

$$S_m^0(B, g, T_{vap}) = S_m^0(B, l, T_{vap}) + \frac{\Delta_{vap} H_m^0(B)}{T_{vap}}$$

$$S_m^0(B, l, T_{fus}) = S_m^0(B, s, T_{fus}) + \frac{\Delta_{fus} H_m^0(B)}{T_{fus}}$$

Remarque Dans la mesure où la vaporisation et la fusion sont des phénomènes endothermiques (il faut fournir de l'énergie à une substance pour la vaporiser ou la faire fondre), on vérifie avec les relations précédentes que l'entropie d'un gaz est plus élevée que celle d'un liquide, qui elle-même est plus élevée que celle d'un solide. Ceci est en accord avec le fait que l'état gazeux est plus désordonné que l'état liquide, qui lui-même est plus désordonné que l'état solide [12.4.2d].

c) Enthalpie libre molaire de référence de l'espèce B pure à la température T

À partir des tables de données et de la formule de définition de l'enthalpie libre, il n'y a donc pas de difficulté à connaître l'enthalpie libre molaire de référence de chaque espèce B à la température T :

$$G_m^0(B, z, T) = H_m^0(B, z, T) - TS_m^0(B, z, T)$$

où z est l'état d'agrégation de l'espèce pure B à la température T, sous la pression de référence.

1.4 Prévision des changements d'état

Nous pouvons prédire le changement d'état d'une espèce B en calculant l'enthalpie libre. A l'aide des tables de données relatives aux changements d'état, il est possible de prévoir l'état de l'espèce B. A titre d'exemple, prenons le cas de la vaporisation de l'eau.

Dans les tables de données, on trouve :

- la température normale de vaporisation de l'eau : 373 K ;
- l'enthalpie molaire de référence de vaporisation de l'eau à 373 K : $\Delta_{vap} H_m^0 = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

CAS 1 : On se propose de calculer l'enthalpie libre de vaporisation, $\Delta_{vap} G_m^0$, à la température normale de vaporisation de l'eau, $T_{vap} = 373 \text{ K}$.

On peut, tout d'abord, calculer l'entropie molaire de référence de vaporisation de l'eau à 373 K :

$$\Delta_{vap} S_m^0(B) = \Delta_{vap} H_m^0(B) / T_{vap}(B) = 44 \cdot 10^3 / 373 = 118 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

On peut vérifier qu'à 100 °C (373 K) :

$$\Delta_{vap} G_m^0(373\text{K}) = \Delta_{vap} H_m^0(373\text{K}) - T_{vap} \cdot \Delta_{vap} S_m^0(373\text{K}) = 0$$

Cette expression mathématique traduit qu'à 373 K, l'eau liquide est en équilibre avec sa vapeur sous la pression atmosphérique normale.

CAS 2 : Nous pouvons également calculer l'enthalpie libre de vaporisation à une température inférieure à la température normale de vaporisation de l'eau. Prenons par exemple une température de 368 K.

Si nous supposons, en première approximation, que l'enthalpie et l'entropie de vaporisation ne varient pas dans l'intervalle de température considéré, on peut écrire :

$$\Delta_{\text{vap}} G_m^0(368\text{K}) = 44 \cdot 10^3 - 368 \cdot 118 = 580 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette variation d'énergie de Gibbs molaire est positive : il faut se garder de dire trop rapidement qu'en dessous de 100 °C, l'eau ne se vaporise pas spontanément car on sait pertinemment que, même à la température ambiante, l'eau s'évapore.

Rappelons que le terme $\Delta_{\text{vap}} G_m^0(368\text{K})$ indique la variation d'énergie de Gibbs correspondant au passage d'une mole d'eau liquide à l'état de vapeur d'eau à 368 K, sous la pression atmosphérique de référence. Or on sait que la vapeur d'eau ne peut pas se trouver, en dessous de 100 °C, en équilibre avec l'eau liquide sous la pression atmosphérique. Cet état n'est donc pas un état stable possible : il est donc logique de prévoir que la vaporisation de l'eau à 95 °C jusqu'à 1 bar n'est pas spontanée.

CAS 3 : Reprenons le calcul pour une température supérieure à la température normale de vaporisation. Par exemple, à 378 K, on trouve :

$$\Delta_{\text{vap}} G_m^0(378\text{K}) = 44 \cdot 10^3 - 378 \cdot 118 = -60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette variation d'enthalpie libre négative traduit mathématiquement une observation courante : il est possible, à 378 K, d'obtenir de la vapeur d'eau sous la pression atmosphérique, qui n'est pas égale à la pression de la vapeur d'eau saturante à cette température ; dans ces conditions, la vaporisation est spontanée.

2 Équilibres diphasés

On appelle équilibres diphasés les systèmes qui contiennent deux phases en équilibre.

2.1 Équilibre liquide/vapeur

a) Ébullition et condensation

Lorsqu'on chauffe suffisamment un liquide, il entre en ébullition. Celle-ci comporte un aspect visible macroscopique (la formation de bulles qui montent à la surface du liquide), et un aspect invisible, sauf sur une période d'observation suffisamment longue (la disparition progressive du liquide qui se transforme en gaz).

On peut constater, si on a mis un thermomètre dans le liquide chauffé régulièrement, que sa température reste constante pendant toute la durée de la vaporisation. La dernière goutte de liquide est à la température où la vaporisation a commencé (fig. 14.1).

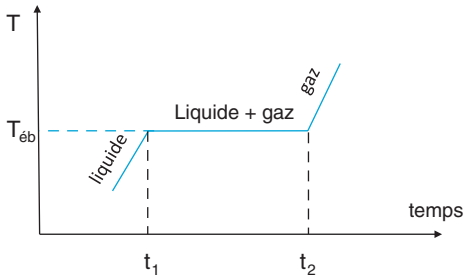


Figure 14.1 – Analyse thermique d'un liquide.

Lorsqu'un liquide est chauffé régulièrement, sa température augmente en fonction du temps jusqu'au moment où elle atteint la température normale de vaporisation ($T_{éb}$) : pendant toute la vaporisation du liquide, sa température reste égale à $T_{éb}$. Lorsque la dernière goutte de liquide disparaît, la température recommence à augmenter.

Ainsi, la température de l'eau contenue dans une casserole posée sur une plaque électrique s'élève jusqu'à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (si la pression atmosphérique vaut exactement $101\,325\text{ Pa}$), puis reste constante pendant l'ébullition, quelle que soit la puissance électrique dissipée. L'énergie apportée par la plaque électrique ne sert plus à élever la température de l'eau, mais à vaporiser l'eau à température constante (la vaporisation cesse si on éteint la plaque) : il faut de l'énergie pour vaincre les forces de cohésion et séparer les molécules [7.3]

On appelle **enthalpie molaire de vaporisation**, notée $\Delta_{vap}H_m$, la chaleur nécessaire pour vaporiser une mole de liquide à température constante. On trouvera dans l'annexe 5 les valeurs de la température normale de vaporisation ainsi que de l'enthalpie molaire de vaporisation pour quelques composés.

Remarque L'intensité des interactions moléculaires (forces de van der Waals, liaison hydrogène [7.3]) influe à la fois sur la température normale de vaporisation [tableau 7.3 ; exercice 7.b] et sur l'enthalpie molaire de vaporisation, qui varient dans le même sens d'un composé à un autre dans une même famille.

La première est en relation avec l'énergie cinétique nécessaire à une molécule pour s'échapper du liquide, la seconde avec le travail à fournir pour éloigner deux molécules l'une de l'autre.

La transformation opposée, condensation du gaz en liquide, a lieu par refroidissement, à la même température que la vaporisation. Elle donne lieu au même palier de température, et elle est décrite par la courbe de la figure 14.1 parcourue de haut en bas et non plus de bas en haut. Le liquide cède alors au milieu extérieur l'énergie qui correspond au travail produit par les forces de cohésion, pour rapprocher les molécules (c'est l'enthalpie de condensation qui est égale à l'enthalpie de vaporisation changée de signe).

Une conclusion importante se dégage de ce qui précède : à quantité de matière égale, l'état gazeux possède une énergie plus grande que l'état liquide. Il ne s'agit pas seulement de l'énergie cinétique des molécules, mais également de l'énergie potentielle associée aux forces d'interaction.

Un réfrigérateur fonctionne grâce à l'existence de cette différence d'énergie entre le liquide et le gaz. Un fluide à l'état liquide se vaporise dans une canalisation située à l'intérieur du réfrigérateur, auquel il emprunte sa chaleur de vaporisation. Le gaz qui en résulte va ensuite se condenser dans une autre partie du circuit, à l'extérieur du réfrigérateur, et rend à l'atmosphère la chaleur prise à l'intérieur.

Les pompes à chaleur fonctionnent sur le même principe, mais selon un processus opposé. Elles prennent de la chaleur dans l'atmosphère ou dans une rivière, et la restituent à l'intérieur d'une maison.

D'autres aspects de la vaporisation-condensation doivent encore être étudiés, notamment l'influence de la pression sur la température d'ébullition.

On pourrait penser que le liquide existe seulement aux températures inférieures à sa température normale d'ébullition, et que le gaz n'existe qu'aux températures supérieures à celle-ci. Mais il est facile de s'apercevoir qu'il n'en est rien. En effet, l'eau, à l'air libre, s'évapore plus ou moins vite, même à des températures inférieures à 100 °C : les feuilles sèchent après la pluie, le niveau baisse dans les marais salants où l'eau de mer abandonne son sel. Donc, dès la température ordinaire, l'eau existe simultanément sous les deux formes liquide et vapeur.

Cela est vrai pour tous les liquides : s'il existe un espace libre au-delà de leur surface, il est toujours occupé par une quantité plus ou moins grande de la vapeur correspondante. La forme liquide n'existe jamais seule.

b) Vaporisation dans un réacteur fermé : pression de vapeur saturante

Pour analyser cette situation dans des conditions expérimentales plus précises, on supposera qu'une certaine quantité d'une espèce pure liquide se trouve placée dans le cylindre décrit au § 10.4.3, et que le piston est au contact de ce liquide. Ce dernier existe donc seul (pas de vapeur).

Si on exerce une force de traction suffisante sur le piston pour créer un espace libre au-dessus du liquide, on peut admettre qu'immédiatement après sa création cet espace est vide.

QUESTION 14.A

Quelle force faut-il exercer sur le piston pour le décoller du liquide, et créer cet espace vide ? Faut-il exercer une force constante, croissante ou décroissante à mesure que le piston s'éloigne du liquide et que l'espace vide augmente ?

Mais à la surface du liquide, des molécules possédant une énergie cinétique suffisante peuvent s'échapper et ce vide commence à se peupler de molécules de gaz. Rapidement il y règne donc une pression non nulle qui tend à augmenter. Inversement, il arrive que certaines de ces molécules de gaz, rencontrant la surface du liquide, y retournent. Au début, il y a plus de molécules qui s'échappent du liquide que de molécules qui y retournent, mais plus la pression dans le gaz augmente, plus ces retours sont fréquents.

Il arrive ainsi un moment où la pression cesse d'augmenter. Elle a pris une valeur stable qu'on appelle **pression de vapeur saturante** (ou tension de vapeur) de liquide, à la température considérée, que nous noterons p_{sat} . Il s'est établi un état d'équilibre qui peut être modifié, ou déplacé, si on modifie la température ou la pression.

Supposons, par exemple, qu'on augmente le volume disponible pour le gaz en déplaçant le piston : la pression gazeuse diminue. Un peu de liquide va donc se vaporiser, jusqu'à ce que la pression soit rétablie à sa valeur antérieure, valeur d'équilibre à la température de l'expérience.

Le nouvel état du système comporte moins de liquide et plus de gaz que le premier. À la limite, en augmentant suffisamment l'espace offert, on pourrait faire disparaître complètement

le liquide. La pression resterait constante aussi longtemps que du liquide serait encore présent. Si le volume augmentait encore davantage, la pression du gaz, désormais seul, diminuerait conformément à la loi des gaz parfaits [8.3.1a].

Si on diminuait au contraire le volume disponible pour le gaz, il s'en condenserait une partie et la pression se rétablirait encore à sa valeur d'équilibre.

La proportion de liquide et de gaz correspondant à la quantité de matière contenue dans le cylindre s'ajuste en fonction du volume offert au gaz.

La pression de vapeur saturante des liquides varie dans de très larges limites. Plus elle est forte, plus le liquide est dit **volatil**.

Exemple Pression de vapeur saturante de quelques liquides (à 20 °C, mesurée en mbar) :

Huile de silicone	$< 1,3 \cdot 10^{-7}$	Eau	23
Mercure	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Acétone	243
Alcool éthylique	58	Éther	587

- Variation de la pression de vapeur saturante avec la température : loi de Clausius-Clapeyron

La pression de vapeur saturante d'un liquide dépend de la température. La figure 14.2 donne l'allure générale des courbes $p_{sat} = f(T)$ pour trois solvants conventionnels fortement utilisés dans l'industrie : l'eau, l'éthanol et l'acétone.

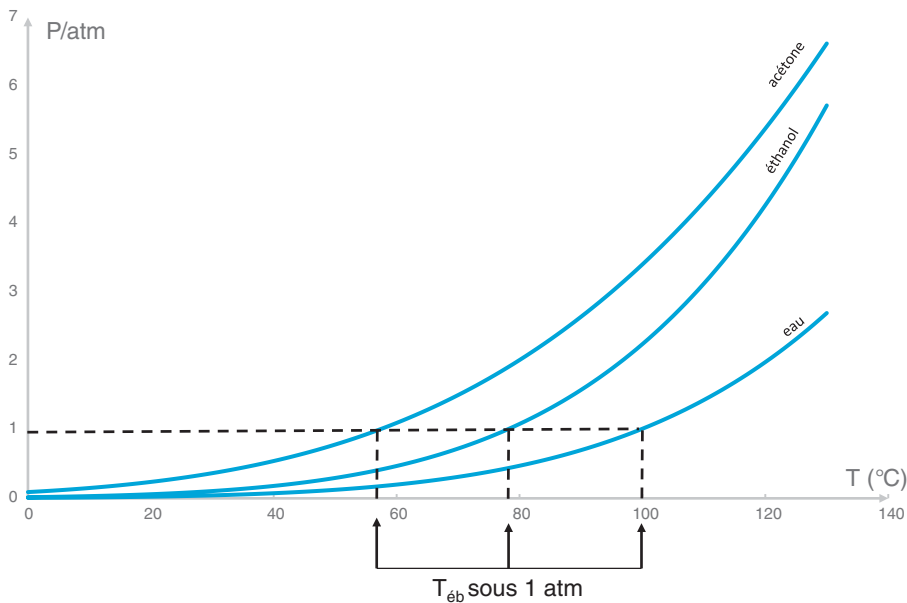


Figure 14.2 – Variation de la pression de vapeur saturante, en fonction de la température, pour quelques liquides.

Ces courbes s'arrêtent au point critique, dont les coordonnées sont la température critique et la pression critique. Dans l'état correspondant, le liquide et le gaz ne peuvent plus être distingués. Au-delà du point critique, le liquide a disparu et la pression du gaz obéit à la loi des gaz parfaits [8.3.1a].

La relation de Clausius-Clapeyron permet de calculer la pression de vapeur saturante d'un corps pur, p_{sat} à une température T lorsque celui-ci est en équilibre diphasique. Prenons le cas d'un corps pur en équilibre liquide-vapeur. On a alors :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{T \Delta_{vap} V}$$

Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, on peut considérer que $V_{vap} \gg V_{liq}$ et donc

$$\Delta_{vap} V = V_{vap} - V_{liq} \approx V_{vap}. \text{ Si on assimile le gaz à un gaz parfait, } V_{vap} = \frac{RT}{P} \text{ et la relation devient :}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{P \cdot \Delta_{vap} H_m}{RT^2} \text{ ou encore } \frac{dp}{P} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2} \cdot dT$$

Si on applique la relation entre l'état initial défini par la température normale de vaporisation, T_{vap} et la pression atmosphérique et l'état final défini par la température T et la pression P , on obtient :

$$\ln(p_{sat}) = \left(\frac{\Delta_{vap} H_m}{R} \right) \left(\frac{1}{T_{vap}} - \frac{1}{T} \right)$$

Que se passe-t-il si on chauffe un liquide en vase clos ?

Supposons qu'un liquide en équilibre avec sa vapeur soit enfermé, à la température ordinaire, dans le cylindre décrit au paragraphe 10.4.3 et que le piston soit bloqué dans une position fixe.

L'état du système peut être figuré par un point situé quelque part sur le palier horizontal de l'isotherme correspondant à la température d'expérience (fig. 14.3). Son ordonnée est égale à la pression régnant dans la phase gazeuse (vapeur saturante). Son abscisse (position sur le palier) dépend du volume offert au système qui, pour une masse totale liquide + gaz donnée, détermine la proportion de liquide et de gaz : il est d'autant plus à droite que le volume est plus grand (il y a alors peu de liquide et beaucoup de gaz), et d'autant plus à gauche que le volume est plus petit (il y a alors beaucoup de liquide et peu de gaz). S'il se confond avec l'une des extrémités du palier, le système est formé uniquement de liquide, ou uniquement de gaz.

Si on élève la température du système, à volume constant, la pression dans le cylindre augmente, le point représentatif de l'état du système s'élève verticalement à partir de sa position initiale, et il rencontre nécessairement la courbe de saturation (courbe en tirets et en forme de cloche de la figure 14.3).

- **CAS 1.** $V < V_C$: La proportion de liquide est grande. Lorsque l'on chauffe le système, la proportion de gaz diminue jusqu'à disparaître. Au-dessus de la courbe de saturation (courbe en tirets), le système est monophasique liquide. Toutefois ce dernier se vaporisera ultérieurement si, la température continuant d'augmenter, le point représentatif atteint ensuite l'isotherme critique.
- **CAS 2.** $V = V_C$: Si la proportion initiale de liquide et de gaz est telle que le point représentatif de l'état du système atteigne, dans son déplacement vertical, le point C (point critique), le système se trouve alors dans l'**état critique** : les masses volumiques du gaz et du liquide sont devenues égales, il n'y a plus de surface de séparation nette entre eux et ils ne peuvent

être distingués. La matière se trouve dans un état semi-condensé, qui a l'apparence d'une sorte de brouillard.

- **CAS 3.** $V > V_C$: Dans ce cas, la quantité de liquide est faible. Si on chauffe le système, le liquide se vaporise alors entièrement. Au-delà de la courbe de saturation, le système contient uniquement du gaz.

Au-delà de C, et plus généralement au-dessus de l'isotherme critique sur laquelle il se trouve, le fluide est entièrement gazeux, et le liquide ne peut pas exister, quelle que soit la pression exercée sur le gaz [courbe a fig. 8.4]. À titre d'exemple, l'état critique de l'eau apparaît à 647,3 K et sous la pression de 221 bars.

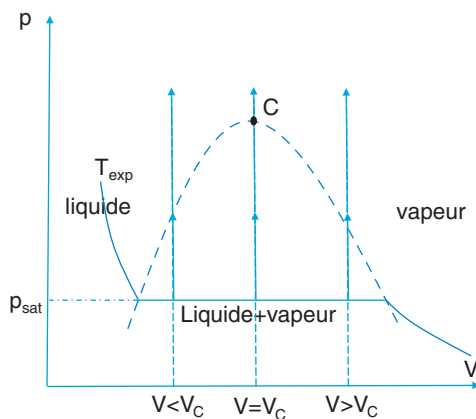


Figure 14.3 – Allure générale du diagramme de phases d'une espèce chimique pure.

c) Vaporisation dans un réacteur ouvert

Si un liquide se trouve à l'air libre, ou tout au moins en communication avec l'atmosphère, les choses se passent tout autrement.

QUESTION 14.B

Essayez d'anticiper un peu sur la suite, en raisonnant par vous-même. Que se passe-t-il si un liquide se trouve à l'air libre ? Vers quel état final évolue le système ? Vous pouvez tout à la fois faire appel à l'expérience courante et réfléchir en recherchant quels sont les points communs et les différences par rapport aux situations décrites précédemment au § [14.2.1.b] à température constante et à température croissante.

► Vaporisation à température constante

La vapeur émise par le liquide ne reste pas à son voisinage. Elle diffuse (elle se répand) dans l'atmosphère, dont le volume peut être considéré comme infini, et dont la pression ne s'en trouve donc pas modifiée. Au-dessus du liquide, la pression totale, toujours égale à la pression atmosphérique, est la somme de deux pressions partielles : celle de la vapeur émise par le liquide et celle de l'air.

La pression partielle de la vapeur est plus forte à proximité du liquide qu'au loin. Même à la surface du liquide, elle ne peut pas atteindre la valeur de la pression de vapeur saturante et

l'équilibre décrit précédemment ne peut pas s'établir. Le liquide s'évapore donc totalement plus ou moins vite selon sa volatilité propre.

Cette évaporation provoque un refroidissement du liquide. Ce sont en effet les molécules possédant la plus grande énergie cinétique qui partent en premier, et l'énergie cinétique moyenne de celles qui restent diminue. Mais l'évaporation est, en général, assez lente et le liquide se réchauffe en prenant de la chaleur à son environnement, de sorte que sa température peut, en fait, demeurer sensiblement constante.

Cette analyse de la vaporisation spontanée d'un liquide permet d'expliquer divers faits expérimentaux relevant de l'observation courante.

La *rapidité de l'évaporation* est fonction de trois facteurs (en plus de la volatilité propre du liquide) :

- l'agitation de l'air, qui empêche l'accumulation de la vapeur au voisinage du liquide et accélère sa dilution dans l'atmosphère. C'est la raison pour laquelle le linge humide sèche plus vite s'il y a du vent ;
- la surface du liquide : plus elle est grande, plus grand est le nombre de molécules qui peuvent s'en échapper en un temps donné. C'est pourquoi les marais salants sont peu profonds mais très étendus ;
- la présence d'une source de chaleur (par exemple, le soleil). Même si elle n'échauffe pas le liquide, elle empêche, ou limite, son refroidissement et maintient à une valeur constante l'énergie cinétique moyenne des molécules.

Ainsi s'explique la sensation de froid que produit l'évaporation d'un liquide sur la peau, surtout s'il est très volatil (éther), et s'il y a du vent. La surface d'évaporation est grande, le vent accélère la vaporisation et le liquide se refroidit donc rapidement. La peau joue le rôle de source de chaleur et la sensation de froid est due au fait que le liquide restant se refroidit en se réchauffant à son contact.

On comprend aussi pourquoi l'eau se garde fraîche dans les gargoulettes, vases en poterie poreuse qu'on place dans un lieu aéré. Un peu de l'eau qu'elles contiennent parvient à leur surface et son évaporation rapide refroidit les parois.

L'*humidité de l'air* peut être plus ou moins forte. La pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère est normalement très inférieure à la pression de vapeur saturante, en équilibre avec le liquide, à la température considérée. Elle est seulement égale à un certain pourcentage de cette pression maximale ; c'est ce pourcentage qu'indique un hygromètre. Le taux d'humidité de l'air se situe normalement entre 50 et 70 %.

Si la température est basse, la pression de vapeur saturante a une valeur peu élevée et l'air ne peut pas contenir beaucoup de vapeur d'eau. Le refroidissement nocturne peut donc provoquer la condensation d'une partie de la vapeur d'eau produite par évaporation pendant la journée (formation de la rosée).

QUESTION 14.C

On cultive parfois les plantes dans les serres, espaces fermés couverts par des vitrages. Quelles conditions favorables cherche-t-on à obtenir ainsi ?

QUESTION 14.D

Pourquoi souffre-t-on davantage de la chaleur si l'air est humide ?

► Influence de la température sur la vaporisation

La vaporisation a lieu lorsque la température est telle que la pression de vapeur saturante est égale à la pression extérieure (atmosphérique).

La vapeur se dispersant dans l'atmosphère, la pression de vapeur ne peut pas devenir supérieure à la pression extérieure. Elle reste donc constante, et la température également, pendant toute la durée de la vaporisation. La température de vaporisation est la température maximale que peut atteindre un liquide sous une pression donnée.

Le liquide se vaporise totalement car la pression de vapeur saturante n'est jamais atteinte dans un réacteur ouvert à l'air libre. Par contre dans un réacteur fermé, la vaporisation s'arrête dès que la pression de vapeur saturante est atteinte.

La température de vaporisation dépend donc de la pression extérieure. La ligne horizontale de la figure 14.2, correspondant à 1 atm, détermine sur les courbes $p = f(T)$ la température de vaporisation sous la pression normale de 1 atm. Mais sous une autre pression, la température de vaporisation serait différente. Ceci est mis à profit soit pour pouvoir porter un liquide à une température supérieure à sa température de vaporisation normale (marmites sous pression), soit pour obtenir la vaporisation à une température inférieure à la température normale (distillation sous pression réduite de composés risquant d'être décomposés à haute température).

2.2 Équilibre liquide-solide

Par refroidissement, un liquide se solidifie. Inversement, le chauffage du solide ainsi formé provoque sa transformation en liquide, par fusion. Il peut donc s'établir entre le liquide et le solide un équilibre de même nature que celui qui existe entre le liquide et le gaz [8.1].

3 Diagramme de phases des espèces chimiques pures

3.1 Allure générale d'un diagramme de phases

La figure 14.4 représente l'allure générale du diagramme de phases de la plupart des espèces chimiques pures. Ce diagramme, construit en portant la pression en fonction de la température, permet de fixer le domaine d'existence des trois états de cette espèce.

Le plan y est divisé en trois régions correspondant aux domaines d'existence de chaque état : tout point défini par un couple de valeurs de p et T appartenant à la région I, correspond à l'existence de l'état solide ; tout point situé dans la région II correspond à l'existence de l'état liquide ; tout point situé dans la région III correspond à l'existence de l'état gazeux.

Les courbes ESV, ELS et ELV sont les lieux géométriques des points où existe un équilibre solide-vapeur, liquide-solide ou liquide-vapeur, respectivement.

La courbe d'équilibre solide-vapeur (ESV) est appelée **courbe de sublimation**. Elle donne la valeur de la pression de vapeur saturante du solide en fonction de la température. La courbe d'équilibre liquide-vapeur (ELV) est appelée **courbe de vaporisation**. Cette courbe donne la valeur de la pression de vapeur saturante du liquide en fonction de la température ; elle s'arrête au point critique C au-delà duquel on ne peut plus faire de différence entre l'état liquide et l'état

gazeux (on parle alors d'un fluide super-critique). La courbe ESL relative à l'équilibre solide-liquide est la **courbe de fusion**.

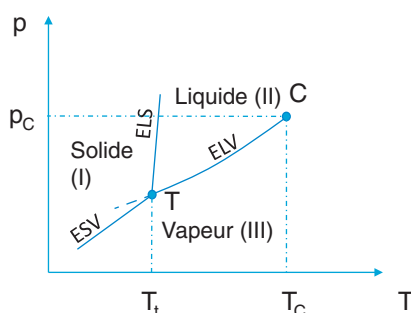


Figure 14.4 – Allure générale du diagramme de phases d'une espèce chimique pure.

Dans ce diagramme, les trois courbes (ESV, ELS et ELV) de variation de la pression en fonction de la température, indiquent la pression à laquelle coexistent deux phases, à une température donnée ; ces courbes délimitent trois domaines d'existence de chacun des trois états : I solide, II liquide et III vapeur. Le point de rencontre de ces trois courbes, appelé point triple T, correspond à la coexistence des trois états.

Si on s'écarte, si peu que ce soit, de l'une de ces courbes, on entre dans le domaine d'existence exclusive de l'un de ces états.

Ces trois courbes se rencontrent au point T appelé **point triple**. En ce point, le solide, le liquide et le gaz coexistent. Si on s'écarte de ce point en suivant l'une des courbes ESV, ELS et ELV, l'une des trois phases disparaît et il n'en reste que deux en équilibre. Mais si, en quittant le point T, on entre dans l'un des domaines I, II ou III, deux phases disparaissent, et il n'en reste qu'une.

QUESTION 14.E

Supposons que vous ne sachiez plus si p est en ordonnée et T en abscisse, ou l'inverse. Par quel raisonnement très simple sur le diagramme pourriez-vous le retrouver ?

3.2 Variance

La variance d'un système est le nombre de variables intensives permettant de décrire le système. En d'autres termes, la variance indique le nombre de conditions extérieures qu'un expérimentateur peut imposer au système. La variance d'un système est donnée par :

$$v = c + 2 - \varphi$$

Le paramètre c correspond au nombre de corps purs en présence et φ est le nombre de phases en équilibre.

Dans le cas d'un corps pur, la variance est :

$$v = 3 - \varphi$$

Un système formé d'une seule phase est défini à l'aide de deux variables indépendantes. On dit qu'une espèce chimique pure qui n'existe que dans une seule phase a une variance égale à 2.

Lorsqu'une substance pure est en équilibre entre deux phases, le point représentant l'état de ce système doit se trouver sur l'une ou l'autre des courbes ESV, ELS ou ELV. En effet, si la valeur de l'une des variables est fixée, celle de l'autre l'est automatiquement. Il n'y a plus qu'une seule variable indépendante ; la variance d'un système formé de deux phases en équilibre est 1.

Enfin, l'existence simultanée des trois phases n'étant possible qu'au point T, dont les coordonnées sont fixes pour une espèce pure déterminée, ni p ni T ne peuvent être choisies librement. La variance est donc égale à 0 ; on dit encore que le point triple est un point invariant.

La **variance** d'un système en équilibre est égale au nombre de variables déterminant l'état du système dont on peut fixer librement la valeur, sans modifier la nature du système (ici : sans faire disparaître une des phases).

3.3 Différence entre les diagrammes de phases. Cas de l'eau

Les diagrammes de phases de l'eau et du dioxyde de carbone CO_2 sont représentés sur les figures 14.5a et b. Indépendamment de différences entre les valeurs numériques de p et T correspondant aux diverses phases (et notamment entre les coordonnées des points triples), ces deux diagrammes diffèrent par le signe de la pente de la courbe de fusion. L'allure du diagramme de CO_2 correspond au cas le plus habituel ; c'est l'eau qui présente un cas particulier.

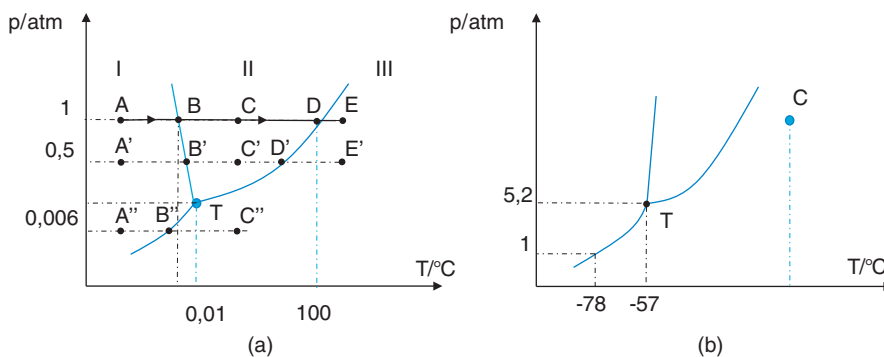


Figure 14.5 – Diagrammes de phases de l'eau (a) et du dioxyde de carbone (b).

Les différences les plus significatives entre ces deux diagrammes, liées à des effets directement observables, sont :

- la position des points triples T, par rapport aux valeurs ordinaires de la pression (1 atm) et de la température (20 °C). Il en résulte que, dans ces conditions, l'eau est un liquide et le dioxyde de carbone, un gaz ; ce dernier ne peut pas être obtenu, sous la pression atmosphérique, à l'état liquide, quelle que soit la valeur de la température ;
- le signe différent de la pente de la courbe de fusion, dû au fait que l'eau se dilate en se solidifiant, alors que le dioxyde de carbone se contracte.

N.B. La graduation des axes n'est pas à l'échelle et l'allure des courbes n'est donc pas mathématiquement exacte.

La pente négative de la courbe de fusion de l'eau est liée au fait que sa congélation s'accompagne d'une augmentation de volume alors que dans la presque totalité des cas, la solidification s'accompagne au contraire d'une contraction. Il en résulte que la température de fusion de la glace diminue quand la pression augmente, alors que pour les autres solides on observe l'inverse. Ces observations constituent une illustration du principe de Le Chatelier [17.5].

QUESTION 14.F

Il vient d'être affirmé que le sens de variation de la température de fusion en fonction de la pression, pour l'eau et les autres corps purs, vérifie le principe de Le Chatelier. Par un raisonnement personnel, complet et précis, vérifiez cette affirmation.

La thermodynamique permet d'établir la relation suivante, appelée **équation de Clapeyron** (1834), qui s'applique aux trois changements d'état :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_t H_m}{T \Delta_t V_m}$$

où p et T sont la pression et la température d'équilibre entre deux phases. $\Delta_t H_m$ est l'enthalpie molaire de changement d'état correspondant (fusion, vaporisation ou sublimation) et $\Delta_t V_m$ est la variation du volume molaire associée à ce même changement d'état, pris dans le même sens (volume final – volume initial ; par exemple, pour la fusion, $\Delta_t H_m = V_{m,liq} - V_{m,sol}$). Pour le changement d'état opposé (par exemple, solidification au lieu de fusion), $\Delta_t H_m$ et $\Delta_t V_m$ changeraient tous deux de signe et le second membre garderait la même valeur absolue.

La pente de la courbe $p = f(T)$ dépend donc, en valeur absolue et en signe, de la valeur algébrique de $\Delta_t V_m$. Pour la fusion, elle est généralement très forte car $\Delta_{fus} V_m$ est petit, le solide et le liquide ayant des volumes peu différents. Autrement dit, T_{fus} varie peu avec la pression. $\Delta_{fus} H_m$ étant positive (la fusion est endothermique), le signe de cette pente est généralement positif, car, dans la quasi-totalité des cas, $\Delta_{fus} V_m$ est positif ($V_{m,liq} > V_{m,sol}$). Dans le cas de l'eau, par contre, $\Delta_{fus} V_m$ est négatif.

3.4 Exemples d'utilisation du diagramme de phases

Un diagramme de phases est un outil précieux puisqu'il permet de prévoir l'état ou l'évolution d'un système en fonction des conditions de température et de pression imposées.

On peut se déplacer dans le diagramme en fixant uniquement la température : on ne considère alors que les points de la droite verticale passant par la valeur de la température choisie. On peut aussi fixer la pression : on ne considère alors que la droite horizontale passant par la valeur de p choisie.

Afin de matérialiser le système et ses transformations, nous pourrions imaginer qu'on enferme de l'eau dans le dispositif expérimental cylindre-piston déjà décrit [10.4.3].

a) Analyse thermique à pression constante

Initialement, l'eau contenue dans le cylindre est à la température de 0 °C sous la pression atmosphérique. L'eau est alors chauffée tout en maintenant constante la pression. Mesurons alors la température du système en fonction du temps.

L'évolution de la température du système est reportée dans la figure 14.6. Cette transformation isobare ($P = 1 \text{ atm}$) est également représentée sur la figure 14.5 par les points A, B, C, D et E. L'eau traverse les trois domaines représentatifs de chaque phase ainsi que les courbes représentatives des équilibres diphasés. À l'aide de ces deux figures, nous vous proposons de

vérifier par vous-même que les droites, de pente positive, enregistrées en analyse thermique (fig. 14.6) correspondent au chauffage d'une phase unique (solide, I, liquide, II, ou gaz, III) et que les paliers horizontaux correspondent à un changement de phase isotherme et isobare qui se produisent à la traversée d'une courbe de changement d'état (fusion, vaporisation ou sublimation). Précisons que dans le cas étudié, sous la pression atmosphérique, les températures normales de changement d'état sont notées T_{fus} et T_{vap} .

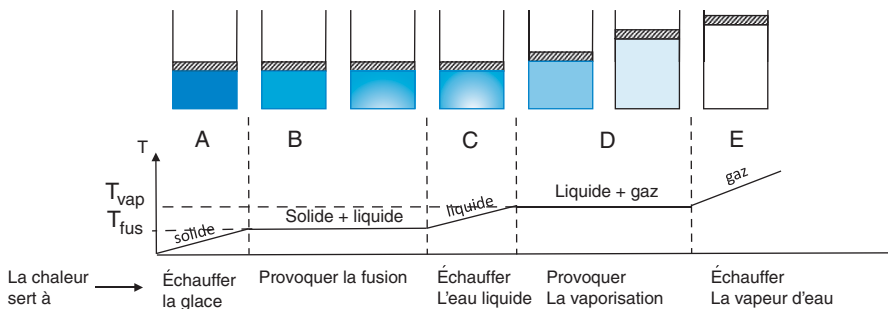


Figure 14.6 – Analyse thermique d'une substance pure solide pendant sa fusion et sa vaporisation.

Lorsqu'un système est chauffé régulièrement, à pression constante, sa température reste constante tant que le système existe sous deux phases et aussi longtemps qu'une des phases n'a pas disparu. Lorsque le système n'existe que dans une seule phase, sa température peut augmenter au cours de son chauffage.

N.B. Le rapport entre le volume occupé par la vapeur et celui occupé par le liquide n'est pas respecté ici ; il est en réalité beaucoup plus grand.

Cette série de transformations peut se faire en sens opposé. Au cours du retour de E en A, le système repasse par les mêmes états, dans l'ordre opposé. Lorsque la température atteint la valeur T_D , appelée **point de rosée**, la vapeur devient **saturante**.

Un chauffage analogue, effectué à partir du point A', pour une pression inférieure à la pression atmosphérique, comporterait exactement la même série de transformations. Seules les températures de fusion et de vaporisation seraient modifiées. La fusion aurait lieu à température plus élevée et la vaporisation à température plus basse.

Enfin, un chauffage, effectué à partir du point A'', dont l'ordonnée est inférieure à celle du point triple T, comporterait le passage direct du solide au gaz (sublimation), à la température $T_{B''}$. Quelle que soit la température, l'eau ne peut exister à l'état liquide que si elle se trouve sous une pression supérieure à 0,006 atm.

Pour le dioxyde de carbone, la pression du point triple est élevée (5,2 atm). Sous la pression atmosphérique normale, sa forme liquide n'existe pas ; le solide se sublime sans fondre.

b) Compression à volume et à température constante

La figure 14.7 présente deux cas de compression de l'eau à volume et température constantes. Au point F, le système est constitué uniquement de phase vapeur. Augmentons maintenant progressivement la pression du système. Tant que la pression du système est inférieure à celle du point G, on observe une diminution du volume de la vapeur. Lorsqu'on atteint la pression du point G, situé sur la courbe d'ébullition/condensation, la **vapeur** est devenue **saturante**. Le

système est en équilibre liquide-vapeur au point G. Une tentative pour augmenter davantage la pression provoque une condensation progressive, *mais pendant toute la durée de cette condensation la pression de la phase gazeuse reste constante*.

Une fois la condensation totale, la pression exercée sur le liquide peut augmenter, mais il ne se produit aucune nouvelle transformation.

Le trajet opposé est possible. Cela montre qu'on peut provoquer la vaporisation d'un liquide, à toute température supérieure à celle du point triple, sans le chauffer mais en réduisant suffisamment la pression au-dessus de lui (voir exercice 14.h).

Le second cas correspondant au trajet (I → M) comporte la solidification de la vapeur, puis la fusion de la glace formée. Inversement, de M en I, on observerait la congélation de l'eau puis la sublimation de la glace. Dans ce cas, la succession habituelle des trois états solide → liquide → gaz est donc modifiée, mais cette anomalie est due à la pente négative de la courbe de fusion pour l'eau.

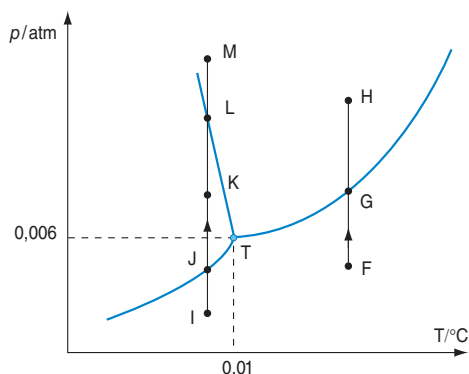


Figure 14.7 – Représentation de la compression de la vapeur d'eau à température constante dans le diagramme de phases.

La variation de la pression peut provoquer les mêmes changements d'état que les variations de la température.

La lyophilisation est un procédé de conservation des substances fragiles contenant de l'eau, notamment d'origine végétale ou animale. Il consiste à les déshydrater (retirer l'eau qu'elles contiennent) par un traitement en deux temps : congélation puis sublimation de la glace formée, par abaissement de la pression vers 10^{-4} bar. On obtient ainsi un produit solide, friable et pouvant très facilement absorber à nouveau de l'eau, en reprenant ses propriétés initiales.

Les produits lyophilisés peuvent se conserver très longtemps, même à la température ordinaire. Ce procédé est utilisé notamment en médecine et en microbiologie (sérum et vaccins, plasma sanguin) et dans le domaine alimentaire (jus de fruit, café soluble, etc.).

QUESTION 14.G

Dans quel cas peut-on, et dans quel cas ne peut-on pas, appliquer à une phase gazeuse la relation $pV = nRT$ (en supposant qu'elle constitue un gaz parfait) ?

QUESTION 14.H

Nous venons de voir [14.3.4] que si un changement d'état est effectué en fixant la température, la pression ne varie pas pendant toute sa durée ; inversement, s'il est effectué en fixant la pression, c'est la température qui ne varie pas. Ce double résultat n'est-il pas facilement prévisible *a priori*, en raisonnant sur la variance du système [14.3.2] ?

3.5 Point triple

Il est facile d'observer la présence simultanée des trois phases d'un corps pur : un glaçon flottant dans un verre d'eau, en présence d'air contenant de la vapeur d'eau, en donne un exemple. Mais la présence de ces trois phases, au moment de l'observation, ne signifie pas qu'elles sont en équilibre, et l'une d'elles peut être en train de disparaître.

À 0 °C, la glace et l'eau sont en équilibre, mais elles ne sont pas en même temps en équilibre avec la vapeur. À cette température, la pression de vapeur de l'eau est supérieure à celle de la glace ; l'eau s'évapore donc plus vite que la glace et la vapeur produite, si elle ne se dissipe pas dans l'air, se condense sur la glace. Dans un récipient clos, le système évoluerait, à température constante, vers un état d'équilibre glace-vapeur.

Mais à 0,015 °C, la glace et l'eau liquide ont la même pression de vapeur, qui vaut 0,008 bar. C'est le point triple de l'eau, T, défini par ces coordonnées pour lesquelles les trois phases solide, liquide, vapeur sont en équilibre.

4 Diagramme de phases des solutions diluées d'un soluté non volatil

Une solution liquide peut se vaporiser ou se solidifier ; l'eau de mer offre l'exemple de ces deux changements d'état. Mais les conditions d'équilibre entre les trois états solide, liquide et gazeux ne sont pas les mêmes que pour un corps pur [14].

La diversité des types de solutions est grande, et la suite *se limite au cas des solutions d'un soluté non volatil*. Pratiquement, il ne pourra s'agir que d'un soluté solide à l'état pur, la tension de vapeur d'un solide pouvant être considérée comme négligeable devant celle du solvant. Dans ces conditions, le gaz résultant de la vaporisation de la solution est donc un corps pur, et ne contient que des molécules du solvant¹. On fera encore l'hypothèse simplificatrice que le solide formé par refroidissement de la solution est également un corps pur, et ne contient que des cristaux du solvant.

Dans ces conditions, le tracé expérimental des courbes de fusion et de vaporisation pour la solution montre qu'elles sont déplacées par rapport à celles du liquide (solvant) pur, comme l'indique la figure 14.8. Par contre, la courbe de sublimation n'est pas modifiée, ce qui est normal puisque les phases solide et gazeuse sont, par hypothèse, constituées de solvant pur.

1. Le cas du mélange de deux liquides est exclu par l'hypothèse faite ici. La vaporisation du mélange de deux liquides donne une vapeur qui contient les deux constituants, mais qui n'a pas la même composition que la solution : elle contient une plus forte proportion du constituant dont la pression de vapeur est la plus forte, qui est aussi celui dont la température de vaporisation est la plus basse, sous une pression donnée.

Si on condense cette vapeur et vaporise de nouveau le liquide ainsi obtenu, la nouvelle vapeur formée est encore plus enrichie en ce constituant. En répétant l'opération un nombre de fois suffisant, on peut obtenir ce constituant à l'état quasi pur, et ainsi le séparer de l'autre. C'est le principe de la **distillation fractionnée**.

4.1 Vaporisation d'une solution d'un soluté non volatil : loi de Raoult

À une température donnée, T_3 par exemple (fig. 14.8), la pression de vapeur de la solution est inférieure à la pression de vapeur saturante du solvant pur. Elle est égale au produit de celle-ci par la fraction molaire¹ $x(A)$ du solvant dans la solution :

$$p(A) = x(A) \cdot p^*(A)^2$$

Cette relation constitue la **loi de Raoult** (chimiste français, 1830-1901). Elle n'est strictement applicable qu'aux solutions idéales (qui sont un peu l'analogue du gaz parfait [8.3.1]), et contenant un soluté non dissocié en ions. Les solutions réelles de tels solutés ont généralement un comportement quasi parfait lorsque leur concentration est suffisamment faible.

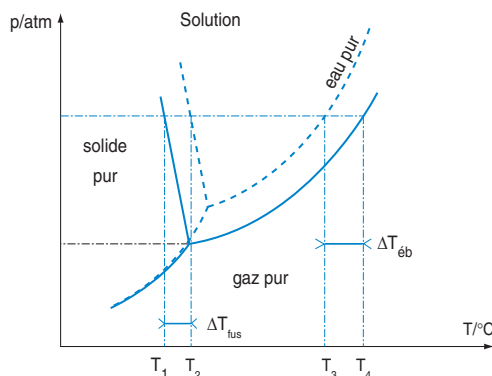


Figure 14.8 – Diagramme d'état d'une solution aqueuse.

Ce diagramme est à rapprocher de celui de l'eau pure (fig. 14.3), dont les branches F et V figurent ici en traits interrompus. Il décrit exclusivement le cas où le soluté n'est pas volatil et ne se dissout pas dans le solvant solide. Le gaz et le solide sont donc des espèces pures, et seul le liquide est un mélange.

La solution a une température de vaporisation plus élevée et une température de fusion plus basse que celles de l'eau pure.

Il résulte de ce déplacement de la courbe de vaporisation qu'à une pression donnée, par exemple 1 atm, la vaporisation de la solution a lieu à une température plus élevée que celle du solvant pur. Toujours pour un soluté non dissocié, l'élévation $\Delta_{\text{vap}}T$ est donnée par la relation :

$$\Delta_{\text{vap}}T = K_{\text{éb}} \cdot m$$

1. La fraction molaire a ici la même définition que pour un constituant d'un mélange gazeux [11.1.4]. C'est le rapport de la quantité de solvant $n(A)$ à la quantité totale de solution n_T (qui est égale à la somme des quantités de solvant et de soluté) :

$$x(A) = \frac{n(A)}{n_T}$$

2. $p^*(A)$ est la pression de vapeur saturante du solvant A pur.

qu'on appelle aussi **loi de Raoult (relative à la vaporisation)**. m est la molalité de la solution [13.2.2b] et $K_{\text{éb}}$ est couramment appelée constante ébullioscopique. Celle-ci ne dépend que de la nature du solvant (tab. 14.2), et non de celle du soluté qui intervient par sa concentration.

4.2 Solidification d'une solution

Sous une pression donnée, la température de fusion /solidification de la solution est abaissée par rapport à celle du solvant pur. Cet écart peut se justifier en considérant que la présence du soluté dans le solvant augmente le désordre et contrarie le passage à l'état ordonné du solide.

Tableau 14.2 Constantes cryoscopique K_{fus} et ébullioscopique $K_{\text{éb}}$ de quelques solvants.

Ces constantes représentent les écarts $\Delta_{\text{fus}}T$ et $\Delta_{\text{vap}}T$ pour une solution de molalité égale à 1 de n'importe quel soluté, à la condition qu'il ne soit ni dissocié, ni associé.

Solvant	K_{fus}	$K_{\text{éb}}$
Eau	1,86	0,51
Benzène	5,12	2,53
Acide acétique	3,90	3,07
Camphre fondu	40,00	–

Pour une solution idéale d'un soluté non dissocié, l'abaissement de la température de fusion vaut :

$$\Delta_{\text{fus}}T = K_{\text{fus}} \cdot m$$

(troisième loi de Raoult, relative à la solidification). m est la molalité de la solution et K_{fus} est appelée constante cryoscopique du solvant (tabl. 14.2).

QUESTION 14.1

Pendant toute la durée de la solidification d'un corps pur, la température reste constante [8.5.2]. Considérons celle d'une solution en continuant à supposer que le solide est constitué de solvant pur, peut-on prévoir que la température reste également constante ? augmente ? diminue ? Pourquoi ?

4.3 Détermination des masses molaires

La mesure des écarts de pression de vapeur saturante (**tonométrie**), de température de fusion (**cryométrie**) ou de température d'ébullition (**ébulliométrie**) entre une solution et le solvant pur est un moyen de déterminer la masse molaire du soluté, si on connaît la concentration. La molalité m est en effet égale au quotient de la masse m (en g) de soluté dissoute dans un kg de solvant par la masse molaire M de ce soluté :

$$\Delta_{\text{vap}}T \text{ (ou } \Delta_{\text{fus}}T) = K_{\text{éb}} \text{ (ou } K_{\text{fus}}) \times \frac{m}{M}$$

Cette technique exige une grande précision dans la mesure des températures (à 0,01 ou même 0,001 K près), car les lois de Raoult ne sont alors applicables que si la solution est peu concentrée, et les écarts ΔT sont alors faibles. On a donc intérêt à utiliser un solvant dont la constante K_{fus} ou $K_{éb}$ a une valeur élevée.

4.4 Cas des solutés dissociés

Les écarts de température $\Delta_{fus} T$ et $\Delta_{vap} T$ sont proportionnels à la concentration du soluté qui s'exprime dans les lois précédentes sous la forme d'une quantité¹. Si le soluté se dissocie comme c'est le cas pour NaCl ou HCl par exemple, la solution contient une quantité totale de particules élémentaires (molécules et ions) supérieures à la quantité initiale de soluté mis en solution. C'est alors cette nouvelle quantité qui détermine la valeur des écarts $\Delta_{fus} T$ et $\Delta_{vap} T$.

Ainsi la mise en solution d'une mole de NaCl, qui se dissocie totalement donnant deux moles d'ions, produit-elle les mêmes écarts de température que la mise en solution de deux moles d'un soluté non dissocié. Les lois de Raoult prennent dans ce cas la forme $\Delta T = K \cdot m \cdot n$ où m est la molalité du soluté et n le nombre d'ions formés par mole de soluté (2 pour NaCl, 3 pour $MgCl_2$, 4 pour $FeCl_3$, etc.).

Il peut arriver que la dissolution d'un soluté ne soit pas totale en solution : c'est le cas des électrolytes faibles, dont le cyanure d'hydrogène HCN est un exemple : le taux de dissociation en H^+ et CN^- dépend de la concentration initiale de HCN.

Si le taux de dissociation de HCN est $\alpha (= \xi / n_0)$ où n_0 est la quantité initiale de HCN mis en solution, et ξ la quantité dissociée, la quantité totale de particules élémentaires en solution devient : $n_0 + \xi = n_0 \cdot (1 + \alpha)$. Les écarts de température $\Delta_{fus} T$ et $\Delta_{éb} T$ sont alors multipliés par le facteur $(1 + \alpha)$ par rapport aux valeurs obtenues avec la masse de soluté m . On peut ainsi, par la mesure de ΔT , obtenir la valeur du taux de dissociation du soluté pour la valeur de m considérée.

5 Pression osmotique

La figure 14.9 représente une cuve à deux compartiments, dans lesquels ont été placés une solution et du solvant pur. Ils sont séparés par une cloison poreuse semi-perméable, laissant passer les molécules de solvant mais pas celles de soluté.

On constate que le solvant pur a tendance à migrer dans le compartiment de la solution. Les variations de volume dans chaque compartiment se traduisent par une variation du niveau dans les deux tubes : il baisse du côté du solvant et monte du côté de la solution, et il en résulte une différence de pression entre les deux faces de la cloison. C'est le phénomène de **l'osmose**.

1. On appelle propriétés colligatives les propriétés qui sont déterminées uniquement par la quantité de particules élémentaires (molécules ou ions) présentes dans une phase, et non par leur nature, leur volume ou toute autre caractéristique particulière.

Ce phénomène s'arrête lorsque la différence de niveau entre les deux compartiments crée une surpression hydrostatique suffisante pour s'opposer à l'entrée du solvant dans le compartiment de la solution. On appelle cette pression « **pression osmotique** » Π (grand pi) de la solution. Elle est proportionnelle à la concentration molaire (molarité) de la solution et à la température thermodynamique :

$$\Pi = \frac{n}{V} \cdot RT \text{ (loi de Van't Hoff)}$$

(n = quantité de soluté dissoute dans le volume V ; R = constante des gaz parfaits). Cette relation peut s'écrire $\Pi V = nRT$ et prendre la même forme que la loi du gaz parfait. Celle-ci ne s'applique que si les gaz sont sous une faible pression (peu de molécules par unité de volume) [8.3.2] ; de même la pression osmotique n'obéit à cette loi que si la solution est peu concentrée.

La pression osmotique peut être considérée comme la pression qu'il faudrait initialement exercer sur la solution pour résister à la migration du solvant et empêcher l'osmose. Cette pression peut être très forte : elle vaut 2,46 atm à 300 K pour une solution contenant 0,1 mole de soluté par litre (par exemple, 18 g de glucose), ce qui signifie que la dénivellation h (fig. 14.9) atteindrait environ 24 mètres. Des **solutions** qui ont la même pression osmotique, quelle que soit la nature de leurs solutés, sont **isotoniques**.

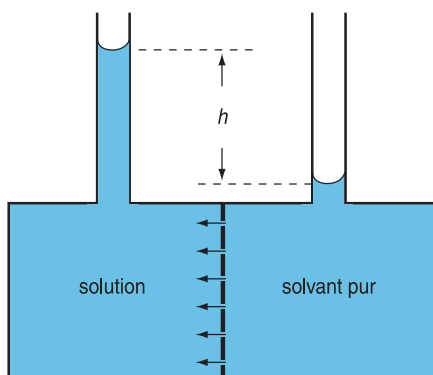


Figure 14.9 – Mise en évidence et mesure de la pression osmotique d'une solution.

Lorsque l'équilibre est atteint, il existe dans le compartiment de la solution une surpression $\rho g h$ (ρ = masse volumique de la solution), qui s'oppose à la migration du solvant dans la solution. Cette surpression donne la mesure de la pression osmotique de la solution (on l'exprime en atmosphères).

La pression osmotique joue un rôle très important dans les mécanismes biologiques d'échanges à travers les parois des cellules vivantes. En particulier, la pression osmotique des solutions présentes dans les tissus ne doit pas varier (un globule rouge, en équilibre osmotique avec le sang, éclate dans l'eau pure, sous l'effet de l'eau qui y pénètre de force).

Si on exerce sur une solution, séparée de son solvant pur par une membrane semi-perméable, une pression supérieure à sa pression osmotique, on peut réaliser l'**osmose inverse** : le solvant de la solution passe dans le compartiment du solvant pur. Un procédé de désalinisation de l'eau de mer a été conçu sur ce principe.

La mesure de la pression osmotique constitue un procédé de détermination des masses molaires, utilisé en particulier pour les composés à haute masse molaire (polymères). La relation ci-dessus peut en effet être mise sous la forme $\Pi V = (m/M)RT$, où m est la masse du composé dissoute dans le volume V de solvant et M sa masse molaire, d'où $M = mRT/\Pi V$.

Mots clés

- Condensation
- Cryométrie
- Ébulliométrie
- Ébullition
- Enthalpie de vaporisation
- Équilibre
- États condensé, non condensé
- États solide, liquide, gazeux
- Osmose
- Phase
- Point triple
- Pression de vapeur saturante
- Pression osmotique
- Raoult (lois de –)
- Relation de Clausius-Clapeyron
- Tension de vapeur saturante
- Vaporisation
- Variance
- Volatilité

Savoirs et savoir-faire

- 1 Décrire et expliquer l'évolution observée lorsqu'on chauffe un liquide, soit à volume constant, soit à pression constante.
- 2 Prévoir l'évolution et l'état final d'un système liquide-vapeur, en équilibre dans des conditions données, à la suite d'une modification de la pression ou de la température.
- 3 Calculer la pression de vapeur saturante d'un liquide à une température donnée, et inversement.
- 4 Appliquer les lois de Raoult pour un soluté non dissocié.
- 5 Raisonner sur les effets de la pression osmotique et la calculer.
- 6 Calculer les variations d'enthalpie, d'entropie ou d'enthalpie libre dues à un changement d'état.
- 7 Dessiner un diagramme de phases.
- 8 Décrire les transformations qui se produisent lors du déplacement d'un point à un autre dans un diagramme de phases (à T ou p fixée).
- 9 Calculer les effets d'une variation de pression sur la température de fusion et la température de vaporisation.



Testez-vous

Réponses p. 333

14.1 Donner les affirmations correctes concernant les changements d'état des corps purs :

- ☐ a. La vaporisation s'effectue de façon isochore et isotherme.
- ☐ b. La vaporisation s'effectue de façon isobare et isotherme.
- ☐ c. Sous la pression de référence, la vaporisation s'effectue à la température normale de vaporisation.
- ☐ d. Sous la pression normale, la vaporisation s'effectue à la température normale de vaporisation.
- ☐ e. La vaporisation est un phénomène exothermique.

14.2 L'enthalpie de vaporisation de l'eau à 100 °C est de 44,1 kJ·mol⁻¹. La capacité calorifique de l'eau liquide est de 75,3 J·K⁻¹·mol⁻¹. Quelle chaleur faut-il fournir à 100 g d'eau liquide à 5 °C pour la transformer en vapeur d'eau à 100 °C :

- a. 284,7 J ○ c. 83,8 kJ
○ b. 51,2 kJ ○ d. 284,7 kJ

14.3 L'enthalpie de fusion de la glace à 1 °C est de 6 kJ·mol⁻¹. Quelle est la variation d'entropie accompagnant la fusion de 100 g de glace à 1 °C :

- a. 121,5 J·K⁻¹·mol⁻¹
○ b. 2,19 kJ·K⁻¹·mol⁻¹
○ c. 33,30 kJ·K⁻¹·mol⁻¹

14.4 À partir des données suivantes à 25 °C :

$$H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 285,830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 241,818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 69,910 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 188,825 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Peut-on dire que l'enthalpie libre molaire de référence de vaporisation de l'eau à 25 °C est égale à :

- a. 440 J·mol⁻¹
○ b. 8 557 J·mol⁻¹
○ c. 79,444 kJ·mol⁻¹
○ d. 13,115 kJ·mol⁻¹

14.5 On introduit à 20 °C, dans une bouteille de 1 litre, une masse m d'éther liquide, C₄H₁₀O (dont la masse molaire a pour valeur 74) puis on referme rapidement la bouteille. Rappel : la tension de vapeur saturante de l'éther à 20 °C est 587 mbar. La valeur maximale de m pour laquelle tout l'éther introduit peut se vaporiser à l'intérieur de la bouteille est-elle :

- a. 1,78 mg
○ b. 1,78 g
○ c. 2,70 mg
○ d. 1,78 g
○ e. 2,70 g

14.6 Quelle est la masse de vapeur d'eau contenue dans 1 m³ d'air, à 20 °C, si sa pression partielle est 0,014 atm :

- a. 28,4 mg ○ b. 582 mg
○ c. 2,40 g ○ d. 10,48 g

14.7 L'application de l'équation de Clapeyron permet-elle de prévoir si la température maximale à laquelle on peut porter l'eau à 3 000 m d'altitude (où la pression atmosphérique est 0,7 atm) est :

- a. supérieure à 100 °C
○ b. inférieure à 100 °C
○ c. égale à 100 °C

14.8 Pour la fusion de la glace $\Delta_{\text{fus}}V$ est négatif (l'eau se dilate en se congelant) et $\Delta_{\text{fus}}H$ est positif. L'application de l'équation de Clapeyron permet-elle de prévoir si la température de fusion de la glace à 3 000 m (où la pression atmosphérique est 0,7 atm) est :

- a. supérieure à 0 °C
○ b. inférieure à 0 °C
○ c. égale à 0 °C

14.9 Une solution de 40 mg d'un composé organique dans 5 g de benzène se solidifie 0,44 °C plus bas que le benzène pur (dont la valeur de la constante cryoscopique est 5,12). La valeur de la masse molaire de ce composé est-elle égale à :

- a. 46,5 ○ c. 465,4
○ b. 93,0

14.10 La pression osmotique du sang est 7,7 atm. La concentration, exprimée en g·L⁻¹, d'une solution de chlorure de sodium (dont la valeur de la masse molaire est 58,5) isotonique avec le sang à la température du corps est-elle égale à :

- a. 0,30
○ b. 0,15
○ c. 8,77
○ d. 17,70

Entraînez-vous

Réponses p. 614

Les exercices proposés ici peuvent faire appel à l'ensemble du contenu des chapitres 12, 13 et 14. Les données dont vous pensez avoir besoin, et qui ne seraient pas fournies dans l'énoncé, devront y être cherchées ; elles peuvent aussi se trouver dans les annexes.

Variation d'entropie due à un changement d'état

14.a Quelle chaleur faut-il fournir à 100 g de glace, initialement à 268 K, pour la transformer en vapeur d'eau à 383 K, à pression constante ?

On admettra que les capacités calorifiques ne varient pas avec la température.

14.b Dans les bars, on réchauffe les boissons en y faisant passer un courant de vapeur d'eau initialement à 100 °C. Quelle masse de vapeur d'eau faut-il faire passer dans 250 mL de lait pour porter sa température de 20 °C à 50 °C ? De combien augmentera le volume du liquide ? (Sur une idée de J. Le Coarer)

On admettra que la capacité calorifique du lait est la même que celle de l'eau.

14.c Un gaz se détend de façon isotherme en fournissant un travail de 2 492 J. Ce gaz était refroidi par un thermostat constitué par un mélange de glace et d'eau à 0 °C. On observe qu'une partie de l'eau du thermostat s'est transformée en glace. Expliquez ce phénomène. Calculer la masse de glace formée.

14.d La vaporisation de l'eau à 100 °C s'accompagne d'une forte augmentation de volume. On peut donc penser que l'énergie nécessaire à cette vaporisation est utilisée dans la production du travail contre la pression extérieure qu'entraîne cette augmentation de volume. Cette hypothèse est-elle correcte ? Interprétez le résultat.

On admettra que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait.

14.e Calculez les variations d'entropie accompagnant la fusion de la glace à 273 K et la vaporisation de l'eau à 373 K. Pour quelle raison l'une est-elle plus grande que l'autre ?

14.f L'eau peut être refroidie en dessous de 0 °C à l'état surfondu. Cet état est instable et peut cesser lors d'une congélation spontanée. Calculer la variation d'entropie associée à la congélation à 268 K de l'eau surfondue. Calculer d'autre part l'entropie créée dans cette transformation irréversible. En déduire que la congélation à 268 K de l'eau surfondue est spontanée.

Variation d'enthalpie libre liée à un changement d'état

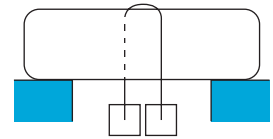
14.g Reprenez l'exercice 14.f et calculez la variation d'enthalpie libre liée à la congélation de l'eau surfondue à 268 K. Le résultat obtenu confirme-t-il que cette transformation est spontanée ?

Diagramme de phases

14.h Deux camarades vous prennent pour arbitre d'une discussion. L'un pense qu'à l'air libre, à 25 °C, l'eau se vaporise lentement, et se trouve donc en présence de sa vapeur. L'autre, se

référant au diagramme de phases de l'eau, soutient qu'à 25 °C et sous une atmosphère, l'eau ne peut qu'être entièrement sous forme liquide. Qui a raison ? À quelle erreur de raisonnement est due cette contradiction ?

- 14.i** Si on réalise le dispositif cicontre avec un bloc de glace, un fil de fer et deux poids, on voit le fil de fer pénétrer lentement dans la glace et la traverser complètement, jusqu'à ce que les poids tombent au sol. Le bloc de glace n'est cependant pas coupé en deux. Comment peut-on expliquer ce tour de magie ?



- 14.j** À l'altitude de 3 000 m, la température d'ébullition de l'eau est abaissée de dix degrés par rapport à sa valeur « normale » (voir exercice 14.m). La température de fusion de la glace dépend aussi de la pression, donc, *a priori*, de l'altitude. À 3 000 m, est-elle supérieure ou inférieure à 0 °C ? De combien ? Pourquoi l'écart observé est-il si différent de celui qu'on observe pour la vaporisation ?
- 14.k** Lorsque de l'air humide, poussé par le vent, rencontre des montagnes, il est contraint de s'élever. Comment peut-on expliquer la formation de nuages qu'on observe alors ? Comment figurer sur le diagramme de l'eau la transformation qui se produit ?
D'autre part, comment peut-on expliquer la formation de grêle, par temps orageux en été ?
- 14.l** On dit qu'en entretenant, à l'aide d'une pompe à faire le vide, une pression suffisamment basse dans un ballon contenant de l'eau, on peut à la fois la faire bouillir et la congeler. Croyez-vous que cela puisse être vrai ? Pourquoi ?
- 14.m** Si la soupape d'une marmite sous pression, contenant des légumes et de l'eau, est réglée pour ne s'ouvrir qu'à 1,4 atm, quelle température peut atteindre son contenu ? Que se passe-t-il à l'intérieur à partir du moment où la soupape s'ouvre ?
- 14.n** Le propane (C_3H_8) et le butane (C_4H_{10}) sont des gaz à température ambiante. Leurs températures normales de vaporisation respectives, sous 1 atm, sont - 42 °C et - 0,5 °C. Tous deux sont vendus liquéfiés, sous pression, dans des bouteilles en acier. Lorsqu'on utilise une de ces bouteilles pour alimenter un réchaud :
– Que se passe-t-il à l'intérieur ? – Si un manomètre était relié à la bouteille, comment varierait l'indication de pression qu'il donnerait, jusqu'à ce que la bouteille soit vide ? – Quelle sensation auriez-vous en posant la main sur la bouteille ? – Par très grand froid (- 20 °C), vaut-il mieux utiliser du propane ou du butane ?
- 14.o** Au cours d'une journée, la température a été 20 °C et le taux d'humidité de l'air 65 %. À quelle valeur la température devra-t-elle descendre la nuit suivante pour qu'il se forme de la rosée ?
- 14.p** Par quel(s) mécanisme(s) peut-on expliquer qu'on refroidit la soupe en soufflant dessus ?
- 14.q** Si on enferme dans un espace clos deux récipients contenant deux solutions de concentrations différentes d'un même soluté non volatil, on constate après un certain temps que le volume de la solution la plus concentrée a augmenté et que celui de la solution la moins concentrée a diminué. Comment peut-on expliquer ce phénomène ? Si les deux récipients contiennent chacun un litre de l'une des deux solutions et si les deux concentrations sont $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $1,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, quels seront les volumes contenus dans chacun lorsqu'un équilibre se sera établi ?

- 14.r** Si on mesure l'abaissement de la température de congélation d'une solution d'acide acétique $\text{CH}_3\text{—COOH}$, on trouve une valeur inférieure à celle que laisserait prévoir le calcul. Par un raisonnement inspiré de celui qui permet de justifier les abaissements supérieurs à la prévision pour les solutés dissociés, proposez une explication à cette différence.
- 14.s** L'une des applications de l'abaissement de la température de congélation des solutions est la préparation de liquides antigels, utilisés notamment dans les radiateurs des voitures. On recherche à la fois une bonne efficacité (abaissement important pour une concentration aussi faible que possible) et la stabilité dans le temps de l'effet obtenu. Pourquoi choisit-on généralement le glycol $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$? On utilise parfois aussi le méthanol $\text{CH}_3\text{—OH}$; pourquoi cet autre choix ? pourquoi préfère-t-on cependant le glycol ? (une indication : les températures normales de vaporisation du glycol et du méthanol sont respectivement, 197°C et 65°C).

Réponses aux QCM

Énoncés p. 329

- 14.1** b et d- *Se référer à la section 14.1 Changement d'état des corps purs.*
- 14.2** d- *Se référer à la section 14.1 Changement d'état des corps purs.*
- 14.3** a- *Se référer à la section 14.1 Changement d'état des corps purs.*
- 14.4** b- *Se référer à la section 14.1 Changement d'état des corps purs.*
- 14.5** d- *Se référer à la section 14.2 Équilibres diphasés.*
- 14.6** d- *Se référer à la section 14.2 Équilibres diphasés.*
- 14.7** b- *Se référer à la section 14.3 Diagramme de phases des espèces chimiques pures.*
- 14.8** a- *Se référer à la section 14.3 Diagramme de phases des espèces chimiques pures.*
- 14.9** b- *Se référer à la section 14.4 Diagramme de phases des solutions diluées d'un soluté non volatil.*
- 14.10** c- $\frac{n}{V} = \frac{Mp_i}{2 \cdot RT}$ (il y a deux ions dans NaCl)
- $$\frac{n}{V} = \frac{58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 7,7 \text{ atm} \times 101\,325 \text{ Pa} \cdot \text{atm}^{-1}}{2 \times 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 310 \text{ K} \times 1\,000 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}}$$
- $$\frac{n}{V} = 8,77 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$
- Se référer à la section 14.5 Pression osmotique.*

Approche quantitative des transformations chimiques : avancement de réaction

Introduction

Nous avons vu que l'objectif de la chimie est de comprendre l'existence, ou la non-existence de transformations chimiques des systèmes ainsi que leur déroulement (cf. *Introduction à la chimie*).

Le premier contact avec ce phénomène particulier qu'est une transformation chimique peut être perçu en le regardant de l'extérieur, pour faire un certain nombre d'observations. Nous avons déjà vu comment les observations macroscopiques de Lavoisier, Proust et Dalton [1.1.2] avaient été à l'origine de la première modélisation microscopique. Cette première approche quantitative des transformations chimiques a des applications tout à fait pratiques. Par exemple, lorsqu'un chimiste fait réagir A avec B pour obtenir C, il est couramment amené à se poser des questions telles que « si je dispose de m grammes de A, combien pourrai-je obtenir de C, et combien faudra-t-il de B ? », ou « pour obtenir telle masse de C, combien faut-il utiliser de A et de B ? »

Nous verrons comment on peut symboliser la réaction chimique supposée par une équation mathématique appelée équation stœchiométrique et comment on peut faire des raisonnements quantitatifs à partir de cette équation. Il s'agit d'expliquer la logique et le langage qui sont fondamentaux en chimie. Il vous est donc recommandé de consacrer beaucoup d'attention à ce chapitre et aux exercices qui le suivent car il est impératif d'acquérir la pratique de cette arithmétique des réactions avant d'aborder l'étude thermodynamique ou cinétique des transformations chimiques.

Préalables

- Pour aborder ce chapitre, et les suivants, il ne vous est pas nécessaire de posséder déjà des connaissances précises en chimie. Néanmoins, une formation scientifique générale du niveau de la fin des études secondaires est souhaitable.
- Les points sur lesquels il serait le plus utile de rafraîchir éventuellement vos connaissances sont :
- Notation chimique des éléments et des molécules.
- Notions de base concernant la structure de la matière (atomes, ions, molécules).

- Notion de quantité de matière [8.2.2] ; masse molaire [8.2] ; volume molaire des gaz [8.3.1b].
- Loi de Lavoisier (conservation de la matière) [1.1.2].
- Loi de Proust (proportions définies) [1.1.2].
- Loi de Dalton (proportions multiples) [1.1.2].
- Loi des gaz parfaits [8.3.1a].

1 Approche qualitative

1.1 Où peut-on observer des transformations chimiques ?

On pense en général que la transformation chimique de la matière est réalisée intentionnellement par les chimistes, dans les laboratoires ou dans les usines. Mais la vie quotidienne offre de nombreux exemples de transformations chimiques (décoloration par l'eau de Javel, développement et tirage des photographies, durcissement du ciment ou du plâtre, etc.).

Par ailleurs, nous observons continuellement dans la nature des transformations chimiques qui s'effectuent spontanément, indépendamment de l'initiative de l'homme : dans l'atmosphère (ex. : formation d'ozone), dans le sol (ex. : cycle de l'azote), dans des organismes vivants (ex. : photosynthèse, digestion).

1.2 Les réactifs doivent se rencontrer

Une transformation chimique ne peut se produire que si les réactifs entrent en contact étroit, au niveau atomique ou moléculaire. Mais cette condition nécessaire est insuffisante par elle-même pour provoquer dans tous les cas une réaction. Les conditions supplémentaires d'une rencontre efficace seront étudiées en cinétique, dans le cadre de la théorie des collisions [23.3].

Les gaz sont pratiquement toujours totalement miscibles (ils se mélangent presque toujours) ; le contact entre des réactifs gazeux est donc très bon. Les liquides, par contre, ne sont pas toujours miscibles : l'eau et l'alcool le sont, mais l'eau et l'huile ne le sont pas. Un moyen pour améliorer alors le contact est d'utiliser un solvant, c'est-à-dire un autre liquide, ne participant pas à la transformation, mais capable de dissoudre les réactifs ; ceux-ci se trouvent alors intimement mélangés dans les solutions.

Lorsque tous les réactifs appartiennent à la même phase, on parle de **réaction homogène**.

Lorsque les réactifs constituent des phases différentes, on parle de **réaction hétérogène**. C'est ce qui se passe avec des solides qui ne sont pas miscibles entre eux¹, et les contacts entre leurs particules se réduisent à des points. Les réactions entre solides sont donc toujours difficiles. On peut les faciliter en diminuant la taille des particules par broyage, afin de multiplier les points de contact car la réaction se passe à l'interface constituée entre les deux phases solides.

1. Il existe des solutions solides (par exemple certains alliages métalliques), mais celles-ci sont obtenues en mélangeant les deux constituants à l'état fondu, et en refroidissant le liquide obtenu jusqu'à ce qu'il se solidifie.

1.3 Signes visibles de l'existence d'une transformation chimique

Dans la très grande majorité des cas, une transformation chimique s'accompagne d'un ou plusieurs signes observables.

- *Production ou absorption d'énergie* : le plus souvent, cette énergie est de la chaleur, et on observe un échauffement (ex. : neutralisation d'un acide par une base) ou un refroidissement (ex. : dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau). Mais il peut y avoir production d'énergie électrique (ex. : fonctionnement des piles et accumulateurs) et, plus rarement, d'énergie lumineuse (exemple du ver luisant). Ces manifestations énergétiques montrent qu'il y a un rapport entre matière et énergie. Cet aspect de la transformation chimique est l'objet de la thermodynamique chimique [10 et 16] qui étudie plus particulièrement les échanges d'énergie accompagnant toute transformation.
- *Apparition d'une espèce chimique nouvelle* : celle-ci est observable facilement si cette nouvelle espèce est dans un état d'agrégation différent de celui des réactifs.

Par exemple, si on mélange une solution de nitrate d'argent et une solution de chlorure de sodium qui sont toutes deux des liquides limpides et incolores, il apparaît immédiatement au sein du liquide un nuage blanc (on dit un **précipité** blanc), formé de très petits cristaux de chlorure d'argent.

Il peut aussi apparaître un corps solide lors de l'action d'un gaz sur un liquide, comme lorsqu'on souffle dans une solution de chaux (eau de chaux) et qu'il apparaît un précipité de carbonate de calcium. Un solide peut même prendre naissance de l'action de deux gaz : si on rapproche deux morceaux de papier filtre imprégnés l'un d'ammoniaque et l'autre d'acide chlorhydrique, il apparaît, dans l'espace qui les sépare, des fumées blanches constituées de microcristaux de chlorure d'ammonium. Ils se sont formés à partir des gaz ammoniac et chlorure d'hydrogène dégagés par les deux solutions.

- *Disparition d'un des réactifs* : la disparition des réactifs témoigne de l'existence d'une réaction (ex. : attaque d'un métal par un acide) mais cette disparition n'est pas toujours directement perceptible. Il faut cependant remarquer que l'apparition ou la disparition d'une espèce peut aussi résulter d'une simple transformation physique. C'est le cas de l'apparition de sel dans les marais salants ou de la dissolution du sucre dans l'eau qui ne sont pas des transformations chimiques.
- *Apparition ou changement de couleur* : les indicateurs colorés changent de couleur selon l'acidité du milieu ; l'encre est décolorée par un effaceur.
- *Apparition ou changement d'odeur* dans le cas, par exemple, du rancissement des huiles ou de la transformation du vin en vinaigre.

QUESTION 15.A

Cherchez, dans la vie quotidienne, quelques exemples de réactions se manifestant par des signes visibles.

1.4 Les transformations chimiques peuvent être rapides ou lentes

Une transformation chimique ne se produit pas instantanément. Les réactifs sont progressivement transformés en produits, et le temps nécessaire à cette transformation est très variable. La formation du pétrole dans l'écorce terrestre a duré des millions d'années. La formation de la rouille sur une pièce de fer est une transformation très lente (quelques mois ou quelques années). La combustion d'une bûche est plus rapide (une heure environ). Enfin, la décomposition explosive de la poudre d'une cartouche est extrêmement rapide (quelques millisecondes).

En pratique, une transformation chimique n'est observable, et surtout utilisable, que si elle s'effectue avec une vitesse convenable (ni trop grande, ni trop faible). Le temps s'introduit donc comme un facteur important. Cet aspect des réactions sera étudié en cinétique chimique [22]. L'analyse des facteurs qui ont une influence sur la vitesse des réactions permet d'agir sur celle-ci. Nous verrons que l'étude cinétique des transformations chimiques apporte des informations sur le déroulement des réactions supposées se produire au niveau microscopique. On parle alors de mécanismes réactionnels [23].

2 Approche quantitative

Montrons, sur un exemple, comment les lois de Lavoisier et de Dalton s'appliquent pour établir la formule chimique des produits de réaction.

L'expérience montre que pour transformer complètement 10 g d'aluminium en iodure d'aluminium, il faut consommer 141,1 g de diiode ; on obtient alors 151,1 g d'iodure d'aluminium, qu'on peut noter Al_xI_y dans un premier temps. Notons déjà que ces résultats vérifient bien la loi de Lavoisier.

Raisonnons maintenant sur les quantités de réactifs et de produits [8.2] mis en jeu. Notons $n_I(\text{Al})$, $n_I(\text{I}_2)$ et $n_I(\text{Al}_x\text{I}_y)$ les quantités des différentes espèces chimiques introduites dans le réacteur avant que la réaction ne se produise (supposons qu'il n'y ait pas d'iodure d'aluminium au début de la réaction, soit $n_I(\text{Al}_x\text{I}_y) = 0$).

Notons $n_F(\text{Al})$, $n_F(\text{I}_2)$ et $n_F(\text{Al}_x\text{I}_y)$ les quantités des différentes espèces chimiques mesurées lorsque la transformation chimique est terminée. Toutes ces quantités peuvent être évaluées à partir des masses mesurées :

$$n_I(\text{Al}) - n_F(\text{Al}) = \frac{10 \text{ g}}{26,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,370 \text{ mol}$$

$$n_I(\text{I}_2) - n_F(\text{I}_2) = \frac{141,1 \text{ g}}{2 \times 126,904 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,556 \text{ mol}$$

On peut remarquer qu'il faut une fois et demie plus de diiode que d'aluminium ($0,556 \text{ mol} = 1,5 \times 0,370 \text{ mol}$).

Écrivons maintenant que la quantité d'atomes contenue dans les quantités d'aluminium et de diiode se retrouvent intégralement dans la quantité d'iodure d'aluminium formé.

$$\begin{aligned}0,370 \text{ mol} &= n(\text{Al}) = n\left(\text{Al}_x \text{I}_y\right) \cdot x \\ 2 \times 0,556 \text{ mol} &= n(\text{I}) = n\left(\text{Al}_x \text{I}_y\right) \cdot y\end{aligned}$$

On obtient ainsi :

$$y/x = 2 \times 0,556 \text{ mol} / 0,370 \text{ mol} = 3$$

Prenons la valeur de x , la plus faible possible ($x = 1$), on trouve $y = 3$. Le produit formé a donc pour formule AlI_3 : il s'agit du triiodure d'aluminium.

Lorsqu'on indique que la transformation de l'aluminium et du diiode donne uniquement du triiodure d'aluminium, on parle d'une transformation chimique particulière qu'on appelle traditionnellement **réaction chimique**. En quelque sorte, la réaction chimique est un modèle particulier d'une transformation chimique.

2.1 Avancement de réaction

À partir de l'exemple précédent concernant la formation du triiodure d'aluminium, on peut réécrire la loi de Proust en y incluant la quantité d'aluminium formée qu'on peut calculer à partir de sa masse molaire :

$$\begin{aligned}M(\text{AlI}_3) &= 26,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \cdot 126,904 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 407,692 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{soit : } n_{\text{F}}(\text{AlI}_3) - n_{\text{I}}(\text{AlI}_3) &= \frac{151,1 \text{ g}}{407,692 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,370 \text{ mol}\end{aligned}$$

Notons qu'il y a autant de triiodure d'aluminium formé que d'aluminium consommé.

La loi de Proust peut alors s'écrire sous la forme :

$$\frac{n_{\text{I}}(\text{Al}) - n_{\text{F}}(\text{Al})}{n_{\text{F}}(\text{AlI}_3) - n_{\text{I}}(\text{AlI}_3)} = 1 ; \quad \frac{n_{\text{I}}(\text{I}_2) - n_{\text{F}}(\text{I}_2)}{n_{\text{I}}(\text{Al}) - n_{\text{F}}(\text{Al})} = \frac{0,556 \text{ mol}}{0,37 \text{ mol}} = \frac{3}{2}$$

On peut aussi écrire :

$$\frac{n_{\text{F}}(\text{AlI}_3) - n_{\text{I}}(\text{AlI}_3)}{2} = \frac{n_{\text{F}}(\text{Al}) - n_{\text{I}}(\text{Al})}{-2} = \frac{n_{\text{F}}(\text{I}_2) - n_{\text{I}}(\text{I}_2)}{-3}$$

Soit $v(\text{B})$ (prononcer « nu de B ») le nombre figurant au dénominateur des fractions précédentes concernant tout constituant B participant à la réaction chimique.

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC en anglais) recommande d'utiliser des valeurs algébriques pour les nombres $v(\text{B})$ – appelés **nombres stœchiométriques algébriques** (prononcer steuquiométriques) – en prenant des valeurs positives pour les produits formés et des valeurs négatives pour les réactifs utilisés. Ainsi pour l'ioduration de l'aluminium peut-on écrire :

$$v(\text{AlI}_3) = +2 ; v(\text{Al}) = -2 ; v(\text{I}_2) = -3$$

Soit ξ (prononcer ksi) la valeur commune de tous les rapports figurant dans l'expression précédente. Sa valeur peut être calculée à partir de n'importe quelle espèce chimique B (réactif ou produit) participant à la réaction selon :

$$\xi = \frac{n_F(B) - n_I(B)}{\nu(B)}$$

La variation de la quantité de B, qui n'est due qu'à sa transformation chimique, est comptée algébriquement comme les nombres stœchiométriques (positivement pour les produits formés qui sont présents dans le réacteur en quantité de plus en plus grande et négativement pour les réactifs qui disparaissent progressivement du milieu réactionnel).

Ainsi la valeur de ξ , qui est calculée à partir du rapport de deux grandeurs algébriques qui ont le même signe, est toujours positive. La grandeur ξ , qui est nulle au début de la réaction (dans ce cas $n_F(B) - n_I(B) = 0$) et qui augmente lorsque la réaction progresse, est appelée **avancement de réaction**. C'est une variable qui caractérise l'état d'avancement de la réaction, c'est donc une *variable d'état*. Sa valeur varie entre le début et la fin de la réaction : elle dépend donc du temps. Nous verrons que cette variable est très utile en cinétique [22].

La quantité de B transformée – mesurée dans les conditions expérimentales choisies – ne dépend pas de la valeur de $\nu(B)$ qui n'est définie qu'à une constante multiplicative près, mais de leur rapport, c'est-à-dire de leurs *proportions*.

La grandeur ξ caractérise la quantité transformée d'un constituant B, divisée par le nombre stœchiométrique $\nu(B)$. Elle a donc la dimension d'une quantité de substance, puisque $\nu(B)$ est un nombre algébrique sans dimension. L'unité du Système international qui permet de la mesurer est donc la mole.

Dans le cas où on considère un avancement égal à 1 mol, il est fréquent de considérer, à tort, que la quantité de toute substance B transformée est égale à $\nu(B)$ exprimé en mol. Rappelons que $\nu(B)$, qui indique une proportion, n'a pas d'unité.

ξ atteint sa valeur maximale notée $\xi_{\max}$, lorsque le réactif minoritaire (c'est-à-dire le réactif utilisé en faible proportion par rapport aux autres) disparaît du milieu réactionnel, provoquant ainsi la fin de la réaction : ce **réactif** est dit **limitant** et noté L. Dans ce cas, puisque $n_F(L) = 0$, on peut écrire :

$$\xi_{\max} = -\frac{n_I(L)}{\nu(L)}$$

► Application

Reprenons l'exemple de la formation du triiodure d'aluminium à partir de diiode et d'aluminium. Supposons maintenant que nous utilisons une quantité initiale d'aluminium inférieure à la quantité initiale précédemment utilisée, soit $n'_I(Al) = 0,2 \text{ mol}$ ($< 0,370 \text{ mol}$). Dans ces conditions, cette quantité d'aluminium ne sera pas suffisante pour consommer 0,556 mol de I_2 (quantité initiale de diiode utilisée précédemment) puisqu'il suffit de $3 \cdot 0,2 \text{ mol} / 2 = 0,3 \text{ mol}$ de diiode ; ce dernier sera en excès et l'aluminium qui sera épuisé le premier sera le réactif limitant. On aura donc :

$$-n_I(Al) = (-2)\xi_{\max} \text{ soit } \xi_{\max} = 0,1 \text{ mol}$$

Cette valeur maximale dépend donc de la quantité de réactif engagée dans la réaction ainsi que de la valeur choisie pour $v(B)$.

Lorsque la réaction est terminée, ξ ne varie plus et atteint une valeur (qu'on peut noter ξ_{eq}) qui caractérise l'**équilibre chimique**. La valeur de ξ_{eq} n'est pas nécessairement égale à la valeur de ξ_{max} car la réaction peut s'arrêter lorsqu'il reste encore des réactifs non transformés : nous verrons que cela se produit lorsque le système atteint une valeur, ξ_{eq} , qui rend minimum le potentiel thermodynamique du système chimique [17].

Remarques

ξ est une *variable extensive* puisque sa valeur dépend de la quantité de substance transformée.

On est alors amené à rechercher une *grandeur d'état intensive* caractérisant l'état d'avancement de la réaction mais ne dépendant pas des conditions expérimentales utilisées.

Dans le cas des réactions homogènes pour lesquelles les réactifs sont dans la même phase, on est amené à introduire l'**avancement volumique de réaction**, noté x , défini par la relation :

$$x = \frac{\xi}{V}$$

Ici V est le volume de la solution contenant les réactifs. Cette grandeur x est homogène à une concentration molaire et s'exprime habituellement en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On peut aussi définir un **taux d'avancement**, α , ou encore **taux de réaction**, tel que : $\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$. α n'a pas d'unité et varie entre 0 et 1.

Compte tenu de l'expression de la valeur de ξ_{max} , on peut encore écrire :

$$\alpha = -\frac{v(L)\xi}{n_1(L)}$$

où $n_1(L)$ est la quantité initiale utilisée pour le réactif limitant L , dont le nombre stœchiométrique est $v(L)$.

Dans le cas des réactions hétérogènes se produisant à l'interface de deux phases volumiques, on pourrait rapporter l'avancement à l'unité d'aire A de l'interface réactionnelle. Toutefois, il est rare que cette aire soit connue car elle varie généralement pendant la réaction. C'est pourquoi le taux d'avancement α est très souvent utilisé en cinétique hétérogène.

2.2 Équation stœchiométrique d'une réaction chimique

À partir du moment où les formules des produits de réaction sont connues, il est intéressant de symboliser chaque réaction chimique par une équation mathématique.

Au niveau microscopique, le principe de conservation de la matière, déduit de la loi de Lavoisier, indique que le nombre d'atomes intervenant dans la quantité de réactifs consommés est égal au nombre d'atomes intervenant dans la quantité de produits formés.

Dans le cas de l'ioduration de l'aluminium effectuée à partir de diiode et d'aluminium, étudiée précédemment, on peut écrire que le nombre d'atomes contenus dans la quantité de réactifs transformée est :

$$N_A [n_I(I_2) - n_F(I_2)] + N_A [n_I(Al) - n_F(Al)]$$

où N_A est la constante d'Avogadro.

Le nombre d'atomes contenus dans la quantité de produit formé est :

$$N_A [n_F(AlI_3) - n_I(AlI_3)]$$

On peut alors écrire une véritable équation mathématique pour traduire l'égalité entre ces deux nombres en faisant figurer les réactifs à gauche du signe égal et les produits à droite.

Nous avons vu que la loi des proportions définies, établie à partir de mesures macroscopiques, permettait d'exprimer les quantités transformées de tout constituant B à partir de son nombre stœchiométrique $v(B)$ et de l'avancement de réaction ξ :

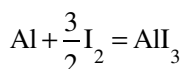
$$n_F(B) - n_I(B) = v(B) \cdot \xi$$

Dans le cas de l'ioduration de l'aluminium, le principe de conservation de la matière et la loi des proportions définies permettent d'écrire :

$$N_A \left[\xi(Al) + \frac{3}{2} \xi(I_2) \right] = N_A [\xi(AlI_3)]$$

Cette équation signifie que, pour que le nombre d'atomes contenus dans la quantité de réactifs transformés soit égal au nombre d'atomes contenus dans la quantité de produits formés, il faut utiliser une fois et demie plus de diiode que d'aluminium ; dans ces conditions, on forme une quantité de triiodure d'aluminium égale à la quantité d'aluminium consommée.

Cette équation, qui est vraie quelle que soit la quantité transformée (mesurée pour $\xi \neq 0$), s'écrit plus simplement :



(le nombre + 1 ne s'écrit pas).

Cette équation, qui indique les *proportions* dans lesquelles il faut utiliser les réactifs pour former les produits recherchés ainsi que les proportions entre les quantités de produits formées et les quantités de réactifs consommées, est appelée **équation stœchiométrique** (du grec *stoekeion* = élément, et *metron* = mesure).

Cette équation joue en quelque sorte le rôle d'une recette qui indique les proportions des différents ingrédients nécessaires.

L'équation stœchiométrique a été établie à partir de mesures effectuées sur des quantités de substance contenant un très grand nombre d'entités élémentaires ($= N_A \xi$) : dans ce cas, il n'y a aucun inconvénient à utiliser des valeurs fractionnaires pour les nombres stœchiométriques.

QUESTION 15.B

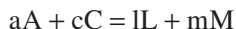
Établir l'équation stœchiométrique de la réaction d'oxydation de l'ammoniac par du dioxygène, conduisant à la formation de monoxyde d'azote et d'eau.

Plus généralement, l'IUPAC indique que toute réaction chimique peut être caractérisée par l'équation stœchiométrique :

$$0 = \sum_j \nu_j B_j$$

où B_j symbolise toute espèce chimique participant à la réaction.

Il est souvent commode d'écrire, pour toute réaction chimique, l'équation stœchiométrique sous la forme :

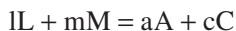


en indiquant dans le premier membre les réactifs souhaités et dans le second membre les produits supposés se former.

Pour cette réaction, on peut définir un avancement de réaction en utilisant les nombres stœchiométriques choisis précédemment :

$$\nu(A) = -a ; \nu(C) = -c ; \nu(L) = +l ; \nu(M) = +m$$

On pourrait aussi envisager la réaction se produisant dans le sens opposé, caractérisée par l'équation stœchiométrique :



Dans ce cas on définirait un avancement ξ' à partir des nombres stœchiométriques ayant des valeurs opposées à ceux des nombres stœchiométriques précédents :

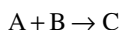
$$\nu'(L) = -l ; \nu'(M) = -m ; \nu'(A) = +a ; \nu'(C) = +c$$

Il est alors évident que $\xi' = -\xi$. Nous dirons que ces deux **réactions** sont **opposées** (terme préféré à inverses). Ainsi la notation algébrique qui indique le sens dans lequel on étudie la réaction remplace-t-elle la flèche.

Remarques

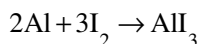
1. L'équation stœchiométrique n'indique pas que la réaction chimique supposée est possible et encore moins qu'elle se produit effectivement dans les conditions supposées. Nous verrons en cinétique chimique [23] que les réactions sont souvent complexes et se produisent en plusieurs étapes élémentaires (que l'IUPAC recommande de noter avec une flèche pour les distinguer des équations stœchiométriques).

C'est ainsi que le schéma suivant :



signifie qu'on suppose qu'une molécule A rencontre une molécule B pour donner une molécule C. Dans ces conditions, comme il n'est pas possible de couper des entités élémentaires, il ne peut figurer que des nombres entiers dans une étape élémentaire.

2. Si on supposait que la réaction du diiode sur l'aluminium s'effectuait à partir de la rencontre de 2 atomes d'aluminium et de 3 molécules de diiode, on devrait écrire :



Nous verrons par la suite [23] que cet acte chimique élémentaire, supposé se produire entre 5 particules élémentaires, est très improbable.

3. Au principe de conservation de la matière, il faut ajouter le principe de la conservation des charges électriques : les électrons ne peuvent être ni créés ni détruits. La somme algébrique des charges électriques portées par les constituants figurant dans le premier membre de l'équation stœchiométrique doit être égale à la somme algébrique des charges électriques portées par les constituants figurant dans le second membre de l'équation stœchiométrique.

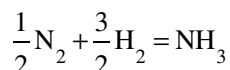
QUESTION 15.C

L'équation stœchiométrique $\text{Cu} + \text{Ag}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Ag}$ satisfait à la conservation des atomes, mais non à celle des charges électriques. Quelle est son écriture correcte ?

► Quelques conventions complémentaires

Les nombres stœchiométriques ne sont définis qu'à une constante près mais, par souci de simplification, on cherche à établir une équation stœchiométrique avec des nombres aussi petits que possible. On ne conserve donc pas des nombres qui seraient tous divisibles par le même nombre (comme dans $5 \text{N}_2 + 15 \text{H}_2 = 10 \text{NH}_3$, où ils sont tous divisibles par 5).

Il est possible d'utiliser des nombres fractionnaires et d'écrire :



Par contre, il serait incorrect, car physiquement inexact, d'écrire $\text{N} + 3 \text{H} = \text{NH}_3$; en effet, l'azote et l'hydrogène n'existent pas sous la forme monoatomique.

Enfin, il est nécessaire de préciser l'état physique des corps participant à une réaction. On utilise les symboles suivants : état solide : (s), état gazeux : (g), état liquide : (l), état dissous dans l'eau : (aq).

... **Exemples** $\text{CaC}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$

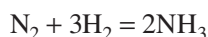
... $\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

► Application

Établir l'équation stœchiométrique relative à la synthèse du gaz ammoniac NH_3 à partir de diazote N_2 et de dihydrogène gazeux H_2 .

Établir une équation stœchiométrique revient à **ajuster les nombres stœchiométriques** de façon que le nombre d'atomes contenus dans les quantités de réactifs transformés soit égal au nombre d'atomes contenus dans les quantités de produits formés (dont cette fois, on est supposé connaître les formules chimiques).

Une molécule d'ammoniac contient un seul atome d'azote, or le diazote est une molécule diatomique. Ainsi chaque fois qu'une mole de diazote est consommée, il se forme deux moles d'ammoniac. Chaque molécule d'ammoniac contient trois atomes d'hydrogène : deux moles d'ammoniac contiennent donc six moles d'atomes d'hydrogène qui seront apportées par trois moles de dihydrogène. L'équation stœchiométrique relative à la synthèse du gaz ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène gazeux s'écrit donc :



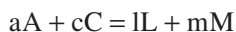
Seuls les nombres stœchiométriques peuvent être ajustés pour établir l'équation stœchiométrique. Il ne faut jamais, pour obtenir ce résultat, modifier les indices des formules moléculaires (c'est-à-dire écrire par exemple NH_2 ou NH_4 au lieu de NH_3 , ou N au lieu de N_2). Ce serait modifier la nature chimique des espèces chimiques participant à la réaction et, le plus souvent, représenter des espèces qui n'existent pas.

3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé

3.1 Cas d'une réaction isolée

Prenons le cas particulier où des réactifs ne donnent qu'un seul jeu de produits. La réaction supposée se produire est dite isolée.

Supposons que l'équation stœchiométrique de cette réaction reste valable du début jusqu'à la fin de cette transformation. Soit :



cette équation stœchiométrique, pour laquelle on peut définir un avancement de réaction, ξ , à partir de n'importe quel constituant B de la réaction.

Dans un réacteur fermé où les réactifs ne sont introduits qu'au début de la réaction, la quantité de tout constituant B ne varie que parce que la réaction a progressé. On peut donc écrire la relation de définition de l'avancement de réaction [15.2.1] sous la forme :

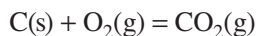
$$n_{\text{F}}(\text{B}) = n_{\text{I}}(\text{B}) + \nu(\text{B}) \cdot \xi$$

La valeur de ξ peut être calculée, à l'aide de son équation de définition, à partir de la mesure de la quantité d'un seul constituant B, effectuée avant et après la réaction. Ces mesures sont effectuées sur le constituant de la réaction, le plus facile à doser.

À partir de la valeur de ξ ainsi évaluée, il est alors possible de calculer la quantité de tous les autres constituants B présents dans le réacteur, lorsque la réaction s'est produite, dès lors qu'on connaît la valeur de la quantité initiale utilisée au début de la réaction.

a) Utilisation de réactifs en proportions stœchiométriques

Quelles que soient les quantités initiales utilisées pour effectuer une réaction, les quantités de réactifs transformés correspondent toujours aux proportions indiquées par l'équation stœchiométrique. C'est ainsi que l'équation stœchiométrique :



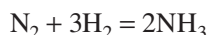
caractérisant la combustion complète du carbone dans le dioxygène indique que, pour former du dioxyde de carbone, il faut consommer autant de carbone que de dioxygène et que, par ailleurs, la quantité de dioxyde de carbone formée est égale à la quantité de dioxygène consommée, quelle que soit cette dernière quantité.

3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé

Lorsque les quantités initiales de réactifs utilisées sont dans les proportions indiquées par l'équation stœchiométrique, on dit que les réactifs sont en proportions stœchiométriques. On peut alors écrire pour les réactifs :

$$\frac{n_i(A)}{n_i(C)} = \frac{\nu(A)}{\nu(C)}$$

Exemple 1 Synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène caractérisée par l'équation stœchiométrique :



Les réactifs sont utilisés en proportions stœchiométriques si on peut écrire :

$$\frac{n_1(\text{H}_2)}{n_1(\text{N}_2)} = \frac{3}{1}$$

Lorsque la réaction a progressé, les quantités de chaque constituant de la réaction présentes dans le réacteur sont telles que :

$$n(\text{N}_2) = n_1(\text{N}_2) - \xi$$

$$n(\text{H}_2) = 3n_1(\text{N}_2) - 3\xi = 3n(\text{N}_2)$$

On voit que, pour toute valeur de ξ , les quantités de diazote et de dihydrogène restent dans les proportions stœchiométriques, quelle que soit la valeur de n_1 .

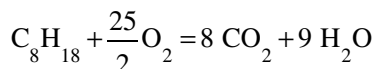
Toutefois la quantité d'ammoniac formée (égale à 2ξ si le réacteur ne contient pas d'ammoniac au début de la réaction) dépend de la quantité de diazote transformée :

Ainsi pour $n_F(\text{N}_2) - n_1(\text{N}_2) = 0,1 \text{ mol}$ ($= \xi$) on obtient : $n_F(\text{NH}_3) = 0,2 \text{ mol}$ ($= 2\xi$)

Si maintenant $n_F(\text{N}_2) - n_1(\text{N}_2) = 250 \text{ mol}$ on obtient : $n_F(\text{NH}_3) = 500 \text{ mol}$

Exemple 2 Quel est le volume d'air nécessaire dans un moteur, pour assurer totalement la combustion de 10 litres d'essence, de formule C_8H_{18} et de masse volumique $\rho = 0,7 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$? Quelle masse de dioxyde de carbone en résultera-t-il ?

L'équation stœchiométrique relative à la combustion de l'essence est :



• Calcul de la quantité d'essence dans 10 litres :

masse de ces 10 litres : $10 \text{ L} \times 0,7 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} = 7 \text{ kg}$;

masse molaire de l'essence : $M = [12 \times 8 + 1 \times 18] \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

quantité d'essence contenue dans 7 kg : $n_1(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \frac{7 \text{ kg}}{0,114 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 61,4 \text{ mol}$.

- Calcul du volume d'air nécessaire :
Toute l'essence doit être brûlée. On a donc : $0 = 61,4 \text{ mol} - \xi_{\max}$ soit $\xi_{\max} = 61,4 \text{ mol}$.
Pour cela, il faut utiliser du dioxygène en proportions stœchiométriques, soit :

$$\frac{n_1(\text{O}_2)}{n_1(\text{C}_8\text{H}_{18})} = \frac{25}{2} \quad \text{soit} \quad n_1(\text{O}_2) = 767,5 \text{ mol}$$

Ces résultats sont reportés dans le tableau suivant.

	C_8H_{18}	+	$\frac{25}{2}\text{O}_2$	=	$8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
Quantités initiales	61,4 mol		$\frac{25}{2} \times 61,4 \text{ mol}$		0 0
Quantités présentes après la réaction	$61,4 \text{ mol} - \xi_{\max} = 0$		$767,5 \text{ mol} - \frac{25}{2}\xi_{\max} = 0$		$8\xi_{\max}$ $9\xi_{\max}$

L'air contient 1/5 de dioxygène (en volume). Le volume molaire d'un gaz (supposé parfait) mesuré dans les conditions Normales de Température et de Pression (0 °C et 101 323 Pa) est : $22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le volume d'air (NTP) est donc :

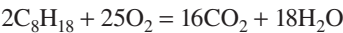
$$767,5 \text{ mol} \times 5 \times 22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ soit } 86\,014 \text{ L}$$

- Calcul de la masse de dioxyde de carbone formé :
La masse molaire du dioxyde de carbone est $44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La quantité de dioxyde de carbone formé est $8\xi_{\max}$. La masse de CO_2 formé est donc :

$$m(\text{CO}_2) = 8 \times 61,4 \text{ mol} \times 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 21\,612,8 \text{ g}$$

Remarque

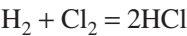
La valeur maximale de ξ dépend de la façon dont est écrite l'équation stœchiométrique précédente. Supposons que cette équation soit écrite avec des nombres entiers :



La valeur maximale de l'avancement, noté $\xi'_{\max}$, serait telle que : $61,4 \text{ mol} - 2\xi'_{\max} = 0$, soit $\xi'_{\max} = 30,7 \text{ mol}$. Cette valeur est deux fois plus faible que la valeur de $\xi'_{\max}$ trouvée précédemment ($\xi_{\max} = 61,4 \text{ mol}$). On trouve encore : $n_1(\text{O}_2) = 25\xi'_{\max} = 767,5 \text{ mol}$.

La quantité de dioxygène qu'il faut réellement introduire pour consommer 10 L d'essence ne dépend donc pas du choix des nombres stœchiométriques.

Exemple 3 Considérons la synthèse du chlorure d'hydrogène à partir de dihydrogène et de dichlore dont l'équation stœchiométrique peut s'écrire :



3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé

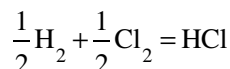
Supposons que nous utilisions une quantité initiale de dihydrogène, $n_1(\text{H}_2) = 0,75 \text{ mol}$, inférieure à la quantité initiale de dichlore, $n_1(\text{Cl}_2) = 1,2 \text{ mol}$.

Dans ces conditions, le dihydrogène, qui sera épuisé le premier, est le réactif limitant.

On aura donc :

$$\xi_{\max} = \frac{-0,75 \text{ mol}}{-1} = 0,75 \text{ mol}$$

Si l'équation stœchiométrique est écrite avec des nombres stœchiométriques différents :



la quantité maximale de dihydrogène consommée reste toujours égale à la quantité initiale introduite (en valeur absolue). Par contre, la valeur maximale de l'avancement, que nous noterons $\xi'_{\max}$, est deux fois plus grande que précédemment. En effet :

$$\xi'_{\max} = \frac{-0,75 \text{ mol}}{-0,5} = 1,5 \text{ mol}$$

b) Utilisation de réactifs en proportions quelconques

Si les quantités initiales des réactifs ne respectent pas les proportions stœchiométriques, dans ce cas, l'un des réactifs est en excès par rapport à l'autre, et ce dernier est en défaut par rapport à lui. Le réactif en défaut est le **réactif limitant** ; lorsqu'il a été entièrement consommé, il ne se forme plus de produit, bien qu'il reste une certaine quantité du réactif en excès, qui ne peut pas être consommée.

QUESTION 15.D

Avant que nous ne prenions un exemple chimique, entraînez-vous à raisonner sur une situation comparable plus concrète :

On veut faire des bouquets formés de 1 rose et 3 œillets ; combien peut-on faire de bouquets, et combien restera-t-il éventuellement de roses ou d'œillets, si l'on dispose de : a) 10 roses et 30 œillets, b) 8 roses et 30 œillets, c) 15 roses et 15 œillets ?

Supposons que pour synthétiser de l'ammoniac, nous utilisions deux moles de diazote et deux moles de dihydrogène : dans ces conditions le dihydrogène est en défaut par rapport aux proportions stœchiométriques (puisque'il faudrait 6 mol de diazote).

La quantité d'ammoniac formée sera limitée par la quantité de dihydrogène utilisée : elle ne peut être qu'inférieure à 1,33 mol qui est la valeur maximale de l'avancement correspondant à une consommation totale de dihydrogène. Ces résultats sont reportés dans le tableau suivant :

	N_2	+	3H_2	=	2NH_3
Quantités initiales	2 mol		2 mol		0
Quantités présentes après réaction	$2 \text{ mol} - \xi$		$2 \text{ mol} - 3 \xi$		2ξ

On voit que le dihydrogène sera épuisé plus rapidement que le diazote :

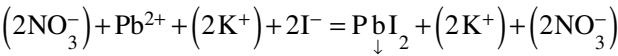
$$2 \text{ mol} - 3\xi_{\text{max}} = 0 \quad \text{soit} \quad \xi_{\text{max}} = 0,67 \text{ mol}$$

Le dihydrogène est le réactif limitant car dès qu’il est épuisé, la réaction s’arrête. Dans ce cas, à la fin de la réaction, il reste encore du diazote non consommé.

La pratique de la chimie conduit très fréquemment à devoir calculer la quantité de chaque réactif à engager dans une réaction pour obtenir une quantité donnée d’un produit. On peut également avoir à déterminer la quantité d’un réactif nécessaire pour consommer une masse donnée d’un autre réactif.

Exemple Quelle est la masse d’iodure de plomb PbI_2 qui précipite si on ajoute 5 g de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à 400 mL d’une solution d’iodure de potassium KI contenant $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Équation stœchiométrique de la réaction de précipitation du plomb :



Quantité n de nitrate de plomb utilisée :

$$M\left(\text{Pb}\left(\text{NO}_3\right)_2\right) = 331 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; n = 5 \text{ g} / 331 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 15 \text{ mmol}$$

Quantité n' d’iodure de potassium utilisée :

$$400 \text{ mL contiennent } n' = 0,4 \text{ L} \times 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 20 \text{ mmol}$$

Portons ces résultats dans le tableau suivant où nous ne ferons pas figurer les ions NO_3^- et K^+ , mis entre parenthèses dans l’équation stœchiométrique, car ce sont des ions spectateurs (ils ne sont pas transformés au cours de la réaction).

	Pb^{2+}	+	2I^-	=	PbI_2 ↓
Quantités initiales	15 mmol		20 mmol		0
Quantités présentes après la réaction	$15 \text{ mmol} - \xi_{\text{max}}$		$20 \text{ mmol} - 2\xi_{\text{max}}$		ξ_{max}

Le réactif qui va disparaître le premier est l’iodure de potassium qui est en défaut par rapport aux proportions stœchiométriques (il en faudrait $2 \times 15 \text{ mmol}$). On a donc :

$$20 \text{ mmol} - 2\xi_{\text{max}} = 0 \quad \text{soit} \quad \xi_{\text{max}} = 10 \text{ mmol}$$

La quantité d’iodure précipité est égale à ξ_{max} ; sa masse molaire est égale à $461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La masse précipitée est donc $m\left(\text{PbI}_2\right) = 461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10^{-2} \text{ mol}$ soit 4,61 g.

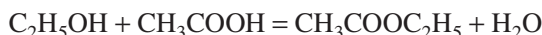
3.2 Cas d’une réaction limitée par la réaction opposée

Il arrive fréquemment que dans les conditions expérimentales choisies, les produits formés réagissent entre eux pour redonner les réactifs de départ. Dans ces conditions on constate

3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé

expérimentalement que la réaction s'arrête alors qu'il reste encore des réactifs non consommés. Dans ce cas on dit que le système est en équilibre chimique et nous noterons ξ_{eq} la valeur obtenue à la fin de la réaction [17].

Exemple Estérification de l'éthanol par l'acide acétique dont l'équation stœchiométrique peut s'écrire :



Prenons un mélange initial d'éthanol et d'acide acétique en proportions stœchiométriques. Soit : $n_1(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = n_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol}$

Si la réaction n'était pas limitée, on obtiendrait 0,1 mol d'acétate d'éthyle. En réalité, la quantité d'acétate d'éthyle mesurée à l'équilibre est égale à 0,067 mol.¹

Le calcul des quantités présentes à la fin de la réaction se fait à partir du tableau suivant.

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+	CH_3COOH	=	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	+	H_2O
Quantités initiales	0,1 mol		0,1 mol		0		$n_o^{(1)}$
Quantités présentes à l'équilibre	$0,1 \text{ mol} - \xi_{\text{eq}}$ $= 0,033 \text{ mol}$		$0,1 \text{ mol} - \xi_{\text{eq}}$ $= 0,033 \text{ mol}$		$\xi_{\text{eq}} = 0,067 \text{ mol}$		$n_o + \xi_{\text{eq}}$ $= n_o + 0,067 \text{ mol}$

¹Dans le cas où la réaction se fait en solution aqueuse, la quantité initiale d'eau, n_o , n'est pas nulle ; elle le serait si le solvant n'était pas l'eau.

Les quantités transformées sont bien dans les proportions indiquées par les équations :

$$\frac{n_1(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - n_{\text{eq}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n_1(\text{CH}_3\text{COOH}) - n_{\text{eq}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1 \text{ et } \frac{n_{\text{eq}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - n_1(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n_{\text{eq}}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) - n_o} = -1$$

► Rendement d'une réaction

Le rendement d'une réaction est le rapport entre la quantité de produit(s) effectivement obtenue et la quantité qu'on pourrait en attendre théoriquement, calculée à partir de l'équation stœchiométrique, dans l'hypothèse d'une réaction totale. Il s'exprime donc comme le taux d'avancement de réaction, α [15.2.1].

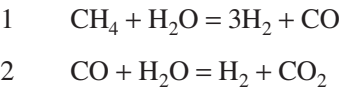
Exemple L'estérification, décrite ci-dessus, produirait 0,1 mole d'ester si elle était totale et n'en produit que 0,067 mole parce qu'elle n'est pas complète ; son rendement est égal à :

$$\frac{0,067 \text{ mol}}{0,1 \text{ mol}} = 0,67 \text{ (ou 67 \%)}$$

Nous reviendrons sur ce point dans l'étude des équilibres chimiques [17].

3.3 Cas où une substance est transformée simultanément dans plusieurs réactions

Prenons le cas du gaz à l'eau (mélange d'eau et de méthane) qui donne du dihydrogène et du monoxyde de carbone, ce dernier pouvant réagir avec l'eau pour donner du dihydrogène et du dioxyde de carbone. Écrivons les équations stœchiométriques de ces deux réactions simultanées que nous notons 1 et 2.



Soit ξ_1 et ξ_2 l'avancement de ces deux réactions. Faisons le bilan des quantités présentes lorsque les deux réactions ont avancé, dans le tableau suivant :

	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂
Quantités initiales	n_a	n_b	0	0	0
Quantités présentes après réaction	$n_a - \xi_1$	$n_b - \xi_1 - \xi_2$	$3\xi_1 + \xi_2$	$\xi_1 - \xi_2$	ξ_2

On voit que les quantités présentes pour chaque constituant dépendent des quantités initiales utilisées et de leur participation aux différentes réactions.

On peut remarquer ici l'intérêt d'utiliser des nombres stœchiométriques algébriques pour faire la distinction entre les réactifs et les produits : en effet une espèce peut être formée dans une réaction et servir de réactif dans une autre réaction.

Appelons ξ_i l'avancement de la réaction notée i et $v(\text{B}, i)$ le nombre stœchiométrique du constituant B dans la réaction i .

Nous pourrions ainsi écrire, d'une façon générale, que si une espèce B participe à plusieurs réactions simultanées, la quantité de cette espèce restant dans le réacteur, lorsque les réactions ont avancé, est telle que :

$$n(\text{B}) = n_1(\text{B}) + \sum_i v(\text{B}, i) \xi_i$$

Nous verrons plus tard [22] que chaque réaction s'effectue avec une vitesse qui lui est propre. Il n'est donc pas possible de faire la somme de ces équations stœchiométriques pour obtenir une équation stœchiométrique unique valable à chaque instant car CO et CO_2 ne sont pas produits à la même vitesse.

3.4 Application aux dosages volumétriques

Faire un dosage consiste à déterminer la quantité d'un constituant présente dans une quantité donnée d'un mélange. Il s'agit d'une opération très courante de la chimie, qui est à la base d'un grand nombre d'analyses ou de contrôles : teneur en fer d'un minerai, pourcentage de matières grasses dans un fromage, titre alcoolique d'un vin, teneur en monoxyde de carbone des gaz d'échappement d'une voiture, teneur en urée du sang, concentration d'une solution d'acide chlorhydrique, etc. Il existe une grande diversité de procédés ou de techniques pour

faire un dosage. Les méthodes physiques consistent à mesurer une grandeur physique liée à la concentration de la substance à doser (intensité de la couleur, conductivité électrique, etc.). Les méthodes chimiques comportent la mise en œuvre d'une réaction avec la substance à doser.

Le principe général d'un dosage par voie chimique est le suivant : sur un échantillon de masse (ou de volume) connue du mélange contenant le corps A à doser, on fait réagir un composé B susceptible d'entrer en réaction avec A, dans des conditions permettant de déterminer exactement :

- soit la quantité formée de l'un des produits de réaction (par exemple un précipité) ;
- soit la quantité de B juste nécessaire pour consommer entièrement la quantité de A présente dans l'échantillon.

Ces quantités formées ou consommées sont calculées à partir de l'équation stœchiométrique symbolisant la réaction chimique utilisée pour doser A par B.

Très souvent, l'espèce à doser et celle avec laquelle on la dose sont toutes deux en solution ; la réalisation pratique du dosage consiste alors à mesurer les volumes de ces deux solutions capables de réagir exactement ensemble, sans excès de A ni de B. Le **dosage** est alors dit **volumétrique**.

Dans ces conditions, le calcul des quantités $n(A)$ et $n(B)$ est effectué à partir des volumes utilisés $V(A)$ et $V(B)$ et des concentrations de chaque espèce $c(A)$ et $c(B)$ en utilisant les relations : $c(A) = n(A)/V(A)$ et $c(B) = n(B)/V(B)$.

Pour le réactif A qu'il faut doser, on souhaite mesurer la concentration $c(A)$ dans une solution dont on prélève un volume $V(A)$. Pour le réactif B utilisé pour le dosage, on utilise une solution dont on connaît la concentration $c(B)$; le volume mesuré $V(B)$ est le volume nécessaire pour transformer totalement la quantité $n(A)$.

Soit $aA + bB = pP$, l'équation stœchiométrique de la réaction de dosage. Les quantités $n(A)$ et $n(B)$ sont entièrement consommées lorsque le dosage est terminé. On peut donc écrire :

$$0 = n(A) - a\xi_{\max} = n(B) - b\xi_{\max}$$

Les quantités $n(A)$ et $n(B)$ doivent donc être en proportions stœchiométriques, soit :

$$n(A)/n(B) = a / b$$

ou encore : $c(A)V(A)/c(B)V(B) = a / b$ et $c(A) = c(B) \cdot (V(B)/V(A)) \cdot (a / b)$

Exemple Une solution de soude est dosée par une solution d'acide sulfurique dont la concentration $c(B)$ est $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il faut 20 mL de solution d'acide sulfurique pour consommer totalement 25 mL de la soude à doser. Quelle est la concentration molaire de la soude ?

L'équation stœchiométrique relative à la neutralisation d'une base par un acide s'écrit simplement : $\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$ (les ions Na^+ et SO_4^{2-} sont des ions spectateurs).

Calcul de $n(\text{HO}^-)$ dans les 25 mL de solution prélevés :

$$n(\text{HO}^-) = n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

Calcul de $n(\text{H}^+)$ dans les 20 mL de solution d'acide sulfurique utilisés pour le dosage :

$$n(\text{H}^+) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ L}^{-1}$$

Calcul de la concentration de la solution de soude : la soude est dosée lorsque :

$$n(\text{H}^+) = n(\text{HO}^-)$$

On a donc : $c(\text{NaOH}) = 2 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} / 25 \cdot 10^{-3} \text{ L}$.

La concentration de la soude est donc $0,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Mots clés

- Équation stœchiométrique
- Dosage volumétrique
- Nombres stœchiométriques
- Produits
- Proportions stœchiométriques
- Réactif limitant
- Réactifs
- Réaction chimique
- Réaction limitée
- Réaction opposée
- Réaction totale

Savoirs et savoir-faire

- 1 Citer des signes auxquels on peut s'apercevoir qu'une réaction se produit.
- 2 Énoncer les trois lois pondérales de la chimie.
- 3 Calculer des rapports pondéraux entre réactifs et produits d'une réaction, ou entre constituants d'un corps.
- 4 Donner les définitions de la quantité de matière, de la mole, de la masse molaire, de l'avancement de réaction.
- 5 Calculer une quantité de matière à partir d'une masse, d'un volume.
- 6 Convertir les quantités de gaz en masse et en volume.
- 7 Ajuster les nombres stœchiométriques pour obtenir la conservation de la matière et des charges électriques.
- 8 Calculer les quantités de chaque constituant présent à la fin d'une réaction :
 - lorsque les réactifs sont pris en proportions stœchiométriques ;
 - lorsque les réactifs sont en proportions quelconques ;
 - lorsque la réaction directe est limitée par la réaction opposée.
- 9 Calculer la concentration d'une solution à partir d'un dosage volumétrique.



Testez-vous

Réponses p. 355

15.1 Quel est le volume de dioxygène qui a été consommé lors de la combustion incomplète d'une masse de 3,10 g de carbone en conditions NTP :

- ☐ a. $2\,895 \text{ cm}^3$
- ☐ b. $5,790 \text{ L}$
- ☐ c. 162 L

15.2 La combustion du carbone dans le dioxygène est effectuée à 100°C à partir de 1,32 g de carbone dans un réacteur de 1 L de capacité contenant du dioxygène sous une pression de 40,93 bar. Quelle est la masse de dioxyde de carbone obtenue en supposant la réaction complète :

- ☐ a. 58,08 g
- ☐ b. 53,24 g
- ☐ c. 4,84 g
- ☐ d. 1,31 g

15.3 Quelle masse de sulfure de fer (FeS) obtient-on en faisant réagir 2 g de soufre (dont la valeur de la masse molaire est $32,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et 2 g de fer (dont la valeur de la masse molaire est $55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

- ☐ a. 3,14 g
- ☐ b. 4,00 g
- ☐ c. 5,27 g

15.4 Quelle est la masse de dioxyde de carbone fourni par la combustion de 240 mg d'éthane :

- ☐ a. 1,23 g
- ☐ b. 0,70 g
- ☐ c. 0,35 g
- ☐ d. 0,24 g

15.5 Quelle est la masse de dioxyde de carbone fourni par la combustion de 1,21 g d'un mélange de méthane et d'éthane, dont la proportion en masse est de 19 % :

- ☐ a. 1,16 g
- ☐ b. 2,69 g
- ☐ c. 3,04 g
- ☐ d. 3,38 g

15.6 La combustion complète, dans un réacteur fermé contenant 3,2 g de dioxygène, de 1,24 g de tétraphosphore solide P_4 (dont la valeur de la masse molaire est $124 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) donne du pentaoxyde de diphosphore P_2O_5 . Quelle masse de P_2O_5 obtient-on :

- ☐ a. 1,24 g
- ☐ b. 1,42 g
- ☐ c. 2,48 g
- ☐ d. 2,84 g
- ☐ e. 4,44 g

15.7 La combustion complète de 1,24 g de tétraphosphore solide (dont la valeur de la masse molaire est $124 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est effectuée dans un réacteur fermé contenant 3,2 g de dioxygène sous 1 bar et conduit à la formation de pentaoxyde de diphosphore solide, P_2O_5 . Quelle est la pression du gaz dans le réacteur à la fin de la réaction :

- ☐ a. 0,4 bar
- ☐ b. 0,5 bar
- ☐ c. 1 bar
- ☐ d. 9 bar

15.8 Un spéléologue veut utiliser une lampe à acétylène (C_2H_2) pour disposer de 80 L de ce gaz (mesurés dans les conditions normales de température et de pression). Quelle masse de carbure de calcium, CaC_2 (dont la valeur de la masse molaire est $64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) doit-il emporter :

- ☐ a. 8,9 g
- ☐ b. 92,8 g
- ☐ c. 228,4 g
- ☐ d. 1,969 kg

15.9 Un gramme de méthane et un gramme de butane ont approximativement le même pouvoir calorifique. Quel est le rapport des volumes de méthane et de butane utilisés pour obtenir la même chaleur :

- ☐ a. 0,28
- ☐ b. 1
- ☐ c. 3,6

15.10 Quelle masse de chaux, CaO (dont la valeur de la masse molaire est $56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), faut-il pour neutraliser 300 L d'une solution à 20 % en masse d'acide chlorhydrique (dont la valeur de la masse molaire est $36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dont la masse volumique est $1,098 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$:

- ☐ a. 101,1 g
- ☐ b. 50,5 kg
- ☐ c. $1,01 \cdot 10^5 \text{ g}$



Entraînez-vous

Réponses p. 617

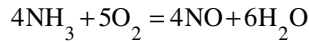
- 15.a** Comment peut-on justifier que la croissance d'un arbre ou la combustion d'une bougie respectent la loi de conservation de la matière ?
- 15.b** Trois échantillons de carbone pesant 3,10 g, 5,50 g et 8,25 g ont été brûlés dans le dioxygène, de façon à former exclusivement du dioxyde de carbone. La masse de dioxyde obtenue a été, respectivement : 11,36 g, 20,16 g et 30,25 g. Ces données établissent-elles que le dioxyde de carbone a une composition constante ?
- 15.c** Parmi les très nombreux composés du carbone et de l'hydrogène (hydrocarbures), le méthane, l'éthane et l'éthylène ont la composition suivante, en masse :

	Méthane	Éthane	Éthylène
Carbone	75 %	80 %	85,7 %
Hydrogène	25 %	20 %	14,3 %

Ces données confirment-elles la loi des proportions multiples ?

- 15.d** Dans une première expérience, on a fait réagir 0,56 g de fer avec 4,10 g de soufre. Le fer a totalement disparu, et il s'est formé 0,88 g de sulfure de fer. Une seconde expérience a été faite avec 3,50 g de fer et 0,64 g de soufre ; le soufre a complètement disparu, et il s'est formé 1,76 g de sulfure de fer.
- Montrez que ces résultats sont en accord avec la loi des proportions définies.
 - Combien se formerait-il de sulfure de fer si l'on prenait 2 g de fer et 2 g de soufre ?
- 15.e** Pour assurer dans un moteur la combustion de 100 g d'essence, il faut 350 g de dioxygène. Tous les produits de la combustion sont rejetés à l'état gazeux dans l'atmosphère. Calculez la masse des gaz ainsi rejetés par une voiture qui a accompli un trajet de 500 km, en consommant 8 litres d'essence par 100 km (masse volumique de l'essence $\rho = 0,7 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$).
- 15.f** Ajustez les nombres stœchiométriques pour les réactions effectuées à partir des réactifs et des produits suivants :
- $(\text{P}_4 + \text{Cl}_2) = (\text{PCl}_3)$
 - $(\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}) = (\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2)$
 - $(\text{LiH} + \text{AlCl}_3) = (\text{LiAlH}_4 + \text{LiCl})$
 - $(\text{Al} + \text{HO}^- + \text{H}_2\text{O}) = (\text{AlO}(\text{OH})_2^- + \text{H}_2)$
 - $(\text{ClO}_3^- + \text{HCl}) = (\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O})$
 - $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2) = (\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SiO}_3)_2 + \text{CO}_2)$
 - $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2) = (\text{CaSiO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$
 - $(\text{H}_2\text{O} + \text{Ag}^+) = (\text{O}_2 + \text{Ag} + \text{H}^+)$

- 15.g** On effectue la réaction d'oxydation de l'ammoniac dont l'équation stœchiométrique peut s'écrire :



à partir de 2 mol de NH_3 et de 2 mol de O_2 .

Calculez la quantité de chaque constituant de la réaction lorsque celle-ci s'est effectuée.

- 15.h** Quelle est la molarité des solutions suivantes :

- 1) H_2SO_4 , $4,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 3) NaCl , $3\,500 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$
 2) KMnO_4 , $3,16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 4) KBr , $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

- 15.i** On mélange 0,6 litre d'une solution de soude NaOH de concentration $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 0,8 litre d'une autre solution de soude, de concentration $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle est la concentration de la solution finale ? Combien contient-elle de soude (en g et en mol) ?

- 15.j** On veut préparer 2 litres d'une solution d'acide chlorhydrique de molarité $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dispose pour cela d'une solution plus concentrée, qui contient (en masse) 30 % de HCl , et dont la masse volumique est $\rho = 1,1526 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$. On devra donc la diluer. Quel volume de cette solution faut-il utiliser ? Combien faudra-t-il ajouter d'eau ?

Réponses aux QCM

Énoncés p. 352

- 15.1 a-** Formation de $n_{\text{CO}} = (3,10 \text{ g} / 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (22\,414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) / 2 = 2\,895 \text{ cm}^3$ *Se référer aux sections 15.2 Approche qualitative et 15.3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé.*

- 15.2 c-** $n_{\text{C}} = 1,32 \text{ g} / 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,11 \text{ mol}$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{40,93 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373 \text{ K}} = 1,32 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CO}_2} = 0,11 \text{ mol} \times 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,84 \text{ g}$$

Se référer aux sections 15.2 Approche qualitative et 15.3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé.

- 15.3 a-** $n_{\text{S}} = 2 \text{ g} / 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,06 \text{ mol}$; $n_{\text{Fe}} = 2 \text{ g} / 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,036 \text{ mol}$

On obtient : $m_{\text{SFe}} = 0,036 \text{ mol} \times 87,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,14 \text{ g}$.

Se référer aux sections 15.2 Approche qualitative et 15.3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé.

15.4 b- $n_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,24 \text{ g} / 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,008 \text{ mol}$

$$m_{\text{CO}_2} = 2 \times 0,008 \text{ mol} \times 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,70 \text{ g}$$

Se référer aux sections 15.2 Approche qualitative et 15.3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé.

15.5 d- $n_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,19 \times 1,21 \text{ g} / 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,008 \text{ mol}$

$$n_{\text{CH}_4} = 0,81 \times 1,21 \text{ g} / 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,061 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CO}_2} = 2 \times 0,008 \text{ mol} \times 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0,061 \text{ mol} \times 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,38 \text{ g}$$

Se référer aux sections 15.2 Approche qualitative et 15.3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé.

15.6 d- $n_{\text{P}_4} = 1,24 \text{ g} / 124 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,01 \text{ mol}$

$$m_{\text{P}_2\text{O}_5} = 2 \times 0,01 \text{ mol} \times 142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,84 \text{ g}$$

Se référer aux sections 15.2 Approche qualitative et 15.3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé.

15.7 d- $n_{\text{O}_2 \text{ final}} = 0,1 - 5 \times \frac{1,24}{124} = 0,05 \text{ mol}$

$$p_{\text{final}} = 0,5 \text{ bar} = \frac{1}{2} p_{\text{initial}}$$

Se référer aux sections 15.2 Approche qualitative et 15.3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé.

15.8 c- $m_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{80 \text{ L}}{22,414 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 228,4 \text{ g}$

Se référer aux sections 15.2 Approche qualitative et 15.3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé.

15.9 c- $V_{\text{CH}_4} = \frac{1 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,4 \text{ L (NTP)}$

$$V_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{1 \text{ g}}{58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,386 \text{ L (NTP)}$$

Se référer aux sections 15.2 Approche qualitative et 15.3 Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé.



$$n_{\text{HCl}} = 300 \text{ L} \times 1,098 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,20 / 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,805 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CaO}} = 0,5 \times (1,805 \cdot 10^3 \text{ mol} \times 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 50\,540 \text{ g}$$

Se référer aux sections 15.2 et 15.3.

Application des principes de la thermodynamique aux transformations chimiques

Introduction

Ce chapitre est destiné à l'application des principes de la thermodynamique aux transformations chimiques. Ces diverses applications reposent sur les propriétés des fonctions d'état dont la variation, due à une transformation, est indépendante du chemin suivi.

Ce chapitre vise surtout à vous faire acquérir des savoir-faire : utiliser les données disponibles dans les tables thermodynamiques pour évaluer indirectement des énergies (ou enthalpies) de réaction. Il utilise pour cela une notion très importante pour la suite, celle d'état de référence (*standard* en anglais).

Préalables

- Premier principe de la thermodynamique, énergie interne [8.3.2] et enthalpie [11.3.2].
- Second principe de la thermodynamique, entropie [12].
- Énergie de liaison – Résonance [5].
- Structure des solides ioniques.
- Grandeurs thermodynamiques de référence [13.1.1].

1 Application du premier principe de la thermodynamique

1.1 Réactions chimiques isochores : énergie de réaction

Dans le cas particulier où les réactifs sont placés dans un réacteur clos indéformable (souvent appelé bombe), le volume occupé par le mélange réactionnel ne varie pas pendant la réaction chimique (réaction isochore [10.4.2]).

C'est aussi le cas des transformations chimiques effectuées entre des solides ou des liquides, dans la mesure où la différence entre la masse volumique des produits formés et celle des réactifs est négligeable. C'est encore le cas d'une réaction effectuée entre des gaz lorsque la quantité de produits gazeux formés est égale à la quantité de réactifs gazeux consommés.

Dans ces conditions, la variation d'énergie interne du système chimique ne peut être échangée que sous forme de chaleur (il n'y a pas d'échange de travail mécanique avec l'extérieur puisque le volume du système ne change pas). Le premier principe s'écrit, pour une transformation infinitésimale [11.3.1] :

$$dU = \delta Q_V$$

Si de plus, la réaction est effectuée de façon monotherme [10.4.2] (le système chimique n'échange de chaleur qu'avec une seule source à la température T), la chaleur échangée est :

$$Q_V(T) = U_F(T) - U_I(T)$$

où $U_I(T)$ et $U_F(T)$ sont les valeurs de l'énergie du système avant et après la réaction. Dans ce cas, la variation d'énergie interne d'un système qui se transforme chimiquement de façon isochore et monotherme est notée $\Delta_r U(T)$. Dans cette notation recommandée par l'IUPAC, l'indice « r » suivant la lettre Δ indique que la variation d'énergie interne du système n'est due qu'à la réaction chimique supposée.

La température, écrite entre parenthèses, indique celle à laquelle se trouve le système avant et après la réaction (même si la température de celui-ci varie entre les états initial et final).

La variation d'énergie interne $\Delta_r U(T)$ est donc mesurée par la chaleur échangée par le système dont le volume reste constant, avec une source de chaleur qui reste à la température T . $\Delta_r U(T)$ est appelée **énergie de réaction** : sa valeur ne dépend que des états initial et final du système et non pas du chemin suivi.

Remarques

- Cette énergie chimique qui se transforme en énergie thermique, pourrait se transformer aussi en énergie mécanique, électrique, photochimique, etc.
- Excepté dans le cas des moteurs à combustion interne, le travail mécanique n'est pas récupéré.
- La connaissance des énergies de réaction présente de l'importance dans de nombreux domaines : génie chimique (calcul des installations industrielles), pouvoir calorifique des combustibles, valeur énergétique des aliments, etc.

1.2 Réactions chimiques isobares : enthalpies de réaction

Ces réactions sont les plus courantes ; elles se font à pression constante lorsqu'elles sont effectuées dans un réacteur dans lequel la phase gazeuse reste à la pression atmosphérique.

Nous avons vu que les systèmes se transformant de façon isobare [10.4.2], échangeaient avec l'extérieur de la chaleur, à pression constante, qui pouvait s'exprimer à partir de l'enthalpie H du système, définie par $U + pV$ [11.3.2].

Si de plus la réaction isobare est effectuée de façon monotherme, le premier principe permet d'écrire :

$$Q_p(T) = H_F(T) - H_I(T)$$

La variation d'enthalpie du système, due à sa transformation chimique effectuée de façon isobare et monotherme, notée $\Delta_r H(T)$, appelée **enthalpie de réaction**, ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non pas du chemin suivi.

Comme les réactions à pression constante sont effectuées plus couramment que les réactions à volume constant, on utilise plus souvent les enthalpies de réaction dont on peut déduire les énergies de réaction par le calcul – comme nous allons le montrer. Il n'est donc pas nécessaire de consigner ces deux valeurs ($\Delta_r U$ et $\Delta_r H$) dans des tables de données thermodynamiques.

1.3 Relation entre énergie de réaction et enthalpie de réaction

Nous avons vu que la variation d'énergie interne d'un système, qui s'est transformé chimiquement, pouvait être échangée avec l'extérieur sous forme d'énergie thermique (δQ) ou d'énergie mécanique (δW) :

$$dU = \delta Q - p dV \text{ ou encore } \delta Q = dU - (-p dV)$$

La chaleur échangée à pression constante mesure donc la variation d'énergie interne dont est déduit le travail mécanique dû à la pression de la phase gazeuse [11.2.2].

Pour une réaction chimique isobare et monotherme, on peut écrire :

$$Q_p = \Delta_r H(T) = \Delta_r U + p \Delta_r V$$

Le terme $\Delta_r V(p, T)$ est la variation du volume de la phase gazeuse, à la température T , due à sa transformation chimique isobare et monotherme. Cette relation entre $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$ est établie à partir de la définition de l'enthalpie H .

Considérons l'exemple de la réaction de décomposition du dioxyde d'azote, caractérisée par son équation stœchiométrique :



Si cette réaction est effectuée dans un réacteur fermé de volume V invariable, et de façon monotherme, la pression de la phase gazeuse augmente du fait de l'augmentation de la quantité totale de molécules gazeuses [8.3.1c]. Soit n_i la quantité initiale de gaz constituée uniquement par la quantité $n_o(\text{NO}_2, \text{g})$. À la fin de la réaction, la quantité finale n_F de gaz sera telle que :

$$n_F = n_o(\text{NO}_2, \text{g}) - 2\xi + 2\xi + \xi = n_o(\text{NO}_2) + \xi$$

La pression finale du gaz a augmenté. En effet, en supposant la phase gazeuse parfaite :

$$p_F = (n_o + \xi) \frac{RT}{V} > p_I = n_o \frac{RT}{V}$$

Cette même réaction peut aussi être effectuée à pression constante ($p_I = p'_F = p$) où p'_F est la pression de la phase gazeuse qui occupe un volume $V_{F'}$ plus élevé qu'au début de la réaction :

$$V_{F'} = (n_o + \xi) \frac{RT}{p} > V_I = n_o \frac{RT}{p}$$

Pour passer de l'état F' à l'état F , il faut donc effectuer une compression isotherme de la phase gazeuse – qu'on peut supposer parfaite. Dans ce cas, la loi de Joule [11.2.2b] nous dit que cette compression se fait sans variation d'énergie interne :

$$U'_F(T) = U_F(T)$$

Écrivons que la variation d'énergie interne d'un système ne dépend pas du chemin suivi (fig. 16.1). Cette façon de raisonner a été développée par Hess en 1840.

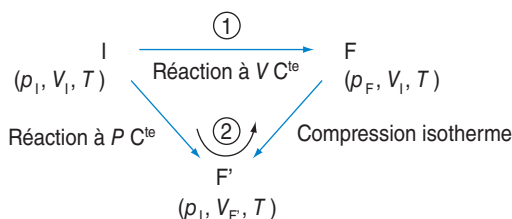


Figure 16.1 – La variation d'énergie interne ne dépend pas du chemin suivi.

Pour passer de l'état I à l'état F, on peut prendre le chemin ① qui est direct, ou bien passer par le chemin ② qui passe par l'état intermédiaire F'.

On peut alors écrire :

$$U_F - U_I = U_F - U_{F'} + U_{F'} - U_I$$

$$\text{avec } U_F - U_I = Q_V(T) \text{ et } U_{F'} - U_I = Q_P(T) - p\Delta_r V(T) \text{ et } U_{F'} - U_F = 0$$

On retrouve bien la relation établie à partir de la définition de H :

$$\Delta_r U(T) = \Delta_r H(T) - p\Delta_r V(T)$$

Cette relation permet d'exprimer la chaleur échangée avec l'extérieur par un système qui s'est transformé chimiquement en fonction de la variation d'une fonction d'état caractérisant le système ($Q_V = \Delta_r U$ et $Q_P = \Delta_r H$).

Le terme $p\Delta_r V$ dû au travail isobare de la phase gazeuse est généralement négligeable devant $\Delta_r U$ ou $\Delta_r H$: c'est donc un terme correctif.

QUESTION 16.A

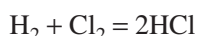
Pour établir le résultat précédent, on aurait pu considérer que les deux transformations, à volume constant (de I à F) et à pression constante (de I à F'), conduisaient toutes les deux le système de l'état initial I (NO_2) à l'état final ($\text{NO} + \text{O}_2$). Dans ce cas, les deux variations d'énergie interne seraient les mêmes ($U_F - U_I = U_{F'} - U_I$).

En quoi ce raisonnement est-il incorrect ?

a) Conventions

- L'enthalpie de réaction, comme l'énergie de réaction, a une valeur algébrique. Avec la convention de signe habituelle [11.5] :
 - si $\Delta_r H < 0$, la réaction est exothermique (le système fournit de la chaleur à l'extérieur). *Exemple* : la réaction $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ est exothermique ;
 - si $\Delta_r H > 0$, la réaction est endothermique (le système absorbe de la chaleur provenant de l'extérieur). *Exemple* : la réaction $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}$ est endothermique.
- La valeur de $\Delta_r H$ dépend des quantités transformées. Celles-ci peuvent être calculées à partir des quantités initiales et de l'avancement de réaction, ξ , défini pour les nombres stœchiométriques figurant dans l'équation stœchiométrique [15].

On appellera **enthalpie molaire de réaction**, qu'on notera $\Delta_r H_m$, le rapport $\Delta_r H/\xi$; l'indice m , pour « molaire », signifie que la valeur de $\Delta_r H_m$ est calculée pour un avancement de réaction $\xi = 1$ mol. Il n'est pas nécessaire que la réaction soit totale, ou même possible : on considère simplement la variation d'enthalpie (ou d'énergie interne) correspondant à un avancement $\xi = 1$ mole, c'est-à-dire un remplacement de réactifs par les produits de réaction dans les proportions indiquées par l'équation stœchiométrique considérée. De même, on notera avec l'indice m l'énergie molaire de réaction, $\Delta_r U_m$. Bien entendu, cette valeur dépend du choix de la valeur des nombres stœchiométriques. *Exemple* : $\Delta_r H_m = -184,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ correspond à la réaction de formation du chlorure d'hydrogène dont l'équation stœchiométrique peut s'écrire :



Si on avait écrit l'équation stœchiométrique avec des nombres stœchiométriques différents :



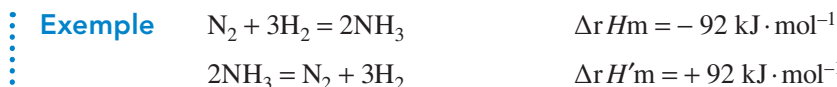
on aurait :

$$\Delta_r H'_m = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Dans le cas de la réaction de formation d'une espèce composée pure à partir d'espèces simples pures, il est recommandé de prendre un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le composé formé P, de façon que $\xi \cdot \nu(\text{P}) = 1$ mol.

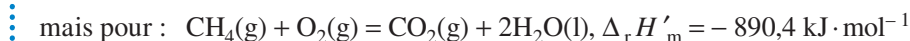
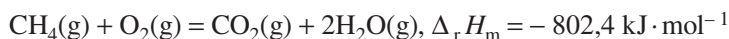
Il en est de même pour une réaction de combustion pour laquelle il est recommandé que la quantité de réactif brûlé ($\xi \cdot \nu(\text{R})$) soit aussi égale à 1 mole.

- Si le sens d'une réaction (caractérisée par son équation stœchiométrique) est modifié, l'enthalpie de la nouvelle réaction change de signe.



- L'enthalpie d'une réaction dépend de l'état des constituants qu'il est donc indispensable de préciser.

⋮ Exemple



- La valeur de l'enthalpie de réaction dépend de la température T , qui doit donc être précisée en l'écrivant entre parenthèses, soit $\Delta_r H_m(T)$.

La température T considérée est celle de l'état initial et de l'état final car la réaction est supposée monotherme mais non isotherme [10.4.2].

QUESTION 16.B

Une réaction peut être exothermique ou endothermique ; elle peut d'autre part être réalisée de manière isotherme ou adiabatique. Avez-vous des idées claires quant à la signification de ces termes, à l'existence éventuelle d'échanges de chaleur avec l'extérieur, et aux variations de température du système, dans les quatre cas possibles ?

b) Expression de la variation de volume $\Delta_r V(T)$ due à une réaction isobare et monotherme

Si la phase gazeuse est supposée parfaite [8.3.1c], on peut écrire pour l'état initial et pour l'état final :

$$pV_I(T) = n_I RT \quad \text{et} \quad pV_F = n_F RT$$

où n_I et n_F représentent la quantité totale de gaz avant et après la réaction.

Soit $\Delta_r n$, la variation de la quantité totale de gaz due à la réaction chimique isobare et monotherme. On peut alors écrire :

$$p\Delta_r V(T) = RT\Delta_r n$$

ou encore :

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r U(T) + RT\Delta_r n$$

Ainsi les enthalpies de réaction comme les énergies de réaction sont-elles mesurables à partir d'un effet thermique ($Q_p(T)$ ou $Q_v(T)$).

- Pour une réaction exothermique ($Q_p < 0$), Q_v est plus petit que Q_p en valeur algébrique mais plus grand en valeur absolue ($|Q_v| > |Q_p|$) : cela signifie que lorsque le système ne produit pas de travail, il produit plus de chaleur.
- Dans le cas particulier où la réaction chimique ne provoque pas de variation de la quantité de gaz contenue dans le réacteur ($\Delta_r n = 0$), l'enthalpie de réaction est strictement égale à l'énergie de réaction.

Exemple Considérons la réaction de décomposition du dioxyde d'azote étudiée précédemment :



Nous avons déjà vu [15.3.1] que, lorsque la réaction a avancé de ξ , la quantité de gaz contenue dans le réacteur est :

$$n_F = n(\text{NO}_2, \text{g}) + n(\text{NO}, \text{g}) + n(\text{O}_2, \text{g})$$

ou encore :

$$n_F = n_o(\text{NO}_2) + \xi$$

Notons $\sum_B \nu(\text{B}, \text{g})$ la somme algébrique des nombres stœchiométriques des constituants gazeux intervenant dans l'équation stœchiométrique de la réaction chimique considérée. On obtient dans le cas étudié :

$$\sum_B \nu(\text{B}, \text{g}) = -2 + 2 + 1 = +1$$

La variation de la quantité de gaz due à la réaction s'écrit donc :

$$\Delta_r n(\text{B}) = n_F - n_I = \xi \cdot \sum_B \nu(\text{B}, \text{g})$$

La décomposition du dioxyde d'azote se fait donc avec augmentation de la quantité de gaz contenue dans le réacteur. La relation entre l'énergie et l'enthalpie de réaction s'écrit alors :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \xi \cdot RT \cdot \sum_B \nu(\text{B}, \text{g})$$

ou encore :

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + RT \cdot \sum_B \nu(B, g)$$

soit pour la réaction étudiée :

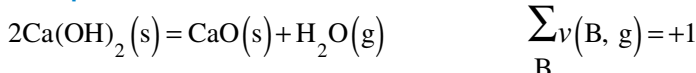
$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + RT$$

Remarques

- La variation $\Delta_r n$ de la quantité de gaz due à une réaction chimique peut être positive, négative ou nulle selon la valeur de :

$$\sum_B \nu(B, g)$$

Exemples



- Le cas particulier où $\xi = 1$ mol ne doit pas être interprété comme celui où la réaction caractérisée par son équation stœchiométrique s'effectue effectivement et complètement et où les quantités transformées seraient égales aux valeurs des nombres stœchiométriques. Il faut considérer que $\Delta_r H_m$ (ou $\Delta_r U_m$) correspond seulement à la différence d'enthalpie entre les états final et initial dans lesquels les produits (ou réactifs) sont supposés être en proportions stœchiométriques.
- Dans le cas général où $\xi \neq 1$ mol, on écrira :

$$Q_V = \xi \cdot \Delta_r U_m \text{ et } Q_P = \xi \cdot \Delta_r H_m$$

Les quantités de chaleur échangées dépendent des quantités de matières transformées.

1.4 Mesure directe des énergies de réaction par calorimétrie

Dans le cas où ce sont des chaleurs de réaction à volume constant, c'est-à-dire des énergies de réaction qui sont mesurées, nous avons vu qu'il est facile d'en déduire des enthalpies de réaction [16.1.3].

Il n'est pas possible de calculer, *a priori*, les valeurs des énergies de réaction. Les calculs nécessitent toujours de disposer de données expérimentales obtenues par calorimétrie [11.2.1c]. Nous décrirons ici deux types d'expériences capables de fournir ces énergies de réaction.

a) Mesure d'une énergie de combustion avec un calorimètre de Berthelot (adiabatique passif [11.2.1c])

On effectue la réaction chimique avec des quantités connues de réactifs disposés dans une cellule indéformable, appelée bombe calorimétrique, plongée dans l'eau d'un seau calorimétrique (fig. 16.2).

Les échanges de chaleur avec l'extérieur sont minimisés, ce qui permet de dire qu'il s'agit d'un calorimètre quasi-adiabatique. Par ailleurs, la cellule indéformable ne permet pas non plus au système d'échanger du travail avec l'extérieur.

Dans certaines conditions, on peut considérer que la plus grande partie de l'énergie chimique due à la réaction (supposée exothermique) est transformée en chaleur qui augmente la température de l'eau du seau calorimétrique et de tout son contenu. La chaleur est alors mesurée à partir de sa variation de température. La capacité calorifique du seau calorimétrique et de son contenu est mesurée par un étalonnage préalable.

Il y a relativement peu de réactions dont on puisse déterminer de cette façon la chaleur de réaction. La possibilité et la validité de la mesure exigent en effet plusieurs conditions ; entre autres :

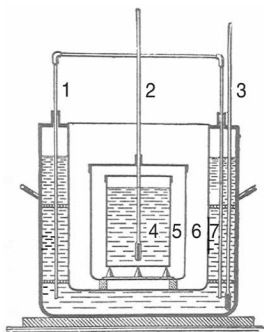


Figure 16.2 – Schéma du calorimètre de Berthelot.

La réaction est effectuée dans une bombe calorimétrique, réacteur clos et indéformable en acier (ne figurant pas dans cette figure) plongée dans l'eau d'un seau calorimétrique (4). Elle est amorcée par un filament chauffé électriquement. Le seau est placé au centre d'un thermostat à eau (7) dont la température est maintenue homogène à l'aide d'un agitateur (1), dont il est séparé par un double manchon d'air relativement isolant thermiquement (5 et 6).

La chaleur produite (Q) provoque un échauffement (ΔT) de l'ensemble formé par le seau calorimétrique et son contenu. La valeur de Q peut se calculer à partir de la valeur de ΔT mesurée à l'aide du thermomètre (2) par une relation de la forme $Q = C \cdot \Delta T$ [11.2.1a]. La valeur de C s'obtient par un étalonnage, en réalisant d'abord dans le calorimètre une réaction dont on connaît déjà la chaleur de réaction.

- la réaction doit être suffisamment rapide, sinon les déperditions de chaleur (proportionnelles à la durée de l'expérience) deviennent importantes ;
- elle doit être complète, sinon on ne connaît pas la quantité exacte de réactifs qui a réagi ;

- elle ne doit pas être associée à des réactions parasites (par exemple, la réaction $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$ s'accompagne inévitablement de la transformation immédiate d'une partie de CO formé en CO_2).

b) Utilisation d'un calorimètre diatherme passif [11.2.1c]

Dans un calorimètre de Bunsen (fig. 16.3), la cellule contenant le système est entourée d'un manchon de glace, elle-même plongée dans un thermostat à glace.

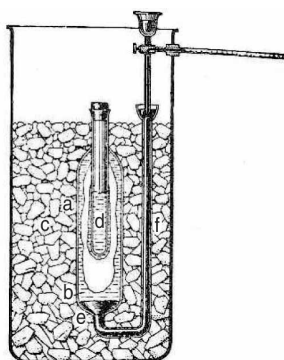


Figure 16.3 – Schéma du calorimètre de Bunsen :
(a) cellule, (c) thermostat à glace, (e) mercure.

Dans ce cas, la quantité de chaleur est mesurée à partir de la quantité de glace fondue, $n(H_2O)$, mesurée par le déplacement d'un index de mercure :

$$Q_p(T) = n(H_2O) \cdot \Delta_{\text{fus}} H_m(H_2O)$$

$\Delta_{\text{fus}} H_m(H_2O)$ est l'enthalpie molaire de fusion de la glace.

Les microcalorimètres actuels – du type Tian-Calvet – permettent d'atteindre, avec une très grande fiabilité, de très faibles quantités de chaleur (de l'ordre du millijoule) à partir de la mesure du flux de chaleur qui s'écoule entre le système et le thermostat.

Les réactions les plus faciles à étudier par calorimétrie sont des réactions de combustion.

C'est à partir des enthalpies de combustion qu'on peut calculer indirectement les autres enthalpies de réaction.

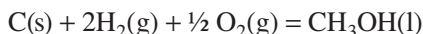
Notons tout de suite qu'une enthalpie molaire de réaction n'a de valeur définie que si les états initial (réactifs) et final (produits) sont eux-mêmes bien définis : nature chimique, état d'agrégation, température et pression.

Nous verrons par la suite [16.1.6] comment ces résultats peuvent être reportés dans des tables de données thermodynamiques.

1.5 Enthalpie molaire de référence de formation d'une espèce chimique composée

L'enthalpie de référence de formation d'une espèce chimique composée pure est l'enthalpie de réaction correspondant à la formation de cette espèce composée pure, prise dans son état de référence, à partir de l'ensemble des espèces chimiques simples pures (non mélangées), prise chacune dans leur état de référence.

Dans le cas où une mole d'une espèce composée, P, a été formée, on parle **d'enthalpie molaire de formation** ; pour cela, il faut que $v(P) \cdot \xi = 1$ mol. Si $\xi = 1$ mol, il faut donc choisir des nombres stœchiométriques de telle sorte que $v(P) = 1$. Ainsi, écrira-t-on par exemple, pour la formation du méthanol, l'équation stœchiométrique suivante où est aussi précisé l'état de chaque constituant :



Il n'est pas nécessaire que cette réaction soit réalisable, puisqu'on ne compare que les enthalpies du système dans son état initial et dans son état final.

À 298 K, nous savons que l'enthalpie de référence des espèces simples prises dans leur état de référence est égale à zéro [13.1.1].

L'enthalpie de référence du système initial constitué par l'ensemble des espèces chimiques pures simples, égale à la somme des enthalpies de référence de celles-ci, est donc égale à zéro. Dans ces conditions (à 298 K), l'enthalpie de formation de l'espèce chimique composée pure (à 298 K) est donc tout simplement égale à l'enthalpie de ce composé. Pour le méthanol, on écrira :

$$\Delta_f H_m^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, 1, 298 \text{ K}) = H_m^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, 1, 298 \text{ K})$$

Ici, l'indice « f » suivant la lettre « Δ » indique que la variation d'enthalpie considérée est relative à la formation du méthanol.

Ainsi, l'enthalpie molaire de référence, à 298 K, du méthanol liquide pur, sous la pression atmosphérique, est-elle égale à son enthalpie molaire de formation de référence.

Il en est de même pour toutes les espèces composées pures prises dans un état de référence (qu'il faudra préciser) à 298 K.

Ce sont les valeurs de ces enthalpies molaires de référence des espèces composées qui seront reportées dans les tables de données thermodynamiques à 298 K [Annexe 5].

Ces données ont souvent été établies, par le calcul, à partir de mesures calorimétriques de l'enthalpie molaire de référence de combustion des espèces composées considérées.

Exemples à 298 K.

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) &= \Delta_c H_m^\circ (\text{C}, \text{s}) = H_m^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) \\ \Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= \Delta_c H_m^\circ (\text{H}_2, \text{g}) = H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \end{aligned}$$

Voyons maintenant, dans le cas général, comment il est possible de relier toute enthalpie molaire de réaction de référence aux enthalpies molaires de référence des constituants de la réaction.

1.6 Enthalpie molaire de référence de réaction

Écrivons l'équation stœchiométrique d'une réaction quelconque sous la forme générale :



Nous avons déjà vu que l'enthalpie de référence du système constitué par l'ensemble des espèces chimiques pures, pris dans un état de référence (qu'il faut préciser) à une température

T donnée, est égale à la somme des enthalpies de référence de chaque constituant, pris chacun sous la pression de référence.

Soit $n_o(A)$, $n_o(C)$ et $n_o(P)$ les quantités initiales de chaque constituant du système avant sa transformation chimique. Le plus souvent, $n_o(P) = 0$. L'enthalpie de chaque constituant est égale au produit de sa quantité et de son enthalpie molaire.

L'enthalpie de référence du système s'écrit donc :

$$H^o = n(A)H_m^o(A) + n(C)H_m^o(C) + n(P)H_m^o(P)$$

Lorsque le système se transforme chimiquement, des produits sont formés et des réactifs sont consommés : la quantité $n(B)$ de tout constituant du système varie avec l'avancement de la réaction [15.3] :

$$n(B) = n_o(B) + \nu(B) \cdot \xi \quad \text{et} \quad dn(B) = \nu(B) d\xi$$

Dans les conditions imposées (la température T est fixée et chaque constituant pur est sous la pression atmosphérique), l'enthalpie du système ne varie qu'avec ξ . Cette variation d'enthalpie due seulement à l'avancement de la réaction s'écrit :

$$dH_T^o = d\xi \cdot \left[\nu(A)H_m^o(A) + \nu(C)H_m^o(C) + \nu(P)H_m^o(P) \right]$$

Le terme du second membre entre crochets est une somme, notée $\sum_B \nu(B)H_m^o(B, T)$, des enthalpies molaires de référence de chaque constituant (nous noterons B un constituant quelconque) multipliées par leurs nombres stœchiométriques $\nu(B)$.

L'équation précédente s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial H^o}{\partial \xi} \right)_T = \sum_B \nu(B)H_m^o(B, T)$$

Les « ∂ » utilisés indiquent qu'on ne considère que la variation d'enthalpie de référence du système, due à l'avancement de la réaction supposée s'effectuer à la température T .

L'intégration de l'équation précédente entre $\xi = 0$ (début de la réaction) et ξ (fin de la réaction) permet d'obtenir facilement l'enthalpie de réaction de référence, notée $\Delta_r H^o$, car les enthalpies molaires de référence de chaque constituant B ne varient pas entre le début et la fin de la réaction, pour la température considérée :

$$\int_{H_1^o}^{H_F^o} dH^o(T) = \int_{\xi=0}^{\xi_\infty} \sum_B \nu(B)H_m^o(B, T) d\xi$$

soit :

$$\Delta_r H^o(T) = \left[\sum_B \nu(B)H_m^o(B, T) \right] \xi_\infty$$

On peut alors poser :

$$\frac{\Delta_r H^o(T)}{\xi_\infty} = \Delta_r H_m^o(T) = \sum_B \nu(B)H_m^o(B, T)$$

$\Delta_r H_m^\circ(T)$ qui est la variation d'enthalpie de référence de réaction correspondant à $\xi_\infty = 1$ mol est appelé **enthalpie molaire de référence de réaction**. $\Delta_r H_m^\circ(T)$ peut être calculé facilement à partir des tables de données thermodynamiques dès lors que les nombres stœchiométriques ont été fixés.

Remarques

Dans le cas des enthalpies de référence de réaction, on constate que :

$$\left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \Delta_r H_m^\circ(T)$$

Ceci n'est pas vrai en toute rigueur pour les enthalpies de réaction concernant les constituants des solutions (ou des mélanges) car l'enthalpie de chaque constituant $H(B, T)$ varie non seulement avec l'avancement de réaction mais aussi avec la composition de la solution (ou du mélange) qui varie tout au long de la réaction.

On peut aussi considérer que $\Delta_r H^\circ$ est la différence d'enthalpie entre l'ensemble des réactifs purs, pris dans leur état de référence et l'ensemble des produits purs pris dans leur état de référence, supposés remplacer les réactifs dans les proportions stœchiométriques. En effet, tant que la réaction n'a pas commencé ($\xi = 0$), le système ne contient que l'ensemble des réactifs mis dans le réacteur pour effectuer la réaction :

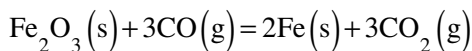
$$H_I^\circ = n_I(A)H_m^\circ(A) + n_I(C)H_m^\circ(C)$$

Lorsque la réaction est complète (pour $x_{\max}$), le système ne contient que l'ensemble des produits formés qui ont remplacé les réactifs consommés dans les proportions stœchiométriques, soit :

$$H_F^\circ = \xi_{\max} H_m^\circ(P) \quad \text{où} \quad \xi_{\max} = \frac{n_I(A)}{\nu(A)} = \frac{n_I(C)}{\nu(C)}$$

Exemple 1

Calcul de l'enthalpie molaire de référence de la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit :



À partir des tables de données thermodynamiques à 298 K, on trouve les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} H_m^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, s) &= -824 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; & H_m^\circ(\text{CO}, g) &= -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \\ H_m^\circ(\text{Fe}, s) &= 0; & H_m^\circ(\text{CO}_2, g) &= -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

L'application de l'équation précédente permet d'obtenir aisément :

$$\Delta_r H_m^\circ(298 \text{ K}) = -25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Quelle serait l'enthalpie de référence de la réaction effectuée avec 2,1 mol de Fe_2O_3 et 4,2 mol de CO ?

Si tout l'oxyde ferrique était consommé, il faudrait $3 \times 2,1$ mol de CO alors qu'on ne dispose que de 4,2 mol de CO. Dans ces conditions, CO est le réactif limitant. On a donc $\xi_{\infty} = 4,2/3$ mol = 1,4 mol.

L'enthalpie de la réaction est donc : $\Delta_r H^{\circ} = 1,4 \text{ mol} \times (-25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -35 \text{ kJ}$.

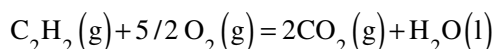
Quelle serait, dans ce cas, l'enthalpie de réaction si à la fin de la réaction, il restait 2,5 mol de CO ?

On aurait alors $\xi_{\infty} = [4,2 \text{ mol} - 2,5 \text{ mol}] / 3$ et $\Delta_r H^{\circ} = -14,2 \text{ kJ}$.

Exemple 2

Calcul de l'enthalpie molaire de référence de l'acétylène à partir de son enthalpie molaire de référence de combustion, notée $\Delta_c H_m^{\circ}$.

L'équation stœchiométrique relative à la combustion de l'acétylène s'écrit :



À partir des tables de données thermodynamiques à 298 K, on trouve les valeurs suivantes :

$$H_m^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) = 0; H_m^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et $\Delta_c H_m^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) = 13000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

On peut écrire :

$$H_m^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) = -\Delta_c H_m^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) + 2H_m^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

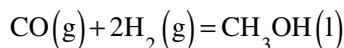
On en déduit facilement la valeur de l'enthalpie molaire de référence de l'acétylène gazeux à 298 K :

$$H_m^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) = 227,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exemple 3

Calcul de l'enthalpie molaire de référence de réaction pour la synthèse du méthanol liquide à partir de l'hydrogénation du monoxyde de carbone gazeux.

L'équation stœchiométrique relative à la synthèse du méthanol à partir de H_2 et de CO (qui n'est pas une espèce simple) s'écrit :



À partir des tables de données thermodynamiques à 298 K, on trouve l'enthalpie molaire de référence de combustion du méthanol liquide, ainsi que les enthalpies molaires de référence suivantes :

$$H_m^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) = 0; H_m^{\circ}(\text{H}_2, \text{g}) = 0; H_m^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; H_m^{\circ}(\text{CO}, \text{g}) = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On calcule facilement l'enthalpie molaire de référence du méthanol liquide :

$$H_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, l) = -327,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On en déduit alors l'enthalpie molaire de référence de la réaction considérée :

$$\Delta_r H_m^\circ = -216,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.7 Influence de la température sur les enthalpies de réaction

Nous savons que lorsqu'un système reçoit de la chaleur à pression constante, sa température varie de dT [11.2.1a] ; par conséquent, son enthalpie varie de dH de telle sorte que :

$$dH = C_p dT \text{ ou encore } \frac{dH}{dT} = C_p$$

où C_p est la capacité calorifique, à pression constante, du système considéré. Dans le cas où il s'agit d'une mole d'espèce chimique pure, $C_{p,m}$ est la capacité calorifique molaire de l'espèce pure considérée.

Jusqu'à maintenant, nous n'avons évalué que des enthalpies de réaction à 298 K. Si on souhaite évaluer une enthalpie de réaction à T ($\neq 298 \text{ K}$), on peut écrire, en tenant compte de la relation précédente, que la variation, avec la température, de l'enthalpie de réaction est :

$$\frac{d}{dT}(\Delta_r H_m^\circ) = \sum_B \nu(B) C_{p,m}^\circ(B)$$

où $C_{p,m}^\circ(B)$ est la capacité calorifique molaire de référence (habituellement donnée dans les tables) de tout constituant B de la réaction.

Cette relation, due à Kirchhoff, doit être intégrée entre 298 K et la température T considérée.

On aura alors à cette température T :

$$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^T \sum_B \nu(B) C_{p,m}^\circ(B) dT$$

Il est très important de faire remarquer que le résultat de l'intégration du second terme du second membre de l'équation précédente est un terme correctif qui s'exprime habituellement, comme les capacités calorifiques molaires, en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, alors que les enthalpies molaires de réaction sont généralement exprimées en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Il est donc impératif de ne pas oublier, dans l'intégration, le terme fondamental $\Delta_r H_m^\circ(298 \text{ K})$.

L'intégration, pour chaque constituant, du terme $C_p dT$ doit tenir compte d'une éventuelle variation de C_p avec la température [11.2.1] ainsi que d'éventuels changements d'état des constituants dans le domaine de température considéré [14.1.3].

QUESTION 16.C

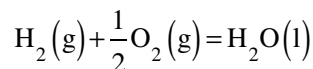
Si $T > 298 \text{ K}$, et si $\sum_B \nu(B) C_{p,m}^\circ(B) < 0$, l'enthalpie de réaction à la température T est-elle plus grande ou plus petite, en valeur algébrique, qu'à 298 K ? Dans ces conditions, une réaction exothermique produit-elle plus ou moins de chaleur à la température T qu'à 298 K ? Et une réaction endothermique absorbe-t-elle plus ou moins de chaleur ?

Exemple Calcul de l'enthalpie molaire de référence de formation de l'eau à 473 K.

L'application de la relation précédente permet d'écrire la relation de Kirchhoff :

$$\Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, 473 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^{473 \text{ K}} \sum_B \nu(\text{B}) C_{p,m}^\circ (\text{B}) dT$$

L'équation stœchiométrique relative à la formation de l'eau s'écrit :



H_2 et O_2 restent gazeux dans l'intervalle de température considéré, et leurs capacités calorifiques molaires peuvent en première approximation être supposées constantes dans ce domaine.

Par contre, dans le domaine 298 K – 473 K, l'eau se vaporise à 373 K, sous la pression atmosphérique.

Il faut donc tenir compte de la variation d'enthalpie due à la vaporisation de l'eau et écrire [14.1.3] :

$$\begin{aligned} H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 473 \text{ K}) &= H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^{373 \text{ K}} C_{p,m} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) dT \\ &+ \Delta_{\text{vap}} H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, 373 \text{ K}) + \int_{373 \text{ K}}^{473 \text{ K}} C_{p,m} (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT \end{aligned}$$

Application numérique à partir des données suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298 \text{ K}) &= -285,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_{\text{vap}} H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) &= 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ C_{p,m} (\text{H}_2, \text{g}) &= 28,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ C_{p,m} (\text{O}_2, \text{g}) &= 29,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ C_{p,m} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= 75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ C_{p,m} (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) &= 33,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

À partir de l'équation suivante et en supposant que l'enthalpie de vaporisation de l'eau et les capacités calorifiques de l'eau liquide et gazeuse ne varient pas avec la température, on pourra écrire :

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, 473 \text{ K}) &= -285,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \\ &\left[31,8 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \right] \cdot \left[373 \text{ K} - 298 \text{ K} \right] + \\ &\left[-9,9 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \right] \cdot \left[473 \text{ K} - 373 \text{ K} \right] \end{aligned}$$

On vérifiera que : $\Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, 473 \text{ K}) = -239,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2 Évaluation indirecte d'énergies de transformation

2.1 Énergie (de dissociation) d'une liaison

Lorsque deux atomes sont liés dans une molécule diatomique, on peut définir une **énergie de liaison** entre ces deux atomes par l'énergie qu'il faut fournir à la molécule gazeuse pour la dissocier en deux atomes gazeux. Avec cette recommandation de l'IUPAC, l'énergie de liaison est une grandeur positive. On trouvera dans les tables de données des énergies molaires de liaison, notées D (il faudrait mettre l'indice m) et exprimées en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exemple L'énergie de la liaison $\text{H}-\text{Cl}$ est l'énergie correspondant à la dissociation d'une mole de $\text{HCl}(\text{g}) = \text{H}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$.

On trouve $D(\text{H}-\text{Cl}) = +431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Habituellement, on confond énergie et enthalpie de liaison.

Il ne faut pas confondre cette enthalpie de liaison avec l'enthalpie de formation de HCl à partir des espèces simples H_2 et Cl_2 ($H_m^\circ(\text{HCl}) = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Ces différences sont faciles à comprendre dans le diagramme enthalpique reporté dans la figure 16.4.

On vérifiera que :

$$D(\text{H}-\text{Cl}) = -\Delta_f H_m^\circ(\text{H}-\text{Cl}, \text{g}) + 1/2D(\text{Cl}-\text{Cl}) + 1/2D(\text{H}-\text{H})$$

ainsi que :

$$D(\text{N}=\text{O}) = -\Delta_f H_m^\circ(\text{NO}, \text{g}) + 1/2D(\text{N} \equiv \text{N}) + 1/2D(\text{O}=\text{O})$$

À partir des deux relations obtenues, pour la formation du chlorure d'hydrogène ou du monoxyde d'azote, il est possible d'écrire pour tout composé $\text{X}-\text{Y}$ formé à partir des corps simples X_2 et Y_2 :

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{X}-\text{Y}, \text{g}) = \frac{1}{2} [D(\text{X}-\text{X}) + D(\text{Y}-\text{Y})] - D(\text{X}-\text{Y})$$

On peut alors envisager la possibilité de calculer *a priori* toute enthalpie molaire de référence de réaction en considérant que pour effectuer une réaction chimique, il faut d'abord rompre toutes les liaisons existant dans les molécules réactives puis former, à partir des atomes ainsi obtenus, de nouvelles liaisons pour obtenir les produits de réaction.

Mais il faut se souvenir que toutes les liaisons rompues ou formées doivent être prises en compte, même celles des espèces simples figurant parmi les réactifs ou les produits. Il faut également penser que l'état de référence est l'état des atomes gazeux. Si un réactif est du carbone, toujours solide à la température ordinaire (graphite par exemple), il ne s'agit pas d'atomes isolés, bien qu'il soit représenté par le symbole C , mais d'un réseau comportant des liaisons carbone-carbone [9]. Il convient donc d'inclure dans la première étape la sublimation de ce carbone et de comptabiliser l'enthalpie correspondante de sublimation.

Mais les enthalpies de liaison dépendent plus ou moins de l'environnement moléculaire (exemple : pour la liaison O—H, $-498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans H_2O et $-427 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans CH_3OH). Les tables fournissent en général des valeurs moyennes. Par conséquent, les enthalpies de réaction qu'on pourrait calculer à partir des énergies de liaison sont approximatives.

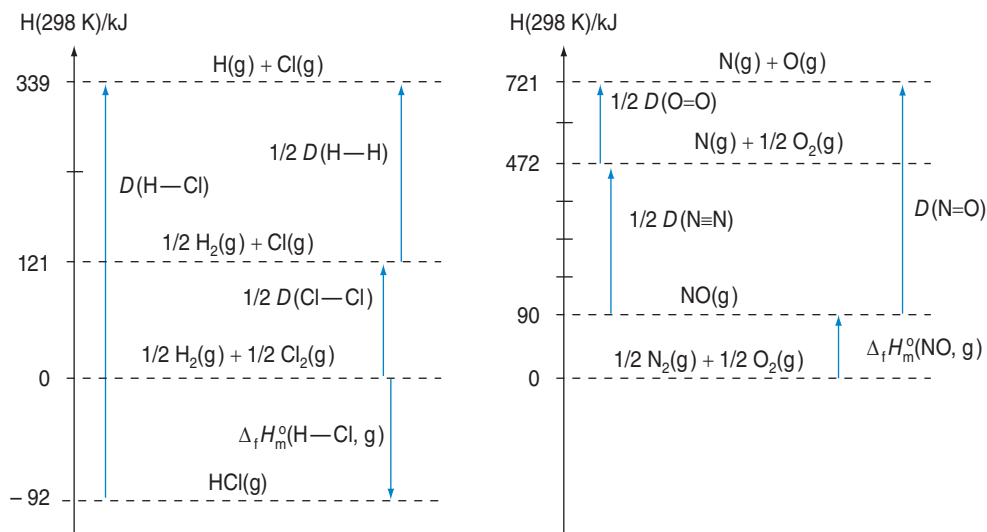


Figure 16.4 – Enthalpies de formation et enthalpies de liaison.

La dissociation d'une molécule simple, ou composée, en atomes est toujours endothermique. Mais la formation d'un corps composé à partir de corps simples peut être soit exothermique (cas de HCl) soit endothermique (cas de NO).

2.2 Énergie de résonance

La connaissance des énergies de liaison apporte indirectement des informations utiles sur la structure des molécules. En effet, si on suppose que les énergies de liaison sont additives, on peut construire théoriquement des molécules à partir des atomes et calculer ainsi *a priori* leur enthalpie. Cette valeur obtenue pour la molécule théorique peut être comparée à la valeur obtenue à partir de données expérimentales. Cette comparaison fait parfois apparaître des écarts imprévisibles.

C'est ainsi que le benzène a été longtemps décrit à partir de trois doubles liaisons C=C, trois simples liaisons C—C et six liaisons C—H (modèle de Kékulé). Pour connaître l'enthalpie molaire du benzène de Kékulé, il faut d'abord connaître l'enthalpie du système composé par l'ensemble de 6 moles d'atomes de carbone gazeux et six moles d'hydrogène gazeux (fig. 16.5). On peut ensuite calculer l'enthalpie de réaction permettant de passer de cet ensemble à une mole de benzène gazeux de Kékulé.

La différence entre l'enthalpie molaire du benzène gazeux réel et de l'enthalpie molaire du benzène gazeux de Kékulé (égale à $-152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est appelée **énergie de résonance**. Cette énergie est attribuée à une délocalisation des électrons π qui se répartissent également sur tous les atomes de carbone. On considère habituellement que cette répartition des électrons sur l'ensemble du cycle stabilise la molécule de benzène.

Remarque On peut trouver, pour d'autres molécules, une enthalpie de formation à partir des atomes, inférieure en valeur absolue à la prévision. Un écart dans ce sens traduit l'existence d'un facteur déstabilisant dans la structure de ces molécules (une contrainte géométrique par exemple).

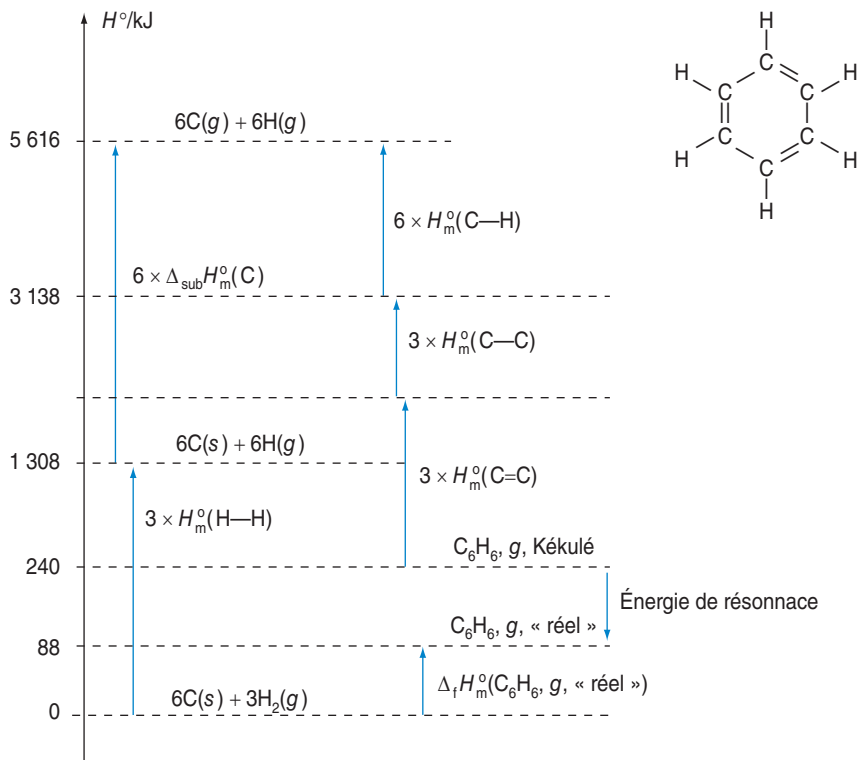


Figure 16.5 – Énergie de résonance du benzène égale à

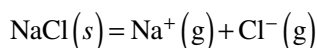
$$H_m^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, g, \text{réel}) - (\text{C}_6\text{H}_6, g, \text{Kékulé}) = -152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'enthalpie molaire de référence du benzène gazeux réel est égale à son enthalpie molaire de référence de formation à partir des espèces simples ($\text{C}(s)$ et $\text{H}_2(g)$). L'enthalpie molaire de référence du benzène gazeux de Kékulé est calculée à partir de sa fabrication théorique, à partir des atomes gazeux, en formant 6 liaisons $\text{C}-\text{H}$, 3 liaisons $\text{C}-\text{C}$ et 3 liaisons $\text{C}=\text{C}$.

L'enthalpie de l'ensemble des atomes gazeux (C et H) est calculée à partir de l'enthalpie de dissociation de 3 moles de H_2 et de l'enthalpie de sublimation de 6 moles de C (graphite).

2.3 Énergie réticulaire

Pour les composés ioniques, comme NaCl , on ne peut plus parler de liaisons ni de molécules. Mais le réseau cristallin qu'ils constituent à l'état solide possède une énergie de cohésion, appelée **énergie réticulaire**, qui correspond au travail accompli par les forces électriques lors de la formation du cristal. Elle est définie comme l'énergie nécessaire pour former des ions isolés gazeux ($\text{Na}^+(g)$ et $\text{Cl}^-(g)$) à partir d'une mole du solide ionique cristallisé NaCl :



La détermination indirecte de l'énergie réticulaire se fait par la méthode de Born-Haber (appelée cycle de Born-Haber), qui consiste à calculer l'enthalpie molaire du chlorure de sodium solide de deux façons différentes (fig. 16.6) :

- a) réaction directe entre le sodium solide et le dichlore gazeux, pour donner NaCl solide, dont l'enthalpie de formation est $\Delta_f H_m^\circ(\text{NaCl}) = -411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- b) processus par étapes comportant successivement :
- la sublimation [14.1.1] d'une mole de sodium ($\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(\text{Na}) = 108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - la dissociation d'une demi-mole de dichlore $\frac{1}{2} H_m^\circ(\text{Cl}-\text{Cl}) = 122 \text{ kJ}$;
 - la formation des ions Na^+ et Cl^- à l'état gazeux, mettant en jeu l'énergie d'ionisation du sodium ($E_i = 496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [4.4.1] et l'affinité électronique du chlore ($E_{\text{ae}} = -350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [4.4.5]¹ ;
 - la formation du cristal NaCl à partir des ions gazeux Na^+ et Cl^- . Par définition, cette étape libère l'énergie réticulaire de NaCl, dont la valeur est la seule inconnue.

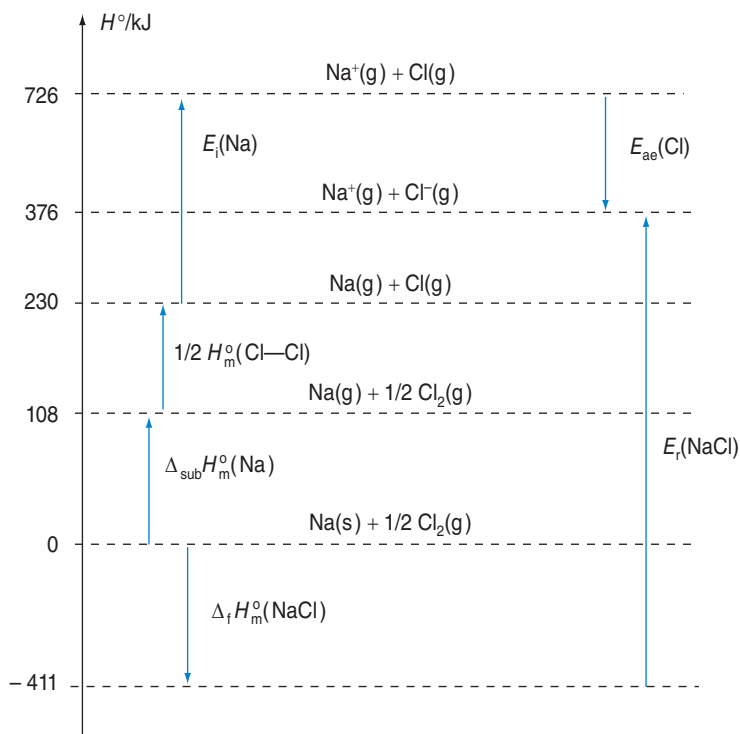


Figure 16.6 – Énergie réticulaire du chlorure de sodium égale à :

$$H_m^\circ(\text{Na}^+, g) + H_m^\circ(\text{Cl}^-, g) - H_m^\circ(\text{NaCl}, s) = +787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1. $E_i(\text{Na})$ et $E_{\text{ae}}(\text{Cl})$ ne sont pas des enthalpies et, en toute rigueur, ne devraient pas être additionnées avec des enthalpies. Mais d'une part elles en diffèrent très peu, et d'autre part les erreurs ainsi commises sur chacun des deux termes se compensent.

3 Application du second principe de la thermodynamique

3.1 Entropie molaire de référence de réaction

Rappelons que l'entropie est une fonction d'état et que sa variation au cours d'une transformation est égale, quelle que soit la façon dont s'effectue cette transformation, à la différence entre les entropies absolues du système dans l'état final et dans l'état initial : $\Delta S = S_F - S_I$

Lorsqu'un système se transforme chimiquement, son entropie varie avec l'avancement de la réaction (précisée par son équation stœchiométrique). Comme dans le cas d'une variation d'enthalpie molaire de référence [16.1.5], on peut écrire :

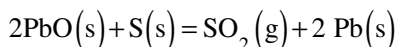
$$dS_T^\circ = d\xi \left[\sum_B \nu(B) S_m^\circ(B) \right]$$

ou encore :

$$\left(\frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \Delta_r S_m^\circ(T) = \sum_B \nu(B) S_m^\circ(B)$$

$\Delta_r S_m^\circ$, appelée entropie molaire de référence de réaction, peut être calculée très facilement à partir des entropies molaires absolues de référence de chaque constituant de la réaction et de leurs nombres stœchiométriques.

Exemple Calcul de l'entropie molaire de référence de réaction pour la réaction caractérisée par l'équation stœchiométrique :



À partir des valeurs des entropies de référence trouvées dans les tables de données à 298 K, on trouve :

$$\Delta_r S_m^\circ(298 \text{ K}) = [-2 \times 68,7 - 31,8 + 248,1 + 2 \times 64,8] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

soit :

$$\Delta_r S_m^\circ(298 \text{ K}) = 208,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.2 Enthalpie libre molaire de référence de réaction

Comme pour les variations d'enthalpie et d'entropie associées à une réaction chimique, on peut définir une enthalpie libre de réaction de référence à partir de la définition de G :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

L'enthalpie libre de référence de réaction dépend aussi de la valeur de l'avancement de réaction et des nombres stœchiométriques choisis pour écrire l'équation stœchiométrique.

Comme pour l'enthalpie [16.1.6], on peut considérer que la variation d'enthalpie libre correspond au remplacement à la température T de l'ensemble des réactifs purs, pris en proportions stœchiométriques

et dans leur état de référence, par l'ensemble des produits purs, pris dans leur état de référence et en proportions stœchiométriques. On peut écrire :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \xi \cdot \sum_B \nu(B) G_m^\circ(B, T)$$

ou encore :

$$\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{\xi} = \Delta_r G_m^\circ(T) = \sum_B \nu(B) G_m^\circ(T)$$

On peut trouver les valeurs des $G_m^\circ(B, 298 \text{ K})$ dans les tables de données thermodynamiques ou encore les valeurs des $H_m^\circ(B, 298 \text{ K})$ et $S_m^\circ(B, 298 \text{ K})$.

Il est important de tenir compte de l'état physique dans lequel se trouvent les réactifs et les produits.

Comme pour les enthalpies molaires de référence de formation, les enthalpies libres de référence de formation des corps simples sont arbitrairement prises égales à zéro.

Mots clés

- Énergie de réaction
- Énergie de résonance
- Énergie molaire de liaison
- Énergie réticulaire
- Enthalpie de réaction
- Enthalpie libre molaire de référence de réaction
- Enthalpie molaire de formation de référence
- Enthalpie molaire de référence de réaction

Savoirs et savoir-faire

- Donner la définition de l'état de référence, d'une enthalpie de référence, d'une enthalpie de référence de formation, d'une énergie molaire de liaison, de l'énergie réticulaire.
- Disposant de tables contenant les données nécessaires :
 - calculer les enthalpies de réaction et de liaison,
 - calculer une enthalpie de réaction à une autre température.

Testez-vous



Réponses p. 380

- 16.1** L'énergie de formation de deux moles de trichlorure d'azote gazeux est de 235,0 kJ à 25 °C. Quelle serait la chaleur qu'il faut fournir au système si cette réaction était effectuée à pression constante à la même température :

- ☐ a. 180,7 kJ
☐ b. 230,0 kJ
☐ c. 240,0 kJ
☐ d. 650,7 kJ

16.2 Quelle enthalpie molaire de référence du monoxyde de carbone peut-on déduire des enthalpies molaires de référence de combustion du carbone ($-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et du monoxyde de carbone ($-283,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

- ☐ a. $-676,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ b. $-110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ c. $+110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ d. $+676,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

16.3 Quelle enthalpie molaire de référence de l'octane (C_8H_{18}) peut-on déduire des enthalpies molaires de référence de combustion du carbone ($-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), du dihydrogène ($-285,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et de l'octane ($-5480 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

- ☐ a. $-234,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ b. $+234,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ c. $+1161,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ d. $+2281,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

16.4 Quelle valeur de l'enthalpie molaire de référence de l'acétylène gazeux (C_2H_2) peut-on calculer à partir des données suivantes : enthalpie de référence de combustion de l'acétylène gazeux $-1299,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; enthalpie de référence de combustion du graphite $-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; enthalpie de référence de combustion du dihydrogène $-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

- ☐ a. $-620,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ b. $226,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ c. $620,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ d. $798,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

16.5 L'équation stœchiométrique d'oxydation du chlorure d'hydrogène s'écrit : $4 \text{HCl(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2 \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{Cl}_2\text{(g)}$. Quelle énergie molaire de référence d'oxydation du chlorure d'hydrogène à 25°C peut-on calculer à partir des enthalpies molaires de référence du chlorure d'hydrogène gazeux ($-92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et de l'eau liquide ($-285,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

- ☐ a. $-939,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ b. $-201,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ c. $-193,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ d. $-208,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

16.6 À partir des données suivantes : enthalpie molaire de référence de l'eau liquide à 25°C ($-285,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; enthalpie molaire de référence de vaporisation de l'eau à 100°C ($44,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; capacité calorifique de l'eau liquide ($75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), du dihydrogène ($28,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) et du dioxygène ($29,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), peut-on dire que l'enthalpie molaire de la vapeur d'eau à 100°C est égale à :

- ☐ a. $-210,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ b. $-238,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ c. $-243,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ d. $-326,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

16.7 À partir des données suivantes : enthalpie de référence de formation de CO gazeux ($-110,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; enthalpie de référence de sublimation du graphite ($717,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; enthalpie de référence d'atomisation du dioxygène ($498,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), peut-on dire que l'enthalpie molaire de référence de dissociation du monoxyde de carbone est égale à :

- ☐ a. $856,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ b. $1077,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ c. $1105,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ d. $2319,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

16.8 À partir des données suivantes : enthalpie de référence de formation de CCl_4 liquide ($-135,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; enthalpie de référence de vaporisation de CCl_4 ($34,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; enthalpie de référence de sublimation du graphite ($717,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; enthalpie de référence d'atomisation du dichlore ($243,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), peut-on dire que l'enthalpie molaire de référence de dissociation de la liaison C-Cl dans CCl_4 est égale à :

- ☐ a. 243,7 kJ · mol⁻¹
- ☐ b. 265,6 kJ · mol⁻¹
- ☐ c. 326,3 kJ · mol⁻¹
- ☐ d. 859,5 kJ · mol⁻¹

16.9 À partir des données suivantes :

	CH ₄ (g)	H ₂ O (g)	CO (g)	H ₂ (g)
$H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74,8	-241,8	-110,5	0
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	186,2	188,7	197,6	130,6

peut-on dire que l'enthalpie libre molaire de référence, à 373 K, de la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$ est égale à :

- ☐ a. 29,6 kJ · mol⁻¹
- ☐ b. 126,1 kJ · mol⁻¹
- ☐ c. 214,5 kJ · mol⁻¹
- ☐ d. 347,1 kJ · mol⁻¹

16.10 À partir des données suivantes, à 25 °C :

	SiO ₂ (s)	MgCO ₃ (s)	CO ₂ (g)	Mg ₂ SiO ₄ (s)
$H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-905,0	-1 090,0	-393,0	-2 170,0
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	43,4	65,5	215,0	95,0

peut-on dire que l'enthalpie libre molaire de référence, à 298 K, de la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s}) + 2 \text{CO}_2(\text{g}) = 2 \text{MgCO}_3(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s})$ est égale à :

- ☐ a. -1,77 kJ · mol⁻¹
- ☐ b. -24,5 kJ · mol⁻¹
- ☐ c. +259,8 kJ · mol⁻¹
- ☐ d. +2 183 kJ · mol⁻¹

Entraînez-vous



Réponses p. 618

Les données nécessaires se trouvent dans les tables fournies en annexes et dans le tableau 5.1.

16.a Vérifiez, sur l'exemple de la réaction $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, que vous savez appliquer correctement les diverses méthodes de calcul des enthalpies de réaction. Vous devez évidemment retrouver dans chaque cas le même résultat, dans la limite des approximations que comportent les données expérimentales des tables.

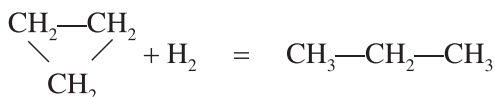
- a) Calcul par la combinaison d'équations, connaissant les enthalpies molaires de référence de combustion de CH_3OH ($-726,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), de CH_4 ($-890,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et de H_2 ($-285,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- b) Calcul à partir des enthalpies molaires de référence de formation des réactifs et des produits.
- c) Calcul à partir des énergies de liaison.

16.b Dans une chaudière à condensation, on laisse les gaz produits par la combustion du fuel (CO_2 et H_2O) se refroidir à moins de 100°C , afin que la vapeur d'eau se condense. Pourquoi ces chaudières permettent-elles de faire des économies de combustible ?

Comparez les volumes de fuel nécessaires pour chauffer 100 litres d'eau de 20°C à 70°C , avec et sans condensation (considérez que la chaleur récupérée par le refroidissement des gaz jusqu'à 100°C est négligeable devant les effets de la condensation).

L'enthalpie de référence de combustion du fuel, pour la formule $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$, est $10\,500\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; sa masse volumique est $0,77\text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$; le rendement de la chaudière est dans tous les cas de 80 %.

16.c L'enthalpie molaire de référence d'hydrogénation du cyclopropane en propane :



est $-157\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur apporte une information sur la stabilité du cyclopropane. Laquelle ? Quelle interprétation peut-on donner à cette observation ? (Placez sur un diagramme comme ceux de la figure 16.4 le niveau d'énergie du propane et les niveaux d'énergie prévu et réel du cyclopropane).

16.d Calculez les variations d'entropie associées aux réactions suivantes, et donnez une interprétation aux écarts de valeur absolue et aux différences de signe qu'elles présentent :

- a) $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ c) $\text{Fe(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO(s)}$
 b) $6\text{C(s)} + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ d) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl(g)}$

16.e Le calcul de $\Delta_r G_m^\circ$ pour une réaction nécessite la connaissance de $\Delta_r H_m^\circ$ et de $\Delta_r S_m^\circ$. En se référant à la définition de l'entropie et de ses variations, on pourrait penser que $\Delta_r S_m^\circ$ puisse s'obtenir commodément en divisant simplement l'enthalpie molaire de référence de réaction $\Delta_r H_m^\circ$ par la température. Est-ce possible ? Pourquoi ?

Réponses aux QCM

Énoncés p. 377

16.1 b- $\Delta_r H = \Delta_r U + RT \Delta_r n$

$$\Delta_r H = 235,0\text{ kJ} - 2\text{ mol} \times 8,314 \cdot 10^{-3}\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298,15\text{ K} = 230,0\text{ kJ}$$

Se référer à la section 16.1 Application du premier principe de la thermodynamique.

16.2 b- $H_m^\circ(\text{CO}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{CO})$

$$H_m^\circ(\text{CO}_2) = \Delta_{\text{comb}} H_m^\circ(\text{C})$$

$$\Delta_{\text{comb}} H_m^\circ(\text{CO}) = H_m^\circ(\text{CO}_2) - H_m^\circ(\text{CO}) = -283\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_{\text{comb}} H_m^\circ(\text{CO}) = -393,5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ - H_m^\circ(\text{CO}) = -283\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ donc } H_m^\circ(\text{CO}) = -110,5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Se référer à la section 16.1 Application du premier principe de la thermodynamique.

- 16.3 a-** $\Delta_{\text{comb}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8 H_{\text{m}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 9 H_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -5\,480 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 5\,480 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8(-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 9(-285,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -234,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Se référer à la section 16.1 Application du premier principe de la thermodynamique.
- 16.4 b-** $H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2) = -(-1\,299,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2(-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
 $H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2) = 226,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Se référer à la section 16.1 Application du premier principe de la thermodynamique.
- 16.5 b-** $\Delta_r U_{\text{m}}^{\circ} = [2 H_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 4 H_{\text{m}}^{\circ}(\text{HCl}, \text{g})] - 3 \times 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K} \cdot 10^{-3}$
 $\Delta_r U_{\text{m}}^{\circ} = -208,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Se référer à la section 16.1 Application du premier principe de la thermodynamique.
- 16.6 b-** $H_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 100 \text{ }^{\circ}\text{C}) = -285,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (75,3 - 28,8 - \frac{1}{2} 29,4) \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (373 - 298) \text{ K} + 44,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $H_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 100 \text{ }^{\circ}\text{C}) = -238,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Se référer à la section 16.1 Application du premier principe de la thermodynamique.
- 16.7 b-** $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{CO}) = H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}, \text{g}) + H_{\text{m}}^{\circ}(\text{O}, \text{g}) - H_{\text{m}}^{\circ}(\text{CO}, \text{g})$
 $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{CO}) = 717,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \frac{1}{2} 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-110,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1\,077,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Se référer à la section 16.2 Évaluation indirecte d'énergies de transformation.
- 16.8 c-** $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{CCl}) = \frac{1}{4} [-H_{\text{m}}^{\circ}(\text{CCl}_4, \text{g}) + 4 H_{\text{m}}^{\circ}(\text{Cl}, \text{g}) + H_{\text{m}}^{\circ}(\text{C}, \text{g})]$
 $\Delta_{\text{dis}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{CCl}) = \frac{1}{4} [-(-135,7 + 34,6) + (4/2) \times 243,2 + 717,7] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 326,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Se référer à la section 16.2 Évaluation indirecte d'énergies de transformation.
- 16.9 b-** $\Delta_r G_{\text{m}}^{\circ}(373 \text{ K}) = 3 \times (G_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2, \text{g}, 373 \text{ K}) + G_{\text{m}}^{\circ}(\text{CO}, \text{g}, 373 \text{ K}) - G_{\text{m}}^{\circ}(\text{CH}_4, \text{g}, 373 \text{ K}) - G_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 373 \text{ K}))$
 $= [-110,5 - (-74,8) - (-241,8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 373 \text{ K} \times [3 \times 0,1306 + 0,1976 - 0,1862 - 0,1887] \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r G_{\text{m}}^{\circ}(373 \text{ K}) = 126,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Se référer à la section 16.3 Application du second principe de la thermodynamique.
- 16.10 b-** $\Delta_r G_{\text{m}}^{\circ} = 2 \times G_{\text{m}}^{\circ}(\text{MgCO}_3, \text{s}) + G_{\text{m}}^{\circ}(\text{SiO}_2, \text{s}) - G_{\text{m}}^{\circ}(\text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{s}) - 2 \times G_{\text{m}}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g})$
 $= [2(-1\,090,0) + (-905,0) - (-2\,170,0) + 2(-393)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \times [2 \times 0,0655 + 0,0434 - 0,095 - 2 \times 0,215] = -24,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Se référer à la section 16.3 Application du second principe de la thermodynamique.

Lois générales des équilibres chimiques

Introduction

S'il fallait choisir les deux notions expérimentales les plus fondamentales en chimie, ce seraient certainement l'existence de relations pondérales dans les réactions [1.1.2], qui contient en germe l'idée de structure discontinue de la matière, et la notion d'équilibre, autour de laquelle s'organise l'essentiel de la thermodynamique appliquée à la chimie.

Le parcours thermodynamique que nous avons entrepris au chapitre 10 touche ici à son terme. L'établissement de la loi des équilibres constitue son aboutissement et la justification des efforts de réflexion qu'il vous aura probablement coûtés.

Les chimistes deviennent ici particulièrement exigeants envers la thermodynamique. Ils lui demandent non seulement si, dans des conditions données, un système peut évoluer spontanément, mais également jusqu'où ira cette évolution : quelle sera la composition du système dans l'état final ?

Sachant de quelle façon chaque facteur peut influencer sur l'état du système, on peut alors optimiser les conditions opératoires en vue d'obtenir un résultat déterminé.

Vous apprendrez aussi qu'un système peut, selon les conditions, se trouver dans des états d'équilibre différents, et qu'une modification apportée à ces conditions peut déplacer l'équilibre. Le principe de Le Chatelier traduit un principe de modération qui n'est pas particulier à la chimie et se retrouve dans d'autres domaines.

Le champ d'application de la loi des équilibres est extrêmement vaste. Il s'étend non seulement à tous les domaines de la chimie proprement dite, au laboratoire comme dans l'industrie.

Préalables

- Stœchiométrie et calculs stœchiométriques [15.2].
- Activité ; relation enthalpie libre-activité [13.2.4].
- Enthalpie libre ; condition d'équilibre [12.5.2].
- Enthalpie de réaction – Entropie de réaction [16].
- États de référence [13.1.1].
- Grandeurs molaires de référence de réaction [16.1.6].

1 État d'équilibre chimique

D'une manière générale, un état d'équilibre est caractérisé par l'absence de toute modification, au cours du temps, des variables intensives caractérisant un système. Celles-ci deviennent alors égales en tout point du système : c'est le cas d'un équilibre thermique (caractérisé par la valeur

de la température du système) ou encore d'un équilibre pneumatique (caractérisé par la valeur de la pression du système).

En physique, on considère aussi que l'équilibre stable d'un système est caractérisé par le minimum d'un potentiel. C'est le cas d'une bille au fond d'une cuvette : elle s'y trouvera en équilibre stable car tout déplacement ne pourrait que faire augmenter son énergie potentielle. Mais sur un plan horizontal, une bille se trouve en équilibre indifférent, puisqu'un déplacement ne fait pas varier son énergie potentielle.

Dans le cas des systèmes chimiques, lorsque l'avancement de réaction ne varie plus (nous dirons plus tard [22] que la vitesse de réaction est nulle), le système n'est pas nécessairement dans une position d'équilibre stable. C'est ainsi que la réaction peut s'arrêter parce qu'il manque un ou plusieurs réactifs : la valeur de l'avancement, $\xi_{\max}$, dépend des quantités initiales choisies.

⋮ **Exemples** Combustion du dihydrogène dans du dioxygène pour donner de l'eau ; attaque
⋮ du zinc par l'acide chlorhydrique donnant du chlorure de zinc et du dihydrogène.

Dans les conditions expérimentales où sont effectuées les réactions citées, les produits formés peuvent coexister sans réagir et le système chimique ne se transforme plus. Cela ne serait plus vrai si on changeait les conditions expérimentales : l'eau peut être décomposée en dihydrogène et dioxygène par hydrolyse ; le dihydrogène sous très forte pression (plusieurs milliers de bars) peut réagir sur le chlorure de zinc.

Par contre, certaines réactions chimiques s'arrêtent alors qu'il reste encore des réactifs non consommés en quantité appréciable. Cela arrive chaque fois qu'une réaction chimique peut se produire en même temps de gauche à droite et de droite à gauche : dans les conditions de température et de pression dans lesquelles les produits ont été formés, ceux-ci peuvent réagir entre eux pour redonner les réactifs de départ. C'est la réaction opposée [15.3.2] qui limite la réaction directe ; dans ce cas seulement, nous dirons que le système peut atteindre un **équilibre chimique**.

C'est le cas de l'estérification du méthanol par l'acide acétique qui est limitée par l'hydrolyse de l'acétate de méthyle. Lorsque l'avancement ne varie plus, sa valeur est alors notée ξ_{eq} , il y a un équilibre entre les réactifs et les produits. Pour traduire cet état particulier d'équilibre chimique, l'IUPAC propose de remplacer le signe égal de l'équation stœchiométrique par le signe $\rightleftharpoons$.¹

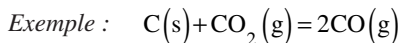
En général les deux réactions (directe et opposée) sont toujours (plus ou moins) possibles, mais souvent la réaction opposée n'est pas observable : on dit couramment que la réaction allant de gauche à droite est totale, ou encore que l'équilibre chimique est totalement déplacé vers la droite. Lorsqu'un réactif est épuisé, l'équilibre chimique est rompu.

Dans le cas des réactions de dissociation, le rapport de la quantité dissociée à la quantité initiale est appelé **taux (ou degré de dissociation)** et noté α . Ainsi le taux de dissociation de l'acide acétique,

1. La flèche unique est recommandée pour les réactions élémentaires [23] et l'ensemble des deux flèches opposées $\rightleftharpoons$ est proposée pour indiquer que, dans les conditions expérimentales indiquées, les deux réactions opposées se produisent simultanément.

à partir d'une solution aqueuse molaire en acide acétique, est-il de 0,01 à température ambiante (1 % de l'acide a été dissocié).

D'une façon générale, le rendement d'une réaction, ρ , pour un réactif donné, est égal au rapport de la quantité consommée à sa quantité initiale.



À 1 090 K et sous un bar, la réaction directe est réalisée à 92 %.

Il est possible de définir autrement le rendement d'une réaction mais il faut alors préciser les grandeurs figurant au numérateur et au dénominateur pour le rendement considéré.

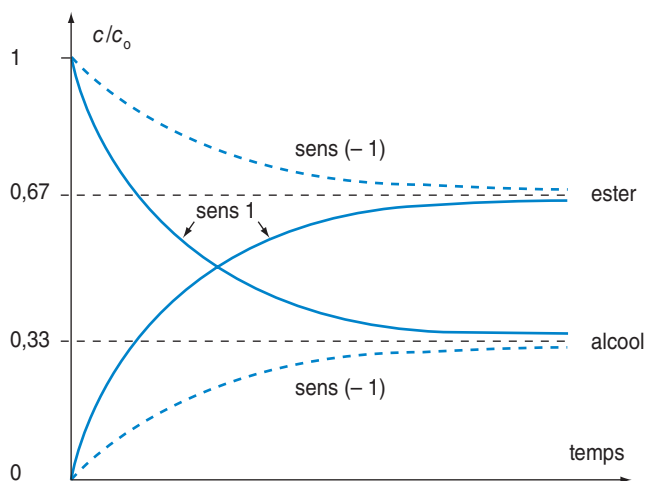


Figure 17.1 – Évolution vers l'équilibre de deux réactions opposées (estérification-hydrolyse).

La mise en présence d'alcool et d'acide, tous deux à la concentration c_0 (estérification, sens 1) conduit à une concentration d'ester telle que $c_{\text{eq}}(\text{ester})/c_0 = 0,67$ et à une concentration d'acide telle que $c_{\text{eq}}(\text{acide})/c_0 = 0,33$. On obtiendra le même résultat en partant d'ester et d'eau, tous deux à la concentration c_0 (hydrolyse, sens -1) : la position de l'état d'équilibre est indépendante du sens de la réaction.

2 Critère d'évolution spontanée d'un système chimique

Nous avons vu [12.5.2] qu'un système chimique évolue spontanément dans le sens où son potentiel thermodynamique peut diminuer. Par ailleurs, nous savons que le potentiel thermodynamique des réactions isobares et monothermes est la fonction $G_{T,p}$ (et $A_{T,v}$ pour les réactions isochores et monothermes).

Jusqu'ici, nous avons considéré uniquement les variations d'enthalpie (ou d'entropie) liées au remplacement de l'ensemble des réactifs purs par l'ensemble des produits purs, c'est-à-dire $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

Pour que les réactifs puissent réagir, il faut que ceux-ci soient en contact, c'est-à-dire qu'ils se trouvent dans un mélange (ou une solution). Il faut donc trouver un critère d'évolution spontanée d'un système qui ne prenne en compte que la variation d'enthalpie libre avec l'avancement de réaction, sans tenir compte des interactions entre les constituants du mélange, qui dépendent de sa composition¹.

Il faut donc envisager la différence d'enthalpie libre entre deux états d'avancement de réaction infiniment voisins, dont l'avancement ne diffère que de $d\xi$; dans ces conditions, on peut considérer que ces deux états ont pratiquement la même composition.

Ainsi la prévision du sens spontané de la réaction chimique se fait-elle à partir du signe de la différentielle $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi$ ou plus simplement de la dérivée $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ puisque dans le sens où la réaction avance, $d\xi > 0$.

Nous dirons alors qu'une réaction chimique se fait d'autant plus spontanément que la dérivée $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ est négative. Lorsque cette dérivée partielle s'annule, le système est en équilibre chimique. La dérivée partielle $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ est donc à la fois un critère d'évolution spontanée et un critère d'équilibre chimique. Elle peut être calculée pour chaque valeur de ξ , à partir de l'expression :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_m^\circ(T) + RT \ln Q(\xi)^2$$

L'opposé de la dérivée partielle $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ est appelée **affinité de réaction** et notée A :

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

La figure 17.2 montre clairement la différence entre $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r G$: $\Delta_r G^\circ$ correspond à la différence d'enthalpie libre entre l'ensemble des produits purs, pris dans leur état de référence (point ⑥), et l'ensemble des réactifs purs, pris dans leur état de référence (point ①). $\Delta_r G$ correspond à la transformation d'un système entre deux états quelconques, qu'il convient donc de préciser. Sur la figure 17.2, la valeur de $\Delta_r G$ indiquée est la différence d'enthalpie libre entre les états ② et ③.

1. Le passage de l'ensemble des substances pures au mélange de ces substances s'effectue spontanément. Comme on peut le voir sur la figure 17.2, l'enthalpie libre des réactifs diminue lorsqu'on passe de l'ensemble des réactifs purs (point ①) à leur mélange (point ②) :

$$G_{\text{mélange}}(\text{Réactifs}) < G_{\text{ensemble}}^\circ(\text{Réactifs purs})$$

Cette variation d'enthalpie libre est appelée **enthalpie libre de mélange** et notée $\Delta_{\text{mix}} G$:

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_{\text{mélange}} - G_{\text{ensemble}}^\circ$$

2. $Q(\xi)$ sera introduit dans le paragraphe suivant [17.3].

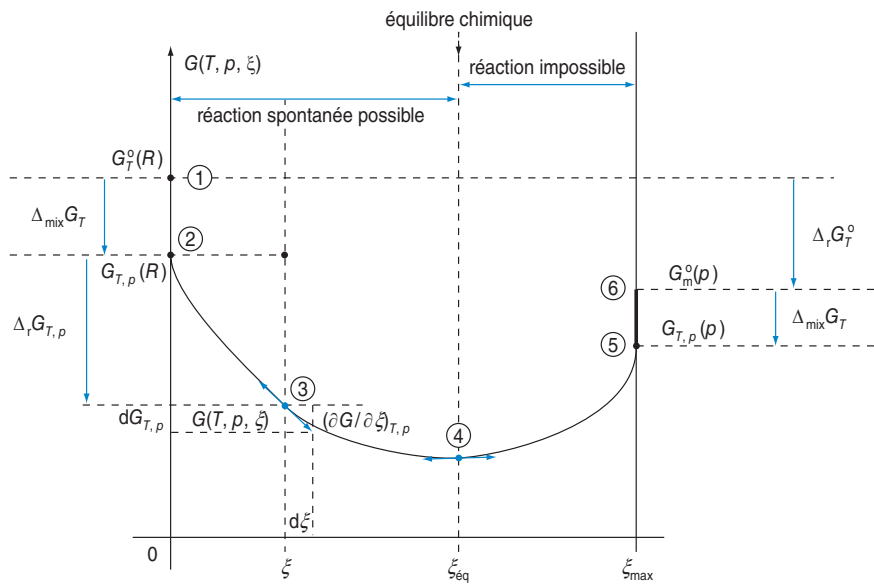


Figure 17.2 – Allure de la courbe $G(T, p, \xi)$ d'un système chimique en fonction de l'état d'avancement de la réaction, ξ .

- ① Enthalpie libre de l'ensemble des réactifs pris dans leur état de référence.
- ② Enthalpie libre du mélange de réactifs.
- ③ Enthalpie libre du mélange de réactifs non consommés et des produits formés pour un avancement de réaction ξ .
- ④ Enthalpie libre du mélange de réactifs non consommés et des produits formés lorsque le système est un équilibre chimique, pour un avancement de réaction $\xi_{\text{éq}}$.
- ⑤ Enthalpie libre du mélange de produits correspondant à l'avancement ξ_{max} pour lequel la transformation d'un mélange stœchiométrique de réactifs est complète.
- ⑥ Enthalpie libre de l'ensemble des produits de réaction pris dans leur état de référence.

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_{\text{mélange}} - G_{\text{ensemble}}^{\circ}$$

QUESTION 17.A

Quelle est l'expression de $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ si toutes les activités sont égales à 1 ? Ce résultat est-il surprenant ?

Sur la figure 17.2, on remarque que l'enthalpie libre du mélange, $G_T(T, p, 0)$ (point ②), diminue dès que la réaction commence ($\xi \neq 0$) : la réaction spontanée est possible.

Cela se vérifie par le calcul. Lorsque le mélange ne contient que des réactifs ($\xi = 0$), $(\partial G / \partial \xi)_{\xi \rightarrow 0} \rightarrow -\infty$, quel que soit le signe de $\Delta_r G_m^{\circ}$, car le quotient de réaction est nul au début de la réaction : toute réaction peut se faire à partir du mélange de réactifs.

Le potentiel thermodynamique du système peut diminuer jusqu'au point ④ ; pour la valeur de ξ , notée $\xi_{\text{éq}}$, la dérivée s'annule $(\partial G / \partial \xi)_{T,p,\xi_{\text{éq}}} = 0$: le système a atteint l'état d'équilibre chimique.

Dans le domaine des valeurs de ξ , comprises entre $\xi_{\text{éq}}$ et ξ_{max} (point ⑤), l'enthalpie libre du système ne peut qu'augmenter avec ξ ($(\partial G / \partial \xi)_{T,p} > 0$) : la réaction ne peut plus se faire spontanément.

La figure 17.2 illustre la façon dont la grandeur $G_{T,p}$ joue le rôle de potentiel thermodynamique pour les réactions isobares et monothermes ; on y voit aussi que la position de l'équilibre chimique est la même, quel que soit le sens dans lequel la réaction chimique s'effectue (formation des produits P à partir des réactifs R ou formation de R à partir de P).

3 Variation de l'enthalpie libre d'un système réagissant de façon isobare et monotherme, en fonction de l'avancement de réaction ξ

Nous avons vu précédemment [13.2.3] que l'enthalpie libre d'un mélange de constituants B pouvait s'exprimer en fonction du potentiel chimique de chaque constituant, $\mu(B, T, p)$ et de la quantité $n(B)$ de ce constituant dans le mélange, selon :

$$G_{T,p} = \sum_B n(B) \mu(B, T, p)$$

où le potentiel chimique $\mu(B, T, p)$ peut s'exprimer en fonction de l'activité relative $a(B)$ du constituant B dans le mélange, dans les conditions choisies (T, p) [13.2.4b].

Lorsque la réaction avance de $d\xi$, nous savons que la quantité de chaque constituant de B de la réaction, caractérisée par son équation stœchiométrique, varie en fonction de ξ [15.2.1] :

$$n(B) = n_I(B) + \nu(B)\xi \quad \text{ou} \quad dn(B) = \nu(B)d\xi$$

Il est donc possible de calculer la valeur de l'enthalpie libre du système chimique pour toute valeur de l'avancement de réaction, soit $G(T, p, \xi)$ cette valeur.

À partir de l'expression du potentiel chimique de tout constituant B dans le mélange [13.2.4], on peut écrire :

$$G_{T,p,\xi} = \sum_B n(B) G_m^o(B, T) + RT \sum_B n(B) \ln a(B)$$

ou encore en explicitant les quantités $n(B)$ comme précédemment en fonction des quantités initiales, $n_I(B)$, et de la valeur de ξ :

$$G_{T,p,\xi} = \sum_B n_I(B) G_m^o(B, T) + \xi \left[\sum_B \nu(B) (G_m^o(B, T) + RT \ln(a_B)) \right]$$

Le premier terme de cette équation, représente l'enthalpie libre de référence de l'ensemble des réactifs¹, soit $G_T^o(R)$ (point ① sur la figure 17.2). Pour une valeur quelconque de ξ ($\neq 0$), le premier terme entre crochets, dans le second membre, est appelé enthalpie libre molaire de référence de réaction et noté $\Delta_r G_m^o$, tel que :

$$\Delta_r G_m^o = \sum_B \nu(B) G_m^o(B, T)$$

Comme pour l'enthalpie (et l'entropie) molaire de référence de réaction, $\Delta_r G_m^o$ est égal à la différence entre l'enthalpie libre de l'ensemble des réactifs purs correspondants à $\xi = 1$ mol.

Le second terme entre crochets du second membre est une somme de $\ln \left[a_B^{\nu(B)} \right]$ qui est égale au logarithme du produit des activités relatives, noté $\prod_B (a_B)^{\nu(B)}$. Ainsi pour une réaction dont

1. Rappelons qu'un constituant pur a une activité relative $a(B) = 1$: les termes en $\ln a(B)$ s'annulent, ce qui signifie que $\mu_{T,p}^o(B) = G_m^o(B)$. Par ailleurs, tant que la réaction n'a pas avancé, $\xi = 0$.

l'équation stœchiométrique s'écrit : $aA + cC = pP + sS$, on aura donc, en tenant compte du fait que les nombres stœchiométriques sont comptés algébriquement :

$$\prod_B (a_B)^{v(B)} = \frac{(a_P)^p (a_S)^s}{(a_A)^a (a_C)^c}$$

Cette fraction, appelée **quotient de réaction**, et notée Q , contient au numérateur les activités des produits de réaction et au dénominateur les activités des réactifs.

L'enthalpie libre du mélange de produits et de réactifs peut s'écrire, en fonction de ξ , selon :

$$G_{T,p,\xi} = G_I^\circ(T, p, 0) + \xi (\Delta_r G_m^\circ + RT \ln Q)$$

La valeur de Q dépend naturellement de la composition du mélange, c'est-à-dire de la valeur de ξ . L'allure de la courbe $G(T, p, \xi)$ d'un système chimique en fonction de l'avancement de réaction, ξ , est reportée dans la figure 17.2.

4 Loi des équilibres chimiques (loi d'action des masses) : constante (thermodynamique) d'équilibre

À l'équilibre chimique, pour la valeur ξ_{eq} de l'avancement de réaction, le quotient de réaction prend une valeur particulière, notée K , telle que :

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT} \text{ ou encore } K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right)$$

K est appelée constante thermodynamique d'équilibre ou plus simplement **constante d'équilibre**.

La constante d'équilibre peut aussi être explicitée en fonction de la valeur des activités relatives d'équilibre $a_{\text{eq}}(B)$ prise par chaque constituant pour la valeur ξ_{eq} .

Rappelons que, pour un solide, considéré pur dans sa phase, $a(B, s) = 1$. Pour un constituant se trouvant en solution ou un gaz se trouvant dans un mélange, nous écrivons en première approxi-

mation $a(B, l) = \frac{c(B)}{c^\circ}$ (avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et $a(B, g) = \frac{p(B)}{p^\circ}$ (avec $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$) [13.2.4b].

Pour un mélange gazeux en équilibre chimique, la constante d'équilibre peut s'exprimer en fonction des pressions partielles d'équilibre de tout constituant B :

$$K = \frac{(p_{\text{eq}}(P)/p^\circ)^p (p_{\text{eq}}(S)/p^\circ)^s}{(p_{\text{eq}}(A)/p^\circ)^a (p_{\text{eq}}(C)/p^\circ)^c}$$

Cette relation exprime la loi des équilibres chimiques ; elle est encore appelée **loi d'action des masses** ou aussi loi de Guldberg et Waage (respectivement mathématicien et chimiste norvégiens, 1836-1902 et 1833-1900). Elle ne s'applique qu'à un équilibre établi dans un système

fermé [10.2.2]. Le système est en équilibre si les activités des constituants satisfont ensemble à la relation précédente, mais il existe une infinité de combinaisons de valeurs particulières de chaque activité qui y satisfont. La constante d'équilibre K est différente pour chaque réaction ; pour une réaction donnée, elle est fonction de la température et uniquement d'elle [17.4]. Elle est la même quel que soit l'état initial du système.

Dans le cas d'une réaction se produisant en solution, on pourra aussi écrire – en première approximation :

$$K = \frac{(c_{\text{eq}}(P)/c^0)^p (c_{\text{eq}}(S)/c^0)^s}{(c_{\text{eq}}(A)/c^0)^a (c_{\text{eq}}(C)/c^0)^c}$$

La constante d'équilibre K ainsi définie est un nombre sans dimension puisque les activités relatives, sans dimension, s'expriment à partir de rapports de pressions, ou de concentrations, ou de fractions molaires.

Ces relations indiquent que K est d'autant plus grand que les concentrations (ou pressions partielles) des produits sont élevées, c'est-à-dire quand l'équilibre est déplacé vers la droite.

À l'inverse, K est d'autant plus petit que les concentrations (ou pressions partielles) des produits sont petites, c'est-à-dire quand l'équilibre est déplacé vers la gauche. Mais K n'est jamais nul, ni infini : la réaction (dans un sens ou dans l'autre) n'est jamais totalement impossible ou complète.

Remarque La loi des masses peut s'écrire plus simplement en introduisant des constantes dimensionnées K_c (et K_p) qui s'expriment directement en fonction des concentrations (ou des pressions) d'équilibre, sans se référer aux concentrations (ou aux pressions) de référence.

$$\text{Ainsi on écrira : } K_c = \prod_B c_{\text{eq}}^{v(B)}(B) \text{ et } K_p = \prod_B p_{\text{eq}}^{v(B)}(B)$$

Le signe Π signifie produit des termes relatifs à toute espèce B .

La valeur K dépend des valeurs données aux coefficients stœchiométriques a, c, p, s , c'est-à-dire de la façon dont on écrit l'équation stœchiométrique (par exemple $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$ ou $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$). Il n'y a pas à ce sujet de règle définie et il faut donc toujours associer explicitement l'équation stœchiométrique à la valeur de la constante d'équilibre.

La valeur de K peut être obtenue à partir des données expérimentales, à partir des valeurs mesurées des pressions partielles ou des concentrations d'équilibre des constituants. On obtient dans ces conditions la valeur de K dans les conditions expérimentales (T et p) choisies.

La valeur de K peut aussi être obtenue à partir des tables de données thermodynamiques. En effet à l'équilibre :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = 0 = \Delta_r G_m^0(T) + RT \ln K$$

On obtient ainsi la relation :

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G_m^0(T)}{RT} \text{ ou } K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^0(T)}{RT}\right)$$

On peut donc calculer directement la valeur de K à partir de l'enthalpie molaire de réaction de référence. La valeur de la constante K dépend donc de la valeur et du signe de $\Delta_r G_m^\circ$. Lorsque $\Delta_r G_m^\circ < 0$, $K > 1$.

Cela signifie que le produit des activités des substances produites est plus grand que celui des activités des réactifs non transformés. Dans ce cas, l'avancement $\xi_{\text{éq}}$ se rapproche de la valeur ξ_{max} qui correspond à une réaction complète. On voit que K augmente très vite avec la valeur absolue de $\Delta_r G_m^\circ$. Ainsi pour $\Delta_r G_m^\circ = -10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, valeur relativement modeste par rapport aux valeurs possibles, une réaction peut, en première approximation, être considérée comme quasi totale et la réaction opposée comme inexistante. Bien entendu, lorsque $\Delta_r G_m^\circ > 0$, $K < 1$, ce qui signifie que $\xi_{\text{éq}}$ se rapproche de zéro (ce qui correspond à une réaction qui ne s'effectue pas – et qui n'est donc pas spontanée).

Exemple Isomérisation entre deux stéréoisomères, $A \rightleftharpoons B$.

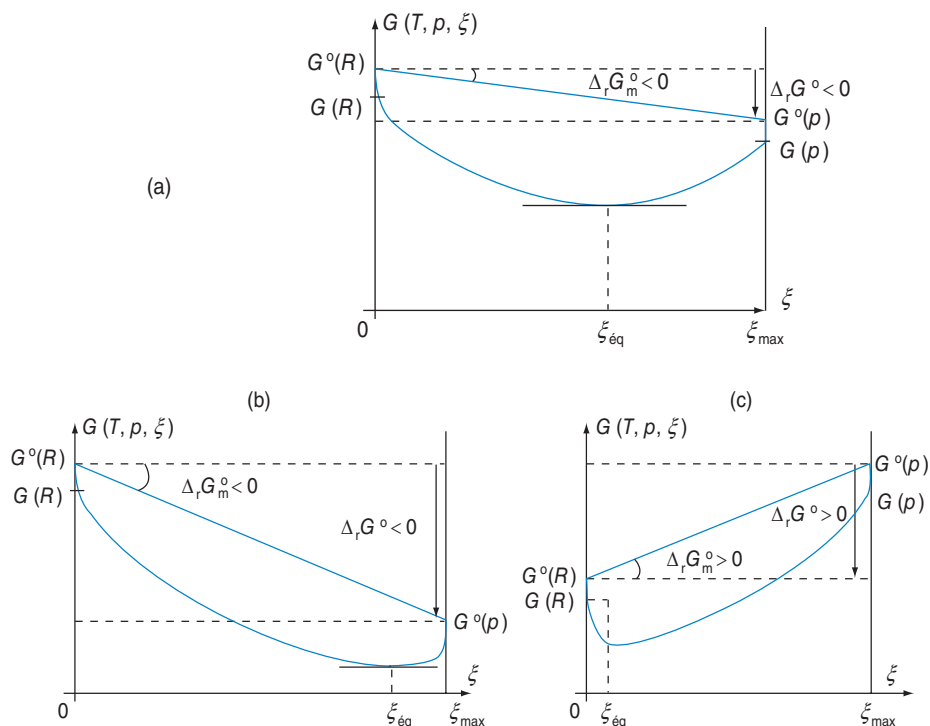


Figure 17.3 – Influence de la valeur de $\Delta_r G_m^\circ$ sur la position de l'équilibre chimique, repéré par la valeur de $\xi_{\text{éq}}$.

On voit sur la figure que $\Delta_r G^\circ = G^\circ(P) - G^\circ(R) = \xi_{\text{max}} \Delta_r G_m^\circ$: $\Delta_r G_m^\circ$ est la pente de la droite $G^\circ(P) = G^\circ(R) + \xi \Delta_r G_m^\circ$.

(a) et (b) $\Delta_r G_m^\circ < 0$: la réaction a avancé d'autant plus que $\Delta_r G_m^\circ$ est grand en valeur absolue et $\xi_{\text{éq}} \rightarrow \xi_{\text{max}}$.

(c) $\Delta_r G_m^\circ > 0$: la réaction ne peut avancer que dans un domaine restreint car $\xi_{\text{éq}} \rightarrow 0$. Dans ce domaine $\Delta_r G_m^\circ = [G(T, p, \xi) - G(T, p, 0)] / \xi_{\text{éq}} < 0$.

La composition du mélange A, B à l'équilibre dépend de la valeur de $\Delta_r G_m^\circ$ comme on le voit dans le tableau suivant, à la température de 298 K, où sont reportées les fractions molaires à l'équilibre.

$\Delta_r G_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	- 1	- 5	- 10	- 20
$x_{\text{eq}}(B) / x_{\text{eq}}(A)$	0,50/0,50	0,60/0,40	0,88/0,12	0,98/0,02	0,9997/0,0003

5 Déplacement des équilibres chimiques : principe de Le Chatelier

Lorsqu'on modifie les variables intensives qui règlent l'état d'équilibre d'un système chimique, celui-ci doit évoluer pour retrouver un nouvel état d'équilibre dont la composition diffère de celle de l'équilibre initial : on dit que l'équilibre est déplacé vers la droite lorsque ξ_{eq} a augmenté (ou vers la gauche lorsque ξ_{eq} a diminué).

Le sens des déplacements d'équilibre consécutifs à une modification de l'une des variables dont il dépend peut être prévu par l'application de la loi de Le Chatelier (chimiste français, 1850-1936), appelée aussi **principe de Le Chatelier**.

Une modification de l'une des variables intensives définissant l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification (1888).

Cette loi est également connue sous le nom de principe de modération, ou de contrariété. Elle exprime en effet l'idée que les systèmes réagissent aux interventions dans le sens qui modère, ou contraire, l'action exercée. Son application aux équilibres liquide-gaz [14.2.1] et solide-liquide [12.1.3] a déjà été évoquée. On la retrouve également dans des domaines très différents, comme l'induction électromagnétique (loi de Lenz).

5.1 Variation de la concentration d'un constituant

Le principe de Le Chatelier indique que si on augmente la concentration de l'un des constituants, le système se déplace dans le sens de la consommation de ce constituant. Si par contre on réduit la concentration de l'un des constituants, le système se déplace dans le sens d'une production supplémentaire de ce constituant.

Exemple Après avoir mis en présence 1 mole d'un alcool et 1 mole d'un acide carboxylique et laissé s'établir l'équilibre décrit ci-dessus [17.1], on peut introduire dans le mélange une quantité supplémentaire de l'un des constituants, l'acide par exemple. On observe alors une nouvelle progression de la réaction dans le sens 1, et l'établissement d'un nouvel équilibre (fig. 17.4).

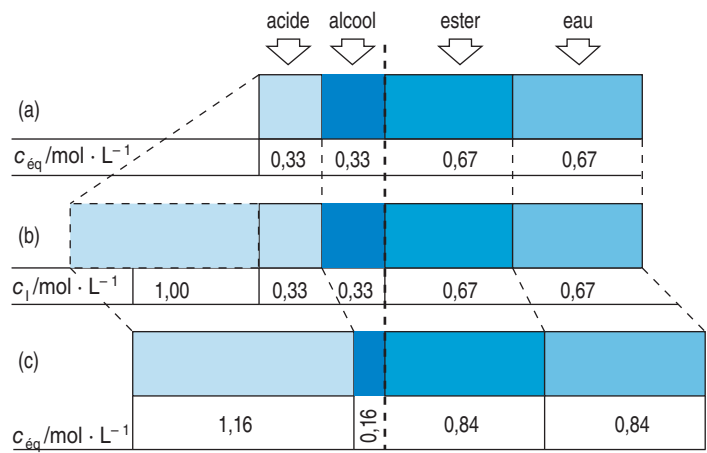


Figure 17.4 – Déplacement d’un équilibre par addition d’un réactif.

- (a) Premier état d’équilibre, obtenu à partir de 1 mole d’acide + 1 mole d’alcool par litre de solution.
- (b) État provisoire obtenu immédiatement après l’addition de 1 mole d’acide dans un litre de solution en équilibre.
- (c) Nouvel état d’équilibre. L’analyse montre qu’il s’est formé une concentration supplémentaire d’ester et d’eau, et que de l’alcool et de l’acide ont été consommés. L’équilibre s’est déplacé dans le sens 1.

Il est à noter qu’on obtient le même état final en employant d’emblée 2 moles d’acide et 1 mole d’alcool, au lieu de rajouter une deuxième mole d’acide après établissement du premier équilibre.

QUESTION 17.B

Que se passerait-il si, à partir du premier état d’équilibre, on ajoutait 1 mole d’alcool par litre de solution ? Et si on retirait une partie de l’eau formée ?

Le déplacement de l’équilibre peut être aussi vérifié quantitativement par application de la loi d’action des masses.

► **Exemple 1**

Comment peut-on prévoir par le calcul la composition du nouvel équilibre obtenu en ajoutant 1 mole d’acide par litre de solution en équilibre réalisé à partir de 1 mole d’acide et de 1 mole d’alcool (par litre de solution) ?

On peut résumer les données disponibles, et la question posée, dans le tableau suivant (c représente la concentration molaire n/V) :

	(acide)	+	(alcool)	$\rightleftharpoons$	(ester)	+	(eau)
1) $c_{\text{initiale}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1		1		0		0
$c_{\text{éq}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,33		0,33		0,67		0,67
2) $c_{\text{initiale}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	(0,33 + 1)		0,33		0,67		0,67
$c_{\text{éq}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	(1,33 - $x_{\text{éq}}$)		(0,33 - $x_{\text{éq}}$)		(0,67 + $x_{\text{éq}}$)		(0,67 + $x_{\text{éq}}$)

Les données de la première expérience permettent de calculer la valeur de K :

$$K_c = \frac{c_{\text{éq(ester)}} \cdot c_{\text{éq(eau)}}}{c_{\text{éq(alc.)}} \cdot c_{\text{éq(acide)}}} = \frac{0,67 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,67 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 4$$

On peut maintenant écrire pour le deuxième état d'équilibre ($x_{\text{éq}} = \xi/V$ est l'avancement volumique à l'équilibre) :

$$\frac{(0,67 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + x_{\text{éq}})^2}{(1,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - x_{\text{éq}})(0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - x_{\text{éq}})} = 4$$

et la résolution de cette équation du second degré en $x_{\text{éq}}$ donne (seule racine acceptable) $x_{\text{éq}} = 0,17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il se forme donc $(0,67 + 0,17) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,84 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ester et d'eau. Il reste $(1,33 - 0,17) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide et $(0,33 - 0,17) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'alcool.

On aurait pu aussi, pour le deuxième équilibre, prendre des concentrations initiales de $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide et de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en alcool (sans ester, ni eau). On aurait écrit $x_{\text{éq}}^2 / (2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - x_{\text{éq}})(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - x_{\text{éq}}) = 4$: le résultat serait le même.

On voit ainsi que l'utilisation d'un excès d'acide par rapport à l'alcool, excès éventuellement récupérable après séparation des produits, permet d'augmenter le taux de transformation de l'alcool en ester.

QUESTION 17.C

On veut préparer l'ester d'un alcool précieux, dont on ne possède qu'une petite quantité, et d'un acide qui est au contraire très courant. On a donc intérêt à utiliser un excès d'acide par rapport à l'alcool. Pour obtenir une transformation de 99 % d'alcool en ester, quelle concentration d'acide faut-il faire réagir avec $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'alcool ($K = 4$) ?

► Exemple 2

Le carbone, son monoxyde CO et son dioxyde CO_2 participent à un équilibre $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$. À 1 090 K, la constante d'équilibre est égale à 10. Cette réaction a lieu notamment dans les hauts-fourneaux, où CO est le réducteur de l'oxyde de fer. On peut donc avoir besoin de savoir quelle sera la teneur en CO du mélange gazeux CO/CO_2 , à 1 090 K et sous une pression totale de 1,5 bar, par

exemple. On peut aussi désirer savoir quelle devrait être la pression pour que les gaz contiennent une teneur donnée, par exemple 50 % en volume, de CO. Il est utile de dresser le tableau suivant :

	CO ₂ (g)	+	C(s)	=	2CO(g)	$\sum_B n(B,g)$
Quantités initiales	n_o		n'_o		0	n_o
Quantités restant à l'équilibre	$n_o - \xi_{\text{éq}}$		$n'_o - \xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$	$n_o + \xi_{\text{éq}}$

Notons que pour le carbone solide, $a(C) = 1$, et que pour les gaz, $p(B) = \frac{n(B)p_t}{\sum_B n(B,g)}$.
La loi d'action de masse s'écrit pour $\frac{p_t}{p^0} = 1,5$:

$$K = \left(\frac{p_{\text{éq}}(\text{CO})}{p^0} \right)^2 \bigg/ \frac{p_{\text{éq}}(\text{CO}_2)}{p^0} \times 1$$
$$\left(\frac{2\xi_{\text{éq}}}{n_o + \xi_{\text{éq}}} \times 1,5 \right)^2 \bigg/ \frac{\frac{n_o - \xi_{\text{éq}}}{n_o + \xi_{\text{éq}}} \times 1,5}{1 - \left(\frac{\xi_{\text{éq}}}{n_o} \right)^2} = 10$$

d'où $\frac{\xi_{\text{éq}}}{n_o} = 0,79$. Le mélange gazeux contient donc, à 1 090 K et sous 1,5 bar, $2\xi_{\text{éq}} = 1,58$ mol de CO et $n_o - \xi_{\text{éq}} = 0,21$ mol de CO₂ (soit 88 % de CO, en quantité ou en volume).

La pression totale p_t sous laquelle la teneur en CO serait 50 % se calcule simplement :

$$K = \frac{\left(p_{\text{éq}}(\text{CO}) / p^0 \right)^2}{p_{\text{éq}}(\text{CO}_2) / p^0} = \frac{\left[0,5(p_t / p^0) \right]^2}{0,5(p_t / p^0)} = 0,5(p_t / p^0) = 10$$

d'où $p_t = 10 p^0 : 0,5 = 20$ bars.

On voit dans ces exemples que la variable importante n'est pas la quantité totale de matière (variable extensive), mais l'activité (variable intensive) c'est-à-dire, selon les cas, la fraction molaire, la concentration, la pression partielle [13.2.4b].

Ceci explique certaines exceptions au principe de Le Chatelier. Par exemple, l'équilibre $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ n'est pas déplacé par une modification des quantités de CaCO₃ ou de CaO présentes dans le système. Cela s'explique par le fait que l'activité d'un solide pur est toujours égale à 1, quelle que soit sa quantité dans le système [13.2.4b].

5.2 Variation de la pression

L'augmentation de la pression entraîne une transformation qui, si elle se produisait seule, provoquerait une diminution de la pression. C'est bien ce qu'on observe pour la réaction $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$: une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens (–) qui est celui d'une diminution de la quantité totale de gaz présente à l'équilibre.

Mais le facteur pression n'intervient que si la transformation s'accompagne d'une variation de la quantité de gaz. Ainsi l'équilibre $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ n'est pas déplacé par une variation de pression, car la réaction ne modifie pas la quantité de gaz. Le volume occupé par celui-ci est, en ce cas, indépendant des déplacements éventuels de l'équilibre. Pour la même raison, les équilibres entre solides et/ou liquides, qui s'accompagnent en général de variations de volumes faibles, sont peu sensibles à des variations de pression.

L'influence de la pression peut être confirmée quantitativement sur la dissociation de N_2O_4 en phase gazeuse : $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ qui peut être réalisée sous diverses pressions totales. Le tableau ci-dessous donne la composition du mélange obtenu à deux pressions différentes, à la température de 318 K et à partir de 1 mole de N_2O_4 par litre de mélange.

p/bar	$c_{\text{eq}}(\text{N}_2\text{O}_4)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{eq}}(\text{NO}_2)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
1	0,48	1,04
10	0,79	0,42

On observe une évolution dans le sens (– 1) si on élève la pression, et dans le sens (1) si on la diminue. En ce cas également, le résultat est identique si on réalise d'abord l'équilibre sous une première pression, qu'on modifie ensuite, ou si on opère directement sous la pression finale.

► Influence des variations de volume imposées

Le volume est aussi une variable contribuant à définir l'état d'un système, et pourtant les variations qui peuvent lui être imposées ne provoquent pas nécessairement un déplacement d'équilibre. Pourquoi ne peut-on pas dire par exemple, appliquant le principe de contrariété, que si on augmente le volume, le système réagit dans le sens qui le fait diminuer ?

Il a été précisé au § 17.5 que seules les modifications de l'une des variables intensives [10.2.3] peuvent provoquer un déplacement de l'état d'équilibre ; or le volume est une variable extensive.

Une variation imposée au volume occupé par le système n'entraîne donc pas nécessairement par elle-même un déplacement d'équilibre. Si elle a pour conséquence une variation de la pression, et si dans le cas particulier la pression est un facteur de l'équilibre [17.5.2], une variation du volume peut alors entraîner, indirectement, un déplacement de l'équilibre. Le problème de la prévision du sens de déplacement et du nouvel état d'équilibre se traite en ce cas en référence uniquement à la variation de la pression. Mais le volume peut varier, à température constante, sans que la pression en soit modifiée, si la quantité de matière varie également ; l'équilibre n'est alors pas modifié.

• **Exemple** L'équilibre $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ayant été établi dans une enceinte de volume variable (cylindre fermé par un piston mobile sur lequel s'exerce une pression donnée), on peut envisager de faire varier, par exemple diminuer, le volume de deux façons, à température constante :

- a) en comprimant la phase gazeuse (CO_2) par un déplacement imposé au piston. La pression augmente alors, et l'équilibre se déplace dans le sens (– 1) de telle sorte qu'elle diminue par consommation d'une partie de CO_2 . Le principe de Le Chatelier s'est appliqué ;
- b) en retirant une partie de CO_2 , et en laissant le piston libre de se déplacer (ou encore, en isolant une partie de CO_2 à l'aide d'une cloison ajoutée). La pression de CO_2 restant au contact des autres

constituants ne varie pas et aucun déplacement d'équilibre n'en résulte, malgré la variation de volume de la phase gazeuse.

Nous allons voir que la situation créée par l'introduction d'un gaz inerte dans un système en équilibre, à volume constant ou non, s'analyse en définitive par référence à une variation éventuelle de la pression partielle des constituants gazeux du système, consécutive à une variation de volume.

5.3 Introduction d'un gaz inerte

La question est de savoir si l'introduction, dans un système en équilibre, d'un gaz étranger à la réaction modifie l'état d'équilibre. Elle concerne uniquement les systèmes comportant une phase gazeuse. Il n'y a pas de réponse générale, car le résultat n'est pas le même selon que cette addition se fait à volume constant, auquel cas la pression totale augmente, ou à pression constante, auquel cas le volume augmente (on peut, pour la commodité du raisonnement, supposer que le système est contenu dans un cylindre équipé d'un piston mobile pouvant être bloqué ou non).

QUESTION 17.D

On considère 2 moles d'un gaz A et 3 moles d'un gaz B, occupant un volume V , à une température T , sous une pression totale $p_T = 2$ bars. Quelle est la pression partielle sous laquelle se trouve chaque gaz ?

- Si on introduit dans ce volume V , qui reste constant, 5 moles d'un gaz C, que devient p_T ? Que deviennent les pressions partielles de A et de B ?
- Si on introduit 5 moles de gaz C dans le mélange initial en laissant augmenter le volume, de telle sorte que la pression totale p_T reste constante (2 bars), que deviennent les pressions partielles de A et de B ?

L'exemple qui vient d'être pris [17.D] conduit à la double conclusion suivante :

- L'introduction d'un gaz inerte à volume constant ne modifie en rien l'état d'équilibre. En effet, seules les pressions partielles comptent dans les états d'équilibre et dans la loi d'action de masse, et elles ne varient pas.
- L'introduction d'un gaz inerte à pression constante peut modifier l'état d'équilibre, puisqu'elle fait diminuer les pressions partielles : s'il y a variation de la quantité de gaz, du fait de la réaction, l'équilibre se déplace dans le sens où cette quantité augmente [17.5.2].

C'est en fait l'augmentation de volume et la diminution consécutive des pressions partielles qui provoquent ce déplacement ; la même augmentation de volume, sans introduction de gaz inerte, produirait le même résultat. Le gaz inerte n'a, par lui-même, aucune action puisque les collisions entre ses molécules et celles des constituants du système sont, par définition, inefficaces.

Exemple Supposons que de l'argon soit introduit dans le système gazeux en équilibre $\text{N}_2\text{O}_4 \xrightleftharpoons[-1]{1} 2\text{NO}_2$, de telle sorte que le volume soit doublé. Les deux pressions partielles sont alors divisées par deux, et le quotient de réaction $Q = p_{\text{eq}}^2(\text{NO}_2) / p_{\text{eq}}(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot p^0$ également. L'équilibre doit donc évoluer dans le sens (1), jusqu'à ce que, de nouveau, $Q = K$.

Mais dans le cas de l'équilibre $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, il n'y a pas de variation de la quantité de gaz et par conséquent, le numérateur et le dénominateur du quotient de réaction

... $Q = \left[(p_{\text{HI}})^2 / (p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_1}) \right]$ sont de même degré algébrique. Une réduction identique de toutes les pressions partielles (par exemple toutes réduites de moitié) ne modifie pas la valeur de Q et ne provoque pas d'évolution du système. L'introduction d'un gaz inerte dans ce système n'a donc aucun effet, ni à volume constant, ni à pression constante.

Si une réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz, il existe donc deux possibilités pour augmenter la quantité de produits formés, à partir d'une quantité donnée de réactifs. On peut diminuer la pression sous laquelle se trouve le système, ce qui nécessite une installation de pompage et une dépense d'énergie si on veut atteindre des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Mais on peut également, plus économiquement, diluer la phase gazeuse avec un gaz inerte en laissant augmenter le volume (à pression totale constante).

QUESTION 17.E

On peut aussi introduire, dans un système gazeux en équilibre, une certaine quantité de l'un des constituants ; on observe alors parfois des effets surprenants. Par exemple, si on réalise l'équilibre $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ et si on ajoute ensuite du diazote, à température et à pression constantes, on peut parfois observer un déplacement de l'équilibre dans le sens $(-)$, ce qui est apparemment contraire au principe de Le Chatelier.

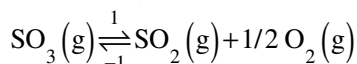
- Comment cela peut-il s'expliquer ? (Une indication : cela signifie que l'introduction de diazote dans ces conditions fait augmenter le quotient de réaction, comment cela se peut-il ?)
- Le même effet pourrait-il s'observer si l'introduction de diazote avait lieu à température et volume constants ?

5.4 Variation de la température : loi de Van't Hoff

Une élévation de température provoque une évolution qui tendrait, si elle se produisait seule, à refroidir le système. Ce serait une évolution dans le sens endothermique (consommation de chaleur, et refroidissement si de la chaleur n'est pas fournie par l'extérieur). Inversement, un abaissement de température provoque un déplacement dans le sens exothermique. C'est bien de cette façon que réagit le système $\text{SO}_3 \rightleftharpoons_{-1} \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$.

Si une réaction se fait avec un échange de chaleur négligeable (c'est le cas de l'estérification qu'on dit athermique), la température a très peu d'influence sur la position de l'équilibre.

Cette évolution peut être vérifiée quantitativement avec les résultats portés dans le tableau ci-dessous pour la décomposition du trioxyde de soufre (sous 1 bar) :



qui est une réaction endothermique ($\Delta_r H_m^\circ = +96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

T/K	$C_{\text{eq}}(\text{SO}_3) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{eq}}(\text{SO}_2) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{eq}}(\text{O}_2) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
800	0,89	0,11	0,055
1 000	0,48	0,52	0,26

On constate un déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (endothermique) si la température s'élève, et dans le sens – 1 (exothermique) si elle s'abaisse.

Il est possible de voir l'effet de la température de façon plus quantitative avec la **loi de Van't Hoff**.

► Loi de Van't Hoff

La constante d'équilibre K est une fonction de la température.

La variation de K avec la température est donnée par la relation :

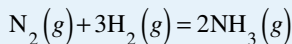
$$\frac{\partial}{\partial T}(\ln K)_p = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$$

dont l'intégration conduit à l'équation :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

où K_1 et K_2 sont les constantes d'équilibre relatives aux températures thermodynamiques T_1 et T_2 .

Dans l'utilisation de cette relation, K et $\Delta_r H_m^\circ$ se réfèrent à la réaction écrite avec la même équation stœchiométrique. C'est ainsi que si la constante d'équilibre relative à la formation de l'ammoniac correspond à l'équation stœchiométrique écrite sous la forme :



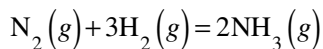
la valeur de $\Delta_r H_m^\circ$ doit correspondre à la formation de deux moles d'ammoniac, soit ($\Delta_r H_m^\circ = 2 \times -46 = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La loi de Van't Hoff indique que K (ou $\ln K$) varie comme T lorsque $\Delta_r H_m^\circ > 0$: ce résultat correspond bien au principe de Le Chatelier.

5.5 Applications

a) Synthèse de l'ammoniac

La réaction de synthèse de l'ammoniac

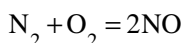


est exothermique ($\Delta_r H_m^\circ = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Son rendement, c'est-à-dire la proportion de réactifs transformée en ammoniac, à l'équilibre, est d'autant plus grand que la température est plus basse. Mais plus la température est basse, plus la vitesse de réaction est faible [22]. Pour compenser cet inconvénient, on utilise un catalyseur [23.10] qui accélère la vitesse à laquelle est atteint l'équilibre, sans modifier la position de ce dernier.

Par ailleurs, on peut augmenter le rendement de la réaction en augmentant la pression qui déplacera la réaction vers la formation de l'ammoniac puisque, dans ce sens, la quantité de gaz diminue avec la réaction. La synthèse de l'ammoniac s'effectue sous de très hautes pressions (1 000 atm).

b) Synthèse du monoxyde d'azote

La réaction de synthèse du monoxyde d'azote :



est endothermique ($\Delta_r H_m^\circ = +90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Une élévation de température favorise donc le rendement en monoxyde d'azote. Par contre, la pression n'a pas d'effet puisque la quantité de gaz ne varie pas avec la réaction. On opère donc, à la pression atmosphérique, à très haute température (environ 2 000 °C).

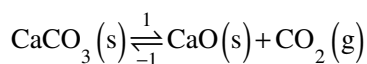
Dans ces conditions, la réaction s'effectue rapidement. Mais une fois l'équilibre atteint à haute température, le retour à la température ordinaire déplace l'équilibre dans le sens de la décomposition du monoxyde d'azote en diazote et dioxygène. Pour conserver le monoxyde d'azote formé, la solution consiste à refroidir très rapidement le mélange réactionnel – on parle alors de trempe – afin de diminuer, jusqu'à l'annuler, la vitesse de décomposition du monoxyde d'azote.

6 Règle des phases

L'étude des changements d'état d'une substance pure [14.3.2] a été l'occasion de prendre conscience qu'on ne peut pas toujours faire varier librement les facteurs dont dépend un équilibre sans le détruire. Lorsqu'un liquide est en équilibre avec sa vapeur, à une température donnée (choisie), la pression de cette vapeur a une valeur imposée. Si on la modifie, l'une des deux phases disparaît.

Nous avons déjà vu que la variance d'un système en équilibre était le nombre de variables intensives dont on peut fixer arbitrairement la valeur sans faire apparaître ou disparaître un constituant. On dit aussi que c'est le nombre de variables indépendantes. Dans l'exemple de l'équilibre liquide/vapeur, elle vaut 1 : on peut fixer arbitrairement soit la température, soit la pression, mais pas les deux à la fois.

Les équilibres chimiques ont aussi une variance. L'équilibre :



par exemple, a pour constante d'équilibre $K = p_{\text{eq}}(\text{CO}_2)/p^\circ$ (puisque l'activité relative des solides purs vaut 1). Comme K est une fonction de la température, cette relation exprime en définitive une dépendance entre la température et la pression : à une température donnée, l'équilibre ne peut exister que sous une seule valeur de la pression. Sous une pression différente la réaction devient totale, soit dans le sens (1) ($p(\text{CO}_2)$ choisie et maintenue inférieure à K), soit dans le sens (-1) ($p(\text{CO}_2)$ choisie et maintenue supérieure à K) ; dans les deux cas un constituant au moins disparaît. Cet équilibre a donc une variance égale à 1.

La connaissance de la variance d'un système a l'intérêt de renseigner sur les possibilités qu'on a de déplacer un équilibre dans un sens utile en faisant varier les paramètres dont il dépend, mais sans le détruire. Dans la plupart des cas la variance ne peut pas être déterminée directement, par un raisonnement simple comme dans les exemples précédents, et on a recours à la règle des phases.

► Règle des phases

Cette règle, permettant le calcul de la variance, d'application parfois délicate, ne peut ici qu'être présentée sans démonstration, et appliquée à quelques exemples simples. Elle s'exprime par la relation :

$$v = c + n - \varphi$$

v est la variance ; c est le nombre de **constituants indépendants**, égal à la différence entre le nombre de constituants (espèces chimiques) et le nombre d'équations chimiques qui les lient ; n est le nombre de facteurs (variables intensives) dont dépend l'équilibre ; dans la très grande majorité des cas, ce sont la température et la pression, et $n = 2$; φ est le nombre de phases [14.1].

Il arrive que la variance ainsi calculée soit supérieure au nombre n de facteurs de l'équilibre. Cela signifie qu'on peut en outre fixer librement une ou plusieurs des autres variables que sont les fractions molaires des constituants.

Exemples

1. $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 $c = 2$ (3 constituants – 1 relation) ;
 $n = 2$ (température et pression) ;
 $\varphi = 3$ (2 phases solides et 1 phase gazeuse) ;
 $v = 2 + 2 - 3 = 1$. On ne peut choisir que la valeur de l'un des deux facteurs celle de l'autre en résulte. On retrouve la conclusion précédente.
2. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$
 $c = 2$ (3 constituants – 1 relation) ;
 $n = 1$ (température). En effet, la pression qui définit l'état du système n'est pas ici un facteur de l'équilibre, puisque la quantité de gaz ne change pas ;
 $\varphi = 1$ (système homogène gazeux) ;
 $v = 2 + 1 - 1 = 2$. On peut donc fixer librement la température et la fraction molaire d'un des constituants (en plus de la pression, qui n'a pas été comptée dans la valeur de n).
3. L'équilibre $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ est toujours associé à l'équilibre $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$. La variance du système global constitué par C, O₂, CO et CO₂ se calcule ainsi :
 $c = 2$ (4 constituants – 2 relations) ;
 $n = 2$ (température et pression) ;
 $\varphi = 2$ (1 phase solide et 1 phase gazeuse) ;
 $v = 2 + 2 - 2 = 2$.

Mots clés

- Constante d'équilibre
- Déplacement d'équilibre
- Équilibre chimique
- Loi de Guldberg et Waage (ou d'action des masses)
- Principe de Van't Hoff
- Principe de Le Chatelier
- Quotient de réaction
- Règle des phases

Savoirs et savoir-faire

- 1 Expliquer l'établissement d'un état d'équilibre pour les réactions qui peuvent se produire dans les deux sens.
- 2 Appliquer le principe de Le Chatelier pour déterminer si, à la suite de la modification d'une variable, le système doit évoluer, et dans quel sens.
- 3 Calculer les quantités de chaque constituant à l'équilibre, connaissant l'équation stœchiométrique de la réaction, les quantités initiales et celle de l'un des constituants à l'équilibre.
- 4 Reconnaître si un système est en équilibre ou non, et sinon prévoir son évolution.
- 5 Calculer la composition à l'équilibre à partir des conditions initiales, et inversement.
- 6 Calculer la nouvelle composition à l'équilibre après modification des conditions d'un état d'équilibre.
- 7 Appliquer la loi de Van't Hoff.



Testez-vous

Réponses p. 404

17.1 On réalise dans un réacteur fermé la réaction $4 \text{HCl} + \text{O}_2 = 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ avec 2 moles de HCl et 2 moles de O_2 . Il s'est alors formé 0,2 mole de Cl_2 . Quelle quantité de HCl reste-t-il dans le réacteur :

- ☐ a. 1,6 mol
☐ b. 1,8 mol
☐ c. 1,9 mol

17.2 On introduit 1,588 g de tétraoxyde de diazote gazeux (dont la valeur de la masse molaire est $92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans un réacteur préalablement vide, thermorégulé à 25°C , de 500 cm^3 de volume. À l'équilibre, la pression dans le réacteur est de 1,0133 bar. Dans ces conditions, le taux de dissociation du tétraoxyde de diazote est-il :

- ☐ a. 9 %
☐ b. 18 %
☐ c. 42 %

17.3 À partir des données suivantes, à 25°C :

	Au(s)	F ₂ (g)	AuF(s)
$H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	213,7
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	47,40	202,71	87,02

peut-on dire que l'enthalpie libre molaire de référence de formation du fluorure d'or solide, AuF, à 25°C , est :

- ☐ a. $195,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
☐ b. $232,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
☐ c. $1\,585,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

17.4 À partir des données suivantes, à 25°C :

	HI(g)	H ₂ (g)	I ₂ (s)
$H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	25,916	0	0
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	206,33	130,68	116,73

peut-on dire que la constante thermodynamique de l'équilibre de dissociation d'une mole d'iodure d'hydrogène qui

s'établit selon $\text{HI (g)} = \frac{1}{2}\text{I}_2 \text{ (s)} + \frac{1}{2}\text{H}_2 \text{ (g)}$
a pour valeur :

- ☐ a. 0,525
- ☐ b. 0,591
- ☐ c. 1,680
- ☐ d. 1,931

17.5 À partir des données suivantes, à 25 °C :

	$\text{COCl}_2 \text{ (g)}$	CO (g)	$\text{Cl}_2 \text{ (g)}$
$H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-219,1	-110,5	0
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	283,5	197,7	223,1

peut-on dire que la constante thermodynamique d'équilibre relative à la décomposition du phosgène (COCl_2), à 25 °C, est égale à :

- ☐ a. $2 \cdot 10^{-24}$
- ☐ b. $1,4 \cdot 10^{-12}$
- ☐ c. 0,998

17.6 Quelle pression partielle de monoxyde d'azote peut-on obtenir, à 727 °C, à partir du diazote et du dioxygène de l'air, sous la pression atmosphérique (sachant que $p(\text{N}_2) = 0,8 \text{ bar}$ et $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ et que l'enthalpie libre molaire de formation du monoxyde d'azote, à 767 °C, est $77,772 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

- ☐ a. 2 µbar
- ☐ b. 35 µbar
- ☐ c. 69 µbar
- ☐ d. 4,62 kbar

17.7 La constante thermodynamique d'équilibre relative à la décomposition de l'ammoniac vaut 1,6 à 200 °C. L'enthalpie molaire de référence pour la synthèse de l'ammoniac est $-92,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Lorsque la température d'équilibre augmente de 10 °C, cette constante devient-elle égale à :

- ☐ a. 0,39
- ☐ b. 2,62
- ☐ c. 22,40

17.8 La synthèse de l'ammoniac gazeux peut- être réalisée à partir d'un mélange de diazote et de dihydrogène gazeux. L'enthalpie molaire de référence de cette réaction est $-92,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour augmenter le rendement en ammoniac formé, faut-il :

- ☐ a. augmenter la température du mélange
- ☐ b. diminuer la température du mélange
- ☐ c. augmenter la pression totale du mélange
- ☐ d. diminuer la pression totale du mélange.

17.9 À partir des données suivantes, à 134 °C :

	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	CO (g)	$\text{O}_2 \text{ (g)}$
$H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393,5	-110,0	0
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	213,6	197,6	205,0

peut-on dire que, pour s'opposer à la formation du monoxyde de carbone, il faut :

- ☐ a. augmenter la température du mélange
- ☐ b. diminuer la température du mélange
- ☐ c. augmenter la pression totale du mélange
- ☐ d. diminuer la pression totale du mélange.

17.10 À partir des données précédentes relatives à la décomposition du phosgène COCl_2 , peut-on dire que la température à laquelle on peut décomposer 1 % du phosgène, sous 1 bar, est égale à :

- ☐ a. 235 °C
- ☐ b. 508 °C
- ☐ c. 1 890 °C

Entraînez-vous



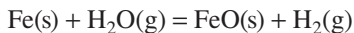
Réponses p. 619

- 17.a** Berthollet (1748-1822) avait formulé une règle selon laquelle une réaction en milieu liquide a tendance à se réaliser totalement si elle donne lieu à la formation d'un composé insoluble (qui précipite) ou gazeux (qui se dégage). Cette règle peut être considérée comme une anticipation du principe de Le Chatelier. Pourquoi ?
- 17.b** Les équilibres suivants sont-ils déplacés, et dans quel sens, si on augmente ou diminue la pression totale (en modifiant le volume offert au système), la température ou la quantité de l'un des constituants (à volume constant pour les systèmes comportant une phase gazeuse) ?
- a) $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ $\Delta_r H_m^\circ = 131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - b) $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ $\Delta_r H_m^\circ = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - c) $4\text{HCl(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$ $\Delta_r H_m^\circ = 32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - d) $\text{CS}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{C(s)} + \text{S}_2\text{(g)}$ $\Delta_r H_m^\circ = -117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - e) $\text{H}_2\text{O(l)} + \text{HCl(g)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ $\Delta_r H_m^\circ = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - f) $\text{HCOOH(l)} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCOOCH}_2\text{CH}_3\text{(l)} + \text{H}_2\text{O(l)}$ $\Delta_r H_m^\circ \approx 0$
- 17.c** On réalise dans un réacteur fermé la réaction $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ avec 2 moles de HCl et 2 moles de O_2 . Quelles sont les quantités de chaque constituant présentes à l'équilibre, s'il s'est alors formé 0,2 mole de Cl_2 ?
- 17.d** On réalise la réaction $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ avec 0,3 mole de PCl_5 ; la pression initiale est 1 atm. Une fois l'équilibre établi, on mesure une pression égale à 1,25 atm (le volume et la température étant restés constants). Calculez le taux de dissociation et les pressions partielles de chaque constituant. Établissez une relation littérale entre le taux de dissociation et la pression totale.
- 17.e** Un camarade vous dit : « Je ne comprends pas. Le principe de Le Chatelier dit que si la pression augmente, la quantité de gaz diminue, mais selon la loi du gaz parfait, $PV = nRT$ ça devrait être le contraire. »
Que pouvez-vous lui dire pour l'aider à surmonter cette apparente contradiction ?
- 17.f** La constante d'équilibre de la dissociation du carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ vaut 0,36 à 1 100 K.
- a) On introduit progressivement du carbonate de calcium dans une enceinte vide ($p = 0$) de 20 litres, maintenue à 1 100 K. Représentez graphiquement la variation de la pression dans cette enceinte, en fonction de la masse de CaCO_3 introduite.
 - b) À la même température, et dans la même enceinte également vide, on introduit 5,6 g de chaux CaO , puis on y fait entrer lentement du CO_2 . Représentez à nouveau graphiquement la variation de la pression, en fonction de la masse de CO_2 introduite.

17.g La constante d'équilibre de la réaction $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ est égale à 2,4 à 100 °C. À la température ordinaire on met 13,5 mg de SO_2Cl_2 , alors liquide, dans un récipient de 1 L où a été fait le vide. La température est ensuite portée à 100 °C ; SO_2Cl_2 se vaporise et l'équilibre avec SO_2 et Cl_2 se réalise.

Quelles sont, à l'équilibre, les valeurs de la pression totale et des pressions partielles de chacun des constituants ?

17.h Le fer et la vapeur d'eau réagissent à haute température selon la réaction



dont la constante d'équilibre vaut $1 \cdot 10^4$ à 1 000 °C.

a) Quelles sont les fractions molaires de H_2 et de H_2O dans la phase gazeuse ? Est-il raisonnable de considérer cette réaction comme une préparation du dihydrogène ?

b) Que se passe-t-il si on fait passer sur un mélange Fe/FeO contenu dans un four à 1 000 °C un courant gazeux formé d'un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, dans lequel la fraction molaire de la vapeur d'eau est $1 \cdot 10^{-3}$?

17.i En solution aqueuse (dans l'eau), un acide faible HA subit une dissociation partielle $(\text{HA}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}))$. Établissez la relation qui exprime la constante d'équilibre en fonction de la concentration initiale c_0 de l'acide (avant dissociation) et du taux de dissociation α [17.1].

Que se passe-t-il si on dilue la solution avec de l'eau pure ? Raisonniez d'abord qualitativement, en appliquant le principe de Le Chatelier (par analogie avec les systèmes homogènes gazeux), puis vérifiez votre conclusion mathématiquement.

17.j L'oxyde cuprique CuO se décompose plus ou moins totalement, à haute température, en oxyde cupreux Cu_2O et dioxygène : $2\text{CuO}(\text{s}) = \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$. On place de l'oxyde cuprique dans une ampoule qu'on ferme après y avoir fait le vide. On chauffe ensuite cette ampoule et on trouve qu'il y règne une pression de 10,13 Pa à 1 000 K, puis de 2 603 Pa à 1 200 K.

a) Calculez l'enthalpie molaire de réaction de référence $\Delta_r H_m^\circ$, en supposant qu'elle est la même à ces deux températures.

b) Calculez la température pour laquelle le système serait en équilibre à l'air libre (il est rappelé que la pression partielle du dioxygène dans l'air est 0,2 atm).

Réponses aux QCM

Énoncés p. 401

17.1 a- $n_{\text{HCl}} = 2 \text{ mol} - 4 \times (0,2 \text{ mol} / 2) = 1,6 \text{ mol}$

Se référer à la section 17.1 Équilibre chimique.

17.2 a- $n^\circ + 2 \xi_{\text{eq}} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = 0,02045 \text{ mol}$

$n^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 1,588 \text{ g} / 92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0173 \text{ mol}$

$\alpha = (0,02045 - 0,0173) \text{ mol} / (2 \times 0,0173 \text{ mol}) = 0,09$

Se référer à la section 17.1 Équilibre chimique.

17.3 b- $\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$
 $= 213,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times [0,08702 - 0,04740 - \frac{1}{2}(0,20271)] \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 232,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Se référer à la section 17.3 Enthalpie libre molaire de référence de réaction.

17.4 c- $\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$
 $= -25,916 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times [\frac{1}{2}(0,1167 + 0,1307) - 206,33] / 1000 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= -1,293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K = \exp(1,293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K})) = 1,68$$

Se référer à la section 17.4 Loi des équilibres chimiques.

17.5 b- $\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$
 $\Delta_r G_m^\circ = (-219,1 + 110,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (0,2835 - 0,1977 - 0,2231) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 67,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K = \exp(-67,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K})) = \exp(-27,32)$$

$$= 1,4 \cdot 10^{-12}$$

Se référer à la section 17.4 Loi des équilibres chimiques.

17.6 b- $K = \exp[-77\,772 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1\,000 \text{ K})] = 8,66 \cdot 10^{-5}$
 $p_{\text{NO}} = 8,66 \cdot 10^{-5} \times (0,8 \text{ bar} \times 0,2 \text{ bar})^{1/2} = 35 \text{ mbar}$

Se référer à la section 17.4 Loi des équilibres chimiques.

17.7 b- $K_2/K_1 = \exp[(92\,200 \times 10) / (8,314 \times 473 \times 483)] = \exp(0,48)$
 $K_2 = K_1 \times 1,62 = 2,62$

Se référer à la section 17.5 Déplacement des équilibres.

17.8 b et c- $\Delta_r H_m^\circ < 0$ pour augmenter K, il faut diminuer la température
 $\Sigma_r \nu = 1 - \frac{1}{2} - \frac{3}{2} = -1$; il faut augmenter la pression

Se référer à la section 17.5 Déplacement des équilibres.

17.9 b et c- Pour la formation de CO_2 à partir de CO :

$$\Delta_r H_m^\circ = [-393,5 - (-110) - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -283,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H_m^\circ < 0$: pour augmenter K, il faut diminuer la température

$$\Sigma_r \nu = -\frac{1}{2} - 1 + 1 = -\frac{1}{2} : \text{il faut augmenter la pression}$$

Se référer à la section 17.5 Déplacement des équilibres.

17.10 a-

$$K = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2} p^0} = \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} \frac{p}{p^0} \cong 10^{-4}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = (-110\,500 - (-219\,100)) - T(197,7 + 223,1 - 283,5) \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K \text{ donc } T = \frac{108\,600}{137,3 - 8,314 \ln 10^{-4}} = 508 \text{ K} = 235^\circ \text{C}$$

Réactions acidobasiques en solution aqueuse

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous attarderons sur l'étude des équilibres entre acides et bases en solution aqueuse.

Nous commencerons d'abord par rappeler les définitions fondamentales de la basicité, de l'acidité, d'un couple acidobasique, de la force des acides et des bases avant de décrire les propriétés acidobasiques de l'eau. Nous utiliserons la notion bien connue de pH.

Nous développerons ensuite les méthodes algébriques et graphiques permettant de déterminer les concentrations des espèces d'une solution dans quelques cas simples lorsque s'établissent des équilibres au sein d'une solution acide ou d'une solution basique : dans ce cas, la concentration des ions hydronium notés H_3O^+ peut se déduire immédiatement de la valeur mesurée du pH. Ces résultats permettront de mieux comprendre l'influence déterminante de l'acidité ou de la basicité plus ou moins forte d'un milieu, sur les réactions susceptibles de s'y produire. En effet, certaines espèces ne sont stables qu'entre des limites déterminées de pH. Le caractère acide ou basique du milieu peut conditionner la nature des espèces réactives ou des composés intermédiaires qui se forment (par exemple, les alcools ont une réactivité totalement différente en milieu acide et en milieu basique, et pratiquement nulle en milieu neutre).

Préalables

- Forces de cohésion [7.3].
- Définitions de la concentration [13.2.2].
- Polarité des molécules ; moment dipolaire [7.1.1b].
- Interactions de van der Waals et liaison hydrogène [7.3].
- Modèle de Lewis de la covalence et de la coordinence : doublets liants et non liants [5.2].
- Équation stœchiométrique des réactions en solution ; dosages [15.3.4].
- Calcul des quantités d'espèces chimiques présentes dans un réacteur fermé [15.3].
- Loi d'action de masse appliquée aux solutions [17.4 ; 17.5].
- Calcul algébrique élémentaire, résolution des équations du deuxième degré ; logarithmes décimaux.

1 Acides et bases

1.1 Définitions : acides, bases et couples acidobasiques

Depuis les plus lointaines origines de la chimie, on a cherché à classer les espèces en catégories, en fonction d'analogies dans leur comportement. Les acides et les bases (d'abord appelées alcalis) constituent sans doute les plus anciennes catégories.

La définition du caractère *acide* ou *basique* a d'abord été fondée sur l'existence de propriétés observables, par exemple pour les acides : saveur piquante, attaque de certains métaux avec formation de dihydrogène, action sur certains colorants... Puis, lorsque les connaissances sur la structure de la matière l'ont permis, elle a été reliée à des caractéristiques structurales.

La première définition précise a été formulée par Arrhenius (chimiste suédois, 1859-1927, prix Nobel 1903), en 1887. Elle ne s'applique qu'aux solutions aqueuses. Les **acides** sont les espèces qui en solution **dans l'eau** fournissent des ions hydrogène notés H^+_{aq} (exemple : $\text{HCl} = \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$). Les **bases** sont les corps qui en solution **dans l'eau** donnent des ions hydroxyde HO^-_{aq} (exemple : $\text{NaOH} = \text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{HO}^-_{\text{aq}}$).

La définition des acides et des bases qui sera utilisée par la suite est celle qu'ont proposée en 1923 Brønsted (chimiste danois, 1879-1947) et Lowry (chimiste anglais, 1874-1936).

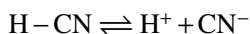
Selon la définition de Brønsted et Lowry, un acide est une espèce, ion ou molécule, susceptible de libérer (céder) un ion H^+ (c'est-à-dire un proton).

Un acide contient donc nécessairement l'élément hydrogène, mais tout composé hydrogéné n'est pas pour autant un acide (H_2 ou CH_4 n'en sont pas ; NaH est basique). Par ailleurs, le caractère acide n'appartient pas seulement aux composés appelés usuellement acides (l'eau ou le méthanol CH_3OH peuvent se comporter comme des acides). On peut représenter d'une manière générale un acide par la formule symbolique HA et son fonctionnement comme acide résulte de la rupture hétérolytique de la liaison H-A , selon :



soit plus simplement : $\text{H} - \text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

Exemple

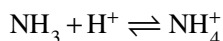


Une base est une espèce, ion ou molécule, susceptible de recevoir (fixer) un ion H^+ (proton).

Une base possède nécessairement un doublet d'électrons non liant, sur lequel l'ion H^+ vient se lier par coordinence [5.2.1b] :



Exemple



Au regard de cette définition, la soude NaOH , ou la potasse KOH , considérées habituellement comme des bases, n'en sont pas. Mais, en solution dans l'eau, elles se dissocient en donnant des ions HO^-_{aq} qui eux sont des bases, puisqu'ils peuvent fixer un proton ($\text{HO}^-_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$).

Les réactions du type (1) ou (2) sont toujours possibles dans le sens opposé. Dans (1), l'espèce A^- et le proton formés peuvent se recombiner pour donner HA ; A^- est donc une base. De même, dans (2), l'espèce BH^+ peut se scinder en B et H^+ ; c'est donc un acide. On voit ainsi qu'à tout acide correspond une base, et qu'à toute base correspond un acide. L'ensemble des deux espèces associées dans le même équilibre constitue un **couple acide-base** (ou **acidobasique**), représenté par le schéma général :



L'acide et la base d'un même couple sont dits conjugués.

⚡ **Exemple** HNO_3 et NO_3^- ou NH_4^+ et NH_3 , sont l'acide et la base conjugués d'un couple.

Un acide peut être une molécule (HCl , CH_3COOH) et sa base conjuguée est un anion (Cl^- , CH_3COO^-). Mais ce peut être aussi un cation (NH_4^+) et sa base conjuguée est une molécule (NH_3), ou encore un anion (HCO_3^-) et sa base conjuguée est un autre anion de charge plus grande (CO_3^{2-}). Réciproquement, une base peut être une molécule, un anion ou, plus rarement, un cation.

On ne peut donc pas représenter un couple acide-base par une formule unique, qui soit générale et qui respecte la conservation des charges électriques. Un couple peut être de la forme BH^+/B , HA/A^- , BH^-/B^{2-} , etc. Dans la suite, tous les cas possibles ne seront pas systématiquement envisagés. Un couple y sera représenté le plus souvent par HA/A^- , parfois par BH^+/B , mais il pourra être nécessaire de transposer les relations qui seront établies, pour leur application à un cas ne correspondant pas à ces schémas.

Un acide qui possède un seul proton libérable est un monoacide. S'il en possède deux ou plusieurs, c'est un diacide ou un polyacide. *Exemple* : H_2SO_4 peut libérer deux H^+ en donnant successivement HSO_4^- et SO_4^{2-} , c'est un diacide. De même une base, selon qu'elle peut fixer un, deux ou plusieurs protons est une monobase, une dibase ou une polybase. *Exemple* : PO_4^{3-} peut fixer trois H^+ , en donnant successivement HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ et H_3PO_4 .

Certaines espèces possèdent à la fois un H libérable sous la forme H^+ et un ou plusieurs doublets non liants. Elles peuvent ainsi participer à deux couples, en étant l'acide de l'un et la base de l'autre. On dit qu'elles sont **amphotères**. *Exemple* : H_2O est l'acide du couple H_2O/HO^- ($H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$) et la base du couple H_3O^+/H_2O ($H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$) ; de même NH_3 , par rapport à NH_2^- et NH_4^+ ou HCO_3^- par rapport à CO_3^{2-} et à H_2CO_3 .

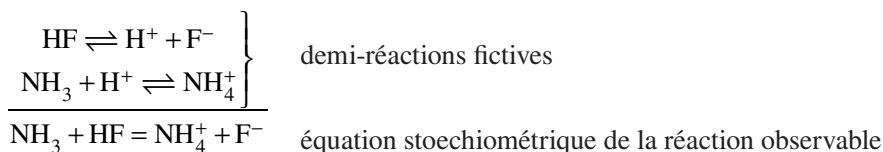
Un composé amphotère se comporte donc, selon le partenaire auquel il est opposé, comme un acide ou comme une base. Cette situation est fréquente. Même un corps classé comme acide peut parfois, dans certaines conditions, fonctionner comme une base. Ainsi l'acide nitrique HNO_3 (ou $HO-NO_2$) peut, en présence d'acide sulfurique concentré, fixer un proton et se transformer en son acide conjugué $H_2NO_3^+$ ($H_2O^+ - NO_2$).

1.2 Réactions acide-base : transfert de proton

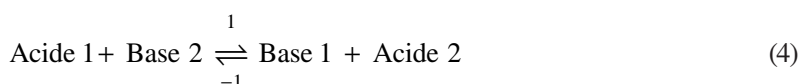
Dans les réactions chimiques, les protons libres n'existent pas. Un acide ne peut perdre un H^+ que si une base est présente pour le recueillir. Réciproquement, une base ne peut fixer un proton qu'en présence d'un acide qui le lui cède.

Les réactions (1) et (2) précédemment mentionnées [18.1.1] ne peuvent donc pas avoir lieu isolément. Une réaction acide-base met en jeu simultanément deux couples qui échangent un proton. Ce transfert se fait entre l'acide de l'un des couples (qui se trouve transformé en sa base conjuguée) et la base de l'autre (qui se trouve transformée en son acide conjugué).

Exemple



Le schéma général d'une réaction acide-base est :



où 1 et 2 désignent les deux couples acidobasiques. Il y a transfert du proton de l'acide 1 à la base 2 (dans le sens 1) ou de l'acide 2 à la base 1 (dans le sens -1). Ce transfert constitue le fondement de la réaction.

1.3 Force des acides et des bases

Un acide peut céder son proton plus ou moins facilement ; on dit qu'il est plus ou moins fort. De même, une base peut avoir une tendance plus ou moins grande à fixer un proton, et on dit également qu'elle est plus ou moins forte.

Si un acide HA est fort, et donne facilement un H^+ , sa base conjuguée A^- est faible, puisqu'elle se sépare facilement de ce proton et n'a donc pas pour lui beaucoup d'affinité. C'est le cas pour HCl, acide très fort, et Cl^- , base très faible (voire indifférente). Inversement, si un acide est faible, on peut considérer que c'est la conséquence d'une forte affinité de sa base conjuguée pour le proton ; cette base est donc forte. Ainsi CH_3OH est un acide très faible, et CH_3O^- une base très forte.

Dans un couple acidobasique, plus l'acide est fort, plus sa base est faible, et vice versa.

a) Prédiction du sens d'évolution des réactions acide-base

Dans la réaction acide-base (4) citée précédemment [18.1.2], si l'un des deux couples possède l'acide le plus fort, l'autre possède nécessairement la base la plus forte. L'acide et la base les plus forts se trouvent donc toujours dans le même membre de l'équation, et les plus faibles dans l'autre.

La réaction évolue donc préférentiellement dans le sens qui consomme l'acide et la base les plus forts et produit les plus faibles. Elle est d'autant plus complète dans ce sens que la différence de force (acide ou basique) entre les deux couples est plus grande.

Exemple Dans le système $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}^-$, l'acide le plus fort est H_2O et la base la plus forte CH_3O^- . La mise en présence de HO^- (provenant de NaOH par exemple) et CH_3OH conduit à une réaction très limitée, alors que la réaction entre l'eau et CH_3O^- (provenant de la dissociation du méthylate de sodium CH_3ONa) est pratiquement totale.

b) Constante d'acidité : équilibre de dissociation d'un acide dans l'eau

L'application de la loi d'action des masses [17.4] aux équilibres acide-base dont l'équation stœchiométrique est l'équation (4) apporte une définition quantitative de la force des acides et des bases.

Soit K , la constante d'équilibre associée à cette réaction (4) :

$$K = \frac{a_{\text{éq Base 1}} \times a_{\text{éq Acide 2}}}{a_{\text{éq Acide 1}} \times a_{\text{éq Base 2}}}$$

Dans le cas des équilibres qui s'établissent en solution, et lorsque les solutions sont suffisamment diluées, il est possible d'assimiler les activités relatives des solutés à leurs concentrations exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ rapportées à $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La constante d'équilibre correspondante, s'écrit alors

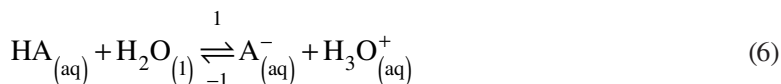
$$K = \frac{[\text{Base 1}] [\text{Acide 2}]}{[\text{Acide 1}] [\text{Base 2}]} \quad (5)$$

La valeur de K mesure la force de l'acide 1 en présence de la base 2 ; elle se détermine à partir des valeurs obtenues expérimentalement pour les concentrations des quatre espèces en équilibre.

Si on choisit un couple particulier comme référence, et si on oppose à sa base divers acides, les valeurs obtenues pour K fournissent un classement de ces acides en fonction de leur force par rapport au couple de référence.

► Rôle du solvant

Lorsqu'on dissout un acide dans un solvant tel que l'eau, susceptible d'avoir un comportement basique, il s'établit l'équilibre :



où le couple HA/A^{-} est opposé au couple $\text{H}_3\text{O}^{+}/\text{H}_2\text{O}$.

Cet équilibre peut être caractérisé par une constante

$$K = \frac{a_{\text{A}^{-}} \times a_{\text{H}_3\text{O}^{+}}}{a_{\text{HA}} \times a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

en fonction des valeurs à l'équilibre des activités relatives de chaque espèce mais son écriture peut être simplifiée. On obtiendra ainsi dans le **cas de la dissociation d'un acide HA dans l'eau**, la constante notée K_a :

$$K_a = \frac{[\text{A}^{-}] [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{HA}]} \quad (7)$$

en prenant pour les solutés une activité relative égale à la valeur de leur concentration exprimée en mol.L^{-1} et une activité relative égale à 1 pour l'eau solvant qui est supposée pratiquement pure dans le cas des solutions diluées [13.2.5b].

Cette constante K_a , appelée **constante d'acidité du couple HA/A^-** peut être déterminée expérimentalement dans le cas des solutions diluées à partir de la mesure des concentrations molaires des solutés A^- et HA à l'équilibre. On trouve les valeurs des constantes d'acidité dans les tables de données (voir Annexe 6). Comme toute constante d'équilibre, elles dépendent de la température ; sauf indication contraire, elles sont définies à 298 K. Mais il faut se souvenir qu'il ne s'agit pas d'une caractéristique absolue de chaque couple ; **dans un autre solvant que l'eau, les constantes d'acidité auraient une autre valeur.**

La mesure de la conductivité d'une solution diluée d'une base ou d'un acide faible permet de déterminer le taux d'avancement de la réaction acide-base. C'est une méthode de choix pour évaluer K_a . Néanmoins, même pour des concentrations relativement faibles, le coefficient d'activité des ions s'écarte de 1 [19.1.3], ce qui a pour conséquence que la conductivité n'est plus simplement proportionnelle à la concentration [19.1.4]. Une méthode rigoureuse consiste alors à faire des mesures de conductivité pour des concentrations de plus en plus faibles et d'extrapoler la valeur de K_a à dilution infinie.

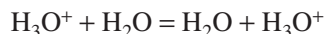
Les constantes K_a varient selon les acides, de 10^{10} à 10^{-30} environ. Par commodité, pour caractériser la force d'un acide, on remplace souvent dans les calculs K_a par $\text{p}K_a$:

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

✚ **Exemple** Pour l'acide acétique, $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$; son $\text{p}K_a$ vaut 4,74.

Un acide est d'autant plus fort que son K_a (toujours positif) est grand et que son $\text{p}K_a$ (positif ou négatif) est plus petit, en valeur algébrique.

Si on oppose $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ au couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, l'équilibre (6) s'établit selon l'équation symétrique :



La constante K s'écrit

$$K = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \times a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Et sa valeur, et par conséquent celle de K_a , est 1 (et $\text{p}K_a = 0$)

Notez qu'il est parfois indiqué pour le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ des valeurs de $K_a = 55,5$ et $\text{p}K_a = -1,75$. Cela signifie que l'on considère l'équilibre ci-dessus comme un cas particulier de la réaction (6) et qu'on attribue un double rôle à l'eau : celui de solvant dans le premier membre et celui de produit de réaction dans le second d'où :

$$K_a = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_2\text{O}]$$

La valeur de la concentration de l'eau est :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \left[\frac{1\,000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right] = 55,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Soit $K_a = 55,5$ et $\text{p}K_a = -1,75$.

Dans le cas où on utilise un solvant S autre que l'eau, il faut définir une constante d'équilibre K'_a à partir des espèces HA , A^- et HS^+ dissoutes dans le solvant S. Cette nouvelle constante K'_a est nécessairement différente de K_a .

QUESTION 18.A

On peut mesurer les constantes d'acidité dans l'ammoniac liquéfié, parfois utilisé comme solvant pour réaliser des réactions. NH_3 est plus basique que l'eau. Les K'_a déterminés dans ce milieu sont-ils *a priori* plus grands ou plus petits que les K_a déterminés dans l'eau ?

On pourrait, d'une manière analogue, définir la force des bases à partir de l'équilibre obtenu en solution aqueuse :



où HO^- est l'ion hydroxyde.

Dans le cas de solutions diluées, la constante d'équilibre $K = \frac{a_{\text{HB}^+} \times a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{B}} \times a_{\text{H}_2\text{O}}}$ pourra s'exprimer

à partir des concentrations molaires des solutés, l'activité relative du solvant valant 1. Elle sera appelée **constante de basicité** et sera notée K_b .

$$K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]}$$

Pour un acide HA et sa base conjuguée A^- , on a :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad \text{et} \quad K_b = \frac{[\text{HA}][\text{HO}^-]}{[\text{A}^-]}$$

soit :

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

Nous verrons [18.1.4a] que, dans l'eau, la valeur du produit $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$ est constante et égale, à 25 °C, à $1 \cdot 10^{-14}$. On a donc, en solution aqueuse :

$$K_a K_b = 10^{-14} \quad \text{et} \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

L'une des deux constantes est inutile puisque les deux constantes sont liées entre elles ; c'est pourquoi on ne conserve que la constante d'acidité et le pK_a qui caractérisent la force du couple acidobasique HA/A^- dans l'eau.

► Effet de nivellement

Si un acide est beaucoup plus fort que H_3O^+ , la réaction (6) est presque totale dans le sens 1. Cet acide n'existe donc plus dans la solution ; il a été totalement remplacé par une concentration équivalente de H_3O^+ . Avec un acide encore plus fort que le premier, le résultat serait très peu différent. Dès lors que la réaction est pratiquement totale, la force de l'acide mis en solution n'influe plus sur le résultat. On ne peut donc pas différencier dans l'eau les acides plus forts que H_3O^+ . On dit qu'il se produit un nivellement de leurs forces.

L'acide H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau.

Par contre, dans un solvant HS moins basique que l'eau (l'acide acétique par exemple), la réaction $HA + HS = A^- + H_2S^+$ est moins complète et les acides très forts (plus forts que H_3O^+ mais cependant moins forts que H_2S^+) peuvent être différenciés. Le nivellement existe toujours, mais à un niveau d'acidité plus élevé, celui de H_2S^+ .

Il en est de même pour les bases. La réaction (8) devient pratiquement totale dans le sens 1 si la base est plus forte que HO^- .

HO^- est la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau.

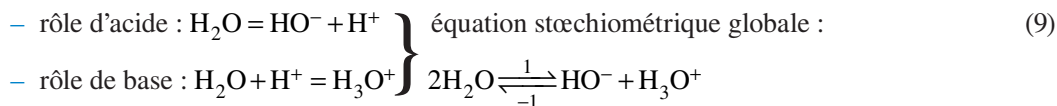
Par contre, dans un solvant HS moins acide que l'eau (le méthanol par exemple), la réaction $A^- + HS = HA + S^-$ est moins complète et les bases très fortes (plus fortes que HO^- mais moins fortes que S^-) peuvent être différenciées. Le nivellement existe toujours mais à un niveau de basicité plus élevé, celui de S^- (fig. 18.1).

1.4 Solutions aqueuses

Les réactions sont très souvent réalisées dans l'eau ; les milieux biologiques naturels sont des milieux aqueux. Il est donc justifié de porter une attention particulière aux équilibres acidobasiques ayant lieu dans ce solvant.

a) Équilibre d'autoprotolyse de l'eau pure

Il existe dans l'eau pure un équilibre acide-base dans lequel l'eau, composé amphotère, joue à la fois les deux rôles :



La réaction (9) dite d'**autoprotolyse de l'eau** est cependant très limitée. Des mesures de conductivité électrique montrent qu'à 25 °C, la concentration des ions H_3O^+ , égale à celle des ions HO^- , n'est que de $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

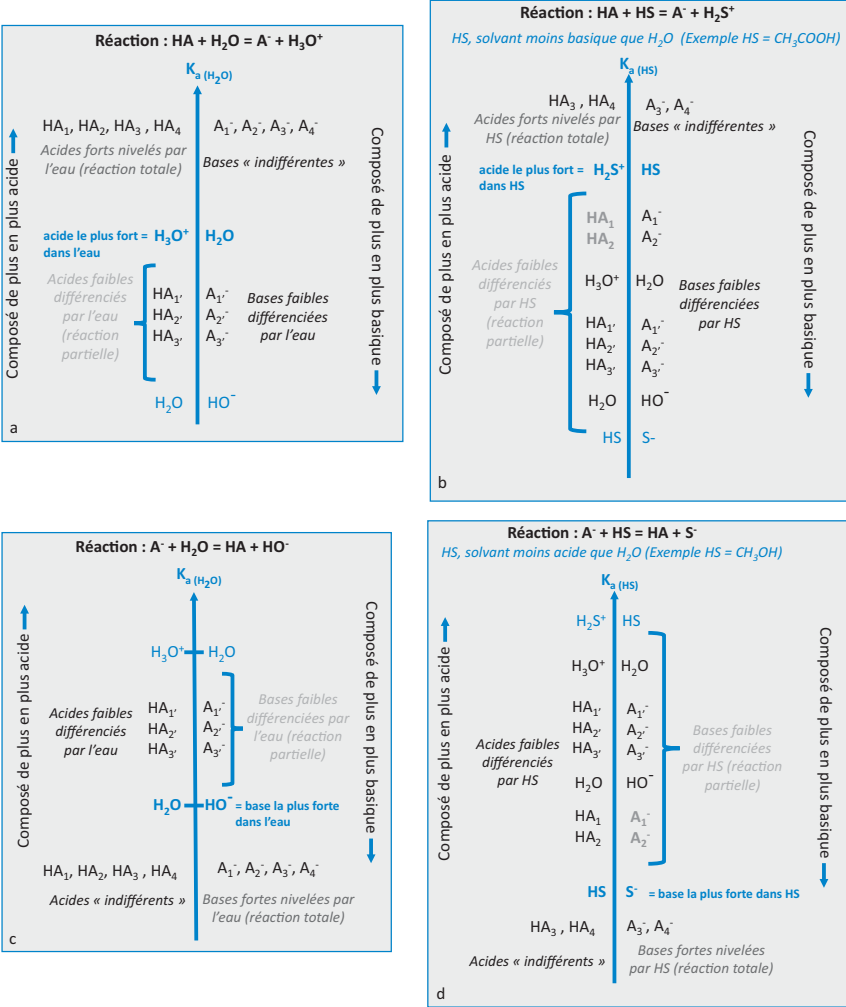


Figure 18.1 – Illustration de l’effet de nivellement des acides forts et des bases fortes dans l’eau et de la façon de les différencier en changeant de solvant

(a) Nivellement des acides forts par l’eau. (b) Différentiation d’acides forts par mise en œuvre d’un autre solvant HS moins basique que l’eau. (c) Nivellement des bases fortes par l’eau. (d) Différentiation de bases fortes par mise en œuvre d’un autre solvant moins acide que l’eau

La constante d’équilibre de la réaction (9) a pour expression :

$$K = \frac{a_{(HO^-)} \times a_{(H_3O^+)}}{a_{(H_2O)}^2}$$

On peut considérer que $a_{H_2O} \approx 1$, de sorte que :

$$K_e = [HO^-][H_3O^+] = (1 \cdot 10^{-7})^2 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ à } 25^\circ \text{C} \tag{10}$$

Le produit $[HO^-][H_3O^+] = K_e$ est appelé **produit ionique** de l’eau ; sa valeur ne dépend que de la température.

b) Caractérisation de l'acidité des solutions par leur pH

Si on dissout dans de l'eau un acide qui produit des ions H_3O^+ (par exemple $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$), on déplace l'équilibre de dissociation de l'eau (9) dans le sens $-$. La valeur de K_e ne varie pas (c'est une constante d'équilibre) mais dans la solution, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est devenu plus grand que $[\text{HO}^-]$.

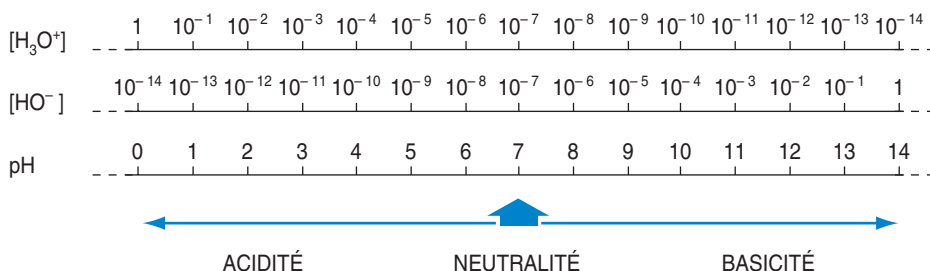


Figure 18.2 – Échelle des concentrations ioniques et du pH pour les solutions aqueuses, à 25 °C.

Ce diagramme indique la correspondance entre les valeurs de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, de $[\text{HO}^-]$ et du pH, pour les domaines dans lesquels elles se situent le plus usuellement.

Si on dissout dans l'eau une base qui produit des ions HO^- (par exemple : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$), on déplace encore l'équilibre (9) dans le sens $-$, mais dans le nouvel état d'équilibre, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est plus petit que $[\text{HO}^-]$.

Puisque les deux variables $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ sont liées (relation (10)), on ne conserve que la première pour définir un milieu neutre, acide ou basique.

Dans les solutions aqueuses, la valeur de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ peut varier énormément (de quelques unités à 10^{-14}). Aussi utilise-t-on souvent une échelle logarithmique plus commode, en définissant une nouvelle grandeur, le pH :

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{ou } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}})$$

Le pH de l'eau pure vaut donc, à 25 °C, $-\log 1 \cdot 10^{-7} = 7$.

QUESTION 18.B

À 60 °C, le pH mesuré de l'eau pure est 6,5 ; à 100 °C, il est 6,1. Doit-on en conclure que l'eau devient acide lorsque sa température augmente ? Si oui, comment l'expliquer ? Si non, quelle autre interprétation peut-on donner à cette observation ?

- Il ne faut pas confondre un acide (définition : donneur de proton) et une solution acide (définition : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$) ni une base (définition : accepteur de proton) et une solution basique (définition : $[\text{HO}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$).
- Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution, et non la force de l'acide ou de la base en solution (un même pH peut être obtenu avec des acides de forces différentes, si le plus faible est en concentration plus grande).
- Le $\text{p}K_a$ (ou K_a) mesure la force propre d'un acide (ou de sa base conjuguée) dans un solvant et à une température donnés, indépendamment de sa concentration dans la solution.

L'échelle des pH est usuellement limitée aux valeurs extrêmes 0 et 14. Dans des solutions concentrées d'acides ou de bases très forts, le pH pourrait être < 0 ou > 14 , mais l'échelle logarithmique dans laquelle le pH est défini, et la diminution du taux de dissociation α aux fortes concentrations, réduisent les possibilités de dépassement des limites 0 et 14. D'autre part, à de telles concentrations, les approximations faites dans la définition du pH ne seraient plus valides : l'activité de l'eau-solvant ne pourrait plus être assimilée à celle d'un liquide pur, égale à 1, et celles des espèces en solution ne pourraient plus être remplacées par leurs concentrations. Le pH mesuré ne serait plus égal à $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ (déjà en approchant des valeurs 0 et 14, on constate des écarts croissants entre valeur mesurée et valeur calculée).

► Taux (ou degré) de dissociation d'un acide : loi de dilution d'Ostwald

Pour définir l'état d'équilibre auquel conduit la réaction (6), on utilise souvent le **taux** (ou degré) **de dissociation** α de l'acide, nombre fractionnaire compris entre 0 et 1 défini par :

$$\alpha = \frac{\text{quantité d'acide dissocié}}{\text{quantité initiale d'acide mis en solution}}$$

Par extension de sens, on l'emploie aussi pour les bases en solution (réaction (8)), bien que celles-ci ne soient pas dissociées par leur réaction avec l'eau. α représente alors simplement la proportion de la quantité de base qui a réagi avec l'eau.

Pour un acide, ou une base, donné(e), α varie en fonction de la concentration. Le principe de Le Chatelier conduit à prévoir, qualitativement, que α augmente si on dilue la solution en y ajoutant du solvant pur, à la suite d'un déplacement dans le sens 1 des équilibres (6) ou (8).

Dans une solution d'un acide HA, de concentration initiale c_0 , la concentration des ions A^- et H_3O^+ après réaction est égale à $c_0\alpha$, et celle des molécules non dissociées HA est égale à $c_0 - c_0\alpha = c_0(1 - \alpha)$. En portant ces valeurs dans la relation (7), on obtient une nouvelle expression de la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{c_0\alpha^2}{1-\alpha}$$

Cette relation est connue sous le nom de **loi de dilution** ou de **loi d'Ostwald** (chimiste allemand, 1853-1932). Elle montre que α augmente, pour s'approcher plus ou moins de 1, sa valeur limite, si la concentration de HA après réaction tend vers zéro.

Il peut paraître contradictoire que α ait une valeur définie dans une solution de concentration nulle. Ce paradoxe est levé si on remplace concentration nulle par dilution infinie (addition d'une quantité infinie de solvant pur dans une solution initialement à une concentration c_0). Ces deux situations sont mathématiquement équivalentes ($c_0 = 0$), mais la première n'a pas de signification physique, alors que la seconde en a une : la solution infiniment diluée contient toujours le soluté que contenait la solution initiale, et il peut être plus ou moins dissocié.

On considère parfois que la dissociation devient totale ($\alpha = 1$) à dilution infinie (ou concentration nulle), même pour un acide faible. C'est faire implicitement l'hypothèse qu'on peut négliger la concentration des ions H_3O^+ provenant de l'eau, devant celle des ions H_3O^+ provenant de l'acide, et que $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0\alpha$. Compte tenu de la précision des valeurs expérimentales en ce domaine, on peut admettre que cette approximation est possible si $K_a > 10^{-5}$ (ou $\text{p}K_a < 5$). Mais les acides plus faibles ($\text{p}K_a \geq 5$) ne peuvent être considérés comme totalement dissociés à dilution infinie.

Fréquemment, dans le cas des acides faibles aux concentrations usuelles, α est très petit, de sorte que $1 - \alpha \approx 1$ et $K_a \approx c_0 \alpha^2$.

► Mesure du pH

Le pH se mesure par deux procédés totalement différents :

a) Indicateurs colorés : certaines substances colorées ont la propriété de changer de couleur en fonction du pH du milieu. Ce sont des acides faibles, dont la forme acide HA et la forme basique A^- n'ont pas la même couleur. Selon la position de l'équilibre (6), dépendante du pH, on perçoit la couleur de HA ou celle de A^- . Le changement de teinte est pratiquement total pour une variation de $[H_3O^+]$ d'un facteur 100, donc pour une variation de pH de deux unités, autour d'une valeur propre à chaque indicateur. Mais en réalisant des mélanges d'indicateurs on peut obtenir une évolution de couleur sur un intervalle beaucoup plus grand.

Le papier indicateur de pH est un papier poreux, imprégné d'un tel mélange, qu'on humidifie avec la solution dont on désire connaître le pH. La teinte obtenue donne la valeur du pH, par comparaison avec une échelle de teintes de référence. La précision est de l'ordre de 1 unité de pH sur une gamme large, mais elle peut atteindre 0,2 unité de pH sur un intervalle plus restreint.

b) Méthode potentiométrique : il s'agit de la mesure, à l'aide d'un pH-mètre, de la différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans la solution, qui est une fonction du pH. Le principe de cette méthode de mesure sera exposé plus loin [20.3.3]. La précision peut atteindre 0,01 unité de pH.

1.5 Acidité et basicité selon Lewis

On utilise aussi les termes acide et base dans un sens très différent de celui que leur ont donné Brønsted et Lowry, proposé en 1923 également par G.N. Lewis (chimiste américain, 1875-1946) :

– un acide est un accepteur de doublet électronique ; il doit donc posséder une lacune électronique.

Exemples. BF_3 , $AlCl_3$, H^+ ;

– une base est un porteur de doublet électronique non liant.

Exemples. NH_3 , H_2O .

La formation d'une liaison par coordinence [5.2.1], selon un schéma donneur-accepteur devient ainsi un processus acide-base.

Exemples. Réaction entre NH_3 et BF_3 ; formation des ions complexes [19.3.1].

2 Détermination des concentrations molaires des constituants d'une solution acidobasique aqueuse

Les relations quantitatives qui vont être établies régissent la dépendance réciproque de trois grandeurs :

- la concentration initiale en acide ou en base. Il s'agit de la quantité d'acide ou de base dissous initialement, sans considération de la dissociation, partielle ou totale, qui a pu se produire ensuite ;
- la constante d'acidité K_a (ou le pK_a) du couple auquel appartient l'acide ou la base ;
- la concentration en ions $[H_3O^+]$, ou le pH.

On peut déterminer chacune de ces grandeurs par le calcul si on connaît les deux autres (en général K_a , ou pK_a , est connu ; on en trouve la valeur dans des tables). On peut, par exemple, vouloir connaître la concentration c_0 d'un acide ou d'une base donnés qui permettra d'obtenir un pH donné ; ou bien désirer savoir par avance quel sera le pH d'une solution de concentration donnée d'un acide ou d'une base donnés. On peut encore vouloir déterminer la concentration des espèces autres que H_3O^+ présentes également dans une solution (acide HA, base A^- , ions HO^- , ...), par exemple pour faire une étude cinétique à partir de mesures du pH.

Le problème se complique du fait que certaines espèces peuvent participer à plusieurs équilibres. Par exemple, dans une solution d'un acide HA, les ions H_3O^+ participent à la fois à l'équilibre $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ et à l'équilibre $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. Un déplacement du premier équilibre dans le sens 1 ($\rightarrow$) fait augmenter $[H_3O^+]$ et provoque de ce fait un déplacement du second équilibre dans le sens -1 ($\leftarrow$). On ne peut donc pas traiter indépendamment le cas de chacun des équilibres qui coexistent, et additionner purement et simplement les concentrations des espèces qui leur sont communes.

La démarche à suivre consiste à faire l'inventaire :

- des espèces, moléculaires ou ioniques, présentes dans la solution, et reconnaître leur caractère acide, basique ou indifférent (ni acide ni basique) ;
- des équilibres auxquels ces espèces participent ;
- des relations existant *a priori* entre leurs concentrations. Il s'agit de :
 - la loi d'action de masse appliquée à chacun des équilibres ;
 - l'expression de la neutralité électrique de la solution ;
 - l'expression de la conservation globale de la matière lorsqu'intervient une dissociation.

On se trouve alors devant un système de plusieurs équations à plusieurs inconnues, qu'on peut résoudre algébriquement ou graphiquement. La résolution stricte conduit à des équations du troisième ou du quatrième degré, difficiles à résoudre, mais la solution mathématique exacte du problème n'a pas un grand intérêt, car le pH ne se mesure pas avec une précision supérieure à 0,01 unité. On pratique donc habituellement diverses approximations, qui permettent de réduire le degré des équations obtenues, mais il faut, *a posteriori*, vérifier la légitimité de ces approximations.

2.1 Détermination des concentrations molaires des constituants par le calcul

Si on dissout un acide dans l'eau, sa réaction sur l'eau donne naissance à sa base conjuguée, et la solution contient les deux formes du couple correspondant. Par exemple, si on dissout de l'acide nitreux HNO_2 , il se forme des ions NO_2^- par la réaction $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+$; $[H_3O^+]$ augmente et le pH devient inférieur à 7 : la solution est acide.

Si on dissout une base dans l'eau, sa réaction sur l'eau donne naissance à son acide conjugué et, dans ce cas également, la solution contient les deux formes du couple. Par exemple, si on dissout de l'ammoniac, il s'établit l'équilibre $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$. La production d'ions

HO^- fait rétrograder la dissociation de l'eau [(9)], $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue et le pH devient supérieur à 7 : la solution est basique.

Qu'on mette en solution la forme acide ou la forme basique d'un couple, les deux membres de ce couple sont donc toujours présents dans la solution, mais pas dans les mêmes proportions. Ainsi, si l'acide est très fort et quasi totalement dissocié, on peut considérer que seule sa base conjuguée est présente. De la même façon, si une base est très forte, sa réaction avec l'eau est quasi totale et on peut considérer que seule la forme acide est présente.

On notera qu'une solution peut être acide en ne contenant que la forme basique du couple, et basique en ne contenant que sa forme acide. Le caractère acide ou basique d'une solution dépend de la valeur de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et non de la présence d'une espèce acide ou d'une espèce basique.

a) Solution d'un acide

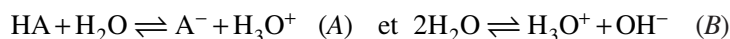
Il peut s'agir :

- soit d'une solution d'un corps présentant par lui-même le caractère acide (chlorure d'hydrogène HCl , acide nitreux HNO_2) ;
- soit d'une solution d'un corps dont la dissociation ionique fournit une espèce acide.

Exemple Le chlorure d'ammonium NH_4Cl se dissocie en solution en NH_4^+ et Cl^- ; Cl^- est la base conjuguée de HCl , mais elle est extrêmement faible et on peut considérer qu'il ne se produit aucune réaction entre Cl^- et H_2O . Par contre, NH_4^+ est l'acide du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$. En définitive, mettre en solution NH_4Cl revient à mettre en solution l'acide NH_4^+ , dont la concentration initiale $[c_0]$ est celle de NH_4Cl .

Le calcul qui suit concerne un acide HA (couple HA/A^-), mais il peut être transposé à un acide BH^+ (couple BH^+/B), auquel les résultats s'appliquent (voir exercice 18.j). $[c_0]$ est sa concentration initiale en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, avant dissociation.

Dans une solution d'un acide HA , deux équilibres coexistent :



Les espèces présentes sont donc les molécules HA et H_2O , et les ions A^- , HO^- , H_3O^+ . Il existe entre leurs concentrations quatre relations.

- Loi d'action de masse appliquée à (A) :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad \text{ou} \quad K_a \cdot [\text{HA}] = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (11)$$

- Loi d'action de masse appliquée à (B) :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] \quad (12)$$

- Neutralité électrique de la solution (concentration totale des charges + égale à la concentration totale des charges -) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{HO}^-] \quad (13)$$

- Conservation de la matière pour l'acide dissous, qui se trouve partiellement sous la forme HA et partiellement sous la forme A^- :

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = [c_0] \quad (14)$$

On peut tirer des relations (12), (13) et (14) les expressions de $[\text{A}^-]$ et de $[\text{HA}]$ en fonction uniquement de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, de K_e et de $[c_0]$.

D'après (2) :
$$[\text{HO}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

En remplaçant $[\text{HO}^-]$ par cette expression dans (13), on obtient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) + [\text{A}^-]$$

ou encore :
$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) \quad (15)$$

D'autre part, d'après (14), $[\text{HA}] = [c_0] - [\text{A}^-]$ et en tenant compte de (15) on obtient :

$$[\text{HA}] = [c_0] - ([\text{H}_3\text{O}^+] - K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) \quad (16)$$

En remplaçant dans (11) $[\text{HA}]$ et $[\text{A}^-]$ par leurs expressions (15) et (16) on obtient, après réarrangement des termes :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_e + [c_0]K_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - K_eK_a = 0 \quad (17)$$

► Relations approchées

Si on cherche à calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$, on doit donc résoudre une équation du troisième degré, ce qui est malaisé. Mais le problème se simplifie si on peut se satisfaire d'une solution approchée, ce qui est généralement le cas. Moyennant certaines approximations, on peut en effet ramener la relation (17) à une équation du deuxième et même du premier degré.

Une **première approximation** consiste à considérer comme négligeable la concentration d'ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau, par rapport à la concentration des ions qui proviennent de la réaction de l'acide sur l'eau. Ces derniers sont en concentration égale à celle des ions A^- (voir équilibre (A)) : l'approximation en question consiste donc à remplacer la relation (13) par la simple égalité $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$. Par une série de simplifications en cascade on parvient alors, au lieu de l'équation (17), à l'équation facile à résoudre :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \cdot [c_0] = 0 \quad (18)$$

QUESTION 18.C

Ayant annoncé qu'on allait négliger la concentration des ion H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau, on néglige en définitive le terme $[\text{HO}^-]$ dans la relation (13). Pourquoi cela revient-il au même ?

On peut encore simplifier le calcul, en faisant (en plus de la première) une **seconde approximation**. Mais celle-ci n'est pas la même selon que l'acide est fort ou faible :

Acides forts

Si l'acide HA est presque totalement dissocié (réaction (A) presque totale dans le sens $\xrightarrow{1}$), il ne reste pratiquement plus de molécules HA et leur concentration [HA] peut être négligée devant $[A^-]$. La relation (14) devient alors $[A^-] = [c_0]$ et, comme $[A^-] = [H_3O^+]$ (première approximation), on obtient en définitive la relation simple :

$$[H_3O^+] = [c_0] \quad \text{ou} \quad \text{pH} = -\log_{10}[c_0] \quad (19)$$

On aurait pu parvenir de manière plus directe à ce résultat en disant que dans une solution d'acide fort, totalement dissocié, chacune des molécules initiales donne un ion H_3O^+ , de sorte que $[H_3O^+] = [c_0]$. Mais les approximations qui sont faites en raisonnant ainsi sont alors camouflées.

Acides faibles

Il s'agit de l'approximation inverse. Si la dissociation de l'acide (équilibre (A)) est très faible, on peut négliger $[A^-]$ devant [HA]. La relation (14) se simplifie alors en devenant $[HA] = [c_0]$. Comme $[A^-]$ est toujours égal à $[H_3O^+]$ (première approximation), la relation (1) donne $K_a = [H_3O^+]^2/[c_0]$.

On en déduit :

$$[H_3O^+]^2 = K_a \cdot [c_0] \quad \text{et} \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot [c_0]} \quad (20)$$

$$\text{d'où :} \quad \text{pH} = -\log_{10} \sqrt{K_a \cdot [c_0]} = -\frac{1}{2} \log_{10}[c_0] - \frac{1}{2} \log_{10} K_a$$

$$\text{ou encore :} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a - \log_{10}[c_0]) \quad (21)$$

► Application des relations approchées

Les applications numériques des relations précédentes ne présentent pas de difficultés particulières. Mais il est moins immédiat de savoir si on est en droit d'utiliser les approximations sur lesquelles elles reposent.

Quand peut-on faire ces diverses approximations ? À partir de quelles valeurs de K_a un acide est-il suffisamment fort ou faible pour qu'elles soient justifiées ? Il n'y a pas de réponse absolue à ces questions. D'une part, elle dépend de la marge d'erreur qu'on peut accepter, d'autre part l'importance de la dissociation dépend non seulement de K_a mais aussi de la concentration. Des acides de même force ont des taux de dissociation différents si leurs concentrations sont différentes. Il faut donc, en règle générale, vérifier si les approximations qu'on a faites sont acceptables.

La première approximation est largement justifiée dans la plupart des cas. En effet, la présence d'un acide dans l'eau fait rétrograder sa dissociation (équilibre B, sens $\leftarrow$) ; la concentration des ions H_3O^+ qui en proviennent est donc toujours, dans une solution acide, inférieure à $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cependant, si l'acide est extrêmement faible, ou en concentration extrêmement faible, les ions H_3O^+ qui proviennent de sa dissociation peuvent n'être pas beaucoup plus nombreux (éventuellement même moins nombreux) que ceux qui proviennent de l'eau. L'approximation, en ce cas, ne peut plus être faite (voir Question 18.F).

La seconde approximation est à considérer avec plus de prudence. Elle n'est pas toujours légitime pour des acides de force moyenne. On admet en général, comme une règle pratique, que l'une des

deux quantités $[HA]$ ou $[A^-]$ peut être négligée devant l'autre si elle est au moins dix fois plus petite qu'elle.

Pour un acide faible cette condition se traduit par l'inégalité $[A^-]/[HA] \leq 0,1$. En remplaçant $[HA]$ par $[c_0]$ et $[A^-]$ par $[H_3O^+]$ (voir plus haut), l'inégalité précédente devient $[H_3O^+]/[c_0] \leq 0,1$, qu'on peut aussi écrire $([H_3O^+]/[c_0])^2 \leq 0,01$. Comme $K_a = [H_3O^+]^2/[c_0]$, on peut mettre la condition de validité de la deuxième approximation sous la forme plus pratique à appliquer : $K_a/[c_0] \leq 0,01$.

• **Exemple** Les relations précédentes peuvent être utilisées de diverses façons. Dans l'exemple qui suit, il est supposé qu'on connaît $[c_0]$ et K_a et qu'on cherche la composition de la solution, c'est-à-dire la concentration de chacune des espèces qu'elle contient.

Acide monochloracétique $ClCH_2COOH$, $[c_0] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

$$K_a = 1,3 \cdot 10^{-3} \quad (pK_a = 2,88)$$

• $[H_3O^+]$:

Le rapport $K_a/[c_0]$ vaut $2,6 \cdot 10^{-2}$: l'approximation des acides faibles ne peut pas être utilisée (elle conduirait à des valeurs de $[A^-]$ et de $[HA]$ telles que $[A^-]/[HA] = 1,63 \cdot 10^{-1}$ ce qui confirme cette conclusion). Il faut donc résoudre l'équation du deuxième degré :

$$[H_3O^+]^2 + 1,3 \cdot 10^{-3}[H_3O^+] - (1,3 \cdot 10^{-3} \times 5 \cdot 10^{-2}) = 0 \quad (\text{relation (18)})$$

Seule sa racine positive convient : $[H_3O^+] = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $pH = 2,13$.

• $[HO^-] = 1 \cdot 10^{-14} / 7,4 \cdot 10^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (négligeable devant $[H_3O^+]$: la première approximation est donc justifiée).

• $[ClCH_2COO^-] = [H_3O^+] = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

• $[ClCH_2COOH] = [c_0] - [ClCH_2COO^-] = (5 \cdot 10^{-2} - 7,4 \cdot 10^{-3}) = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

(à titre indicatif : l'utilisation de l'approximation des acides faibles aurait conduit à $pH = 2,09$).

b) Solution d'une base

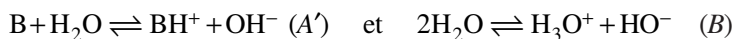
Il peut s'agir :

- soit d'une solution d'un corps présentant par lui-même le caractère basique (exemple : l'ammoniac NH_3) ;
- soit d'une solution d'un corps dont la dissociation ionique fournit une espèce basique.

• **Exemple** Si on dissout du nitrite de sodium $NaNO_2$, il se dissocie en Na^+ et NO_2^- . Na^+ n'est ni acide ni basique, mais NO_2^- est une base et il se forme des molécules HNO_2 par la réaction $NO_2^- + H_2O = HNO_2 + HO^-$. La production d'ions HO^- fait rétrograder la dissociation de l'eau [(9)] et $[H_3O^+]$ diminue ; la solution est basique ($pH > 7$).

Le calcul qui suit concerne une base B (couple BH^+/B), dans une solution de concentration initiale (c_0), mais il peut être transposé au cas d'une base A^- (couple HA/A^-), auquel les résultats sont applicables.

Dans une solution d'une base B, deux équilibres coexistent :



Les espèces présentes sont les molécules B et H_2O , et les ions BH^+ , H_3O^+ , HO^- . Il existe entre leurs concentrations quatre relations.

- La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre (A') définit une constante d'équilibre qu'on peut appeler constante de basicité, $K_b = [\text{BH}^+][\text{HO}^-]/[\text{B}]$. Mais on a vu qu'on peut en faire l'économie et la remplacer par la constante d'acidité du couple, dont elle ne diffère que par une constante (K_e). La première relation est donc :

$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} \quad \text{ou} \quad K_a[\text{BH}^+] = [\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+] \quad (11')$$

- Loi d'action de masse appliquée à l'équilibre (B) :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] \quad (12')$$

- Neutralité électrique de la solution (concentration totale des charges + égale à celle des charges -) :

$$[\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] \quad (13')$$

- Conservation de la matière pour la base dissoute, qui se trouve partiellement sous la forme B et partiellement sous la forme BH^+ :

$$[\text{B}] + [\text{BH}^+] = [c_o] \quad (14')$$

À partir de ce système de quatre relations on peut, comme pour les acides, parvenir à une équation du troisième degré en $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Mais des approximations, les mêmes que précédemment, permettent de simplifier le problème.

► Relations approchées

Première approximation : on peut le plus souvent négliger la concentration des ions HO^- provenant de la dissociation de l'eau devant la concentration de ceux qui proviennent de la réaction (A'). Cela revient (même raisonnement que pour les acides) à négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant $[\text{HO}^-]$ (dès que le pH = 7,5, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est dix fois plus petit que $[\text{HO}^-]$). La relation (13') devient alors $[\text{BH}^+] = [\text{HO}^-] = K_e/[\text{H}_3\text{O}^+]$, et la relation (14') devient $[\text{B}] = [c_o] - [\text{HO}^-] = [c_o] - (K_e/[\text{H}_3\text{O}^+])$. En portant ces valeurs de $[\text{BH}^+]$ et de $[\text{B}]$ dans la relation (11'), on obtient une équation du deuxième degré seulement :

$$[c_o][\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e/[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_e = 0 \quad (22)$$

La **seconde approximation** dépend de la force de la base.

Bases fortes

Si la réaction (A') est presque totale dans le sens 1 ($\rightarrow$), il ne reste pratiquement plus de molécules B et $[\text{B}]$ peut être négligée devant $[\text{BH}^+]$. La relation (14') se simplifie alors en $[\text{BH}^+] = [c_o]$ et comme $[\text{BH}^+] = [\text{HO}^-]$ (première approximation), on obtient en définitive :

$$[c_o] = [\text{HO}^-] = 1 \cdot 10^{-14}/[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{d'où :} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-14} / [c_o] \quad \text{et} \quad \text{pH} = 14 + \log[c_o] \quad (23)$$

Bases faibles

Inversement, dans ce cas, la réaction (A') est très peu avancée dans le sens 1 ($\rightarrow$) et on peut négliger $[\text{BH}^+]$ devant $[\text{B}]$. La relation (14') devient donc $[\text{B}] = [c_0]$ et la relation (11') conduit à :

$$K_a \times \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [c_0] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{ou} \quad K_a K_e = [c_0] [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad (24)$$

d'où :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot K_e / [c_0]}$$

et :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \log[c_0]) \quad (25)$$

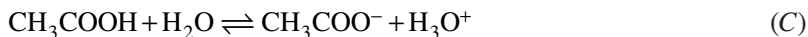
Ces dernières approximations ne sont valides que dans certaines limites. Celle des bases faibles, en particulier, ne peut être faite que si $[\text{BH}^+]/[\text{B}] \leq 0,1$. Cette condition peut prendre la forme $K_e K_a [C_0] \leq 0,01$ qui permet une appréciation *a priori*, dès lors que K_a et $[c_0]$ sont connus (on peut vérifier facilement l'équivalence de ces deux formulations, en cherchant à passer de la seconde à la première).

c) Solution d'un acide et de sa base conjuguée

Dans les deux cas qui viennent d'être étudiés (définis en 18.2.1a et 18.2.1b), on avait mis en solution soit un acide, soit une base uniquement. L'espèce conjuguée s'était formée par les réactions qui ont lieu dans la solution et les concentrations $[\text{HA}]$ et $[\text{A}^-]$, ou $[\text{B}]$ et $[\text{BH}^+]$, avaient leurs valeurs naturelles, déterminées par celles de K_a et de c_0 .

Mais on peut mettre en solution à la fois la forme acide et la forme basique d'un couple, dans des proportions quelconques. Par exemple, on peut mettre en solution de l'acide éthanóique (plus communément appelé acétique) CH_3COOH et de l'éthanoate (acétate) de sodium CH_3COONa (c'est-à-dire un acide faible et un de ses sels). On peut aussi dissoudre de l'ammoniac NH_3 et du chlorure d'ammonium NH_4Cl . On se trouve, pour ces deux exemples, en présence d'un seul couple en solution ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ou $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) mais les concentrations et le pH ne peuvent plus être calculés par les relations précédentes. La situation est en effet plus complexe.

Prenons l'exemple de la solution d'acide acétique et d'acétate de sodium. Les molécules CH_3COOH et les ions CH_3COO^- participent aux deux équilibres :



et on peut agir séparément sur les deux concentrations $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$. Des ions CH_3COO^- introduits en surplus provoquent le recul de la dissociation de l'acide (réaction (C)). Réciproquement, une addition de molécules d'acide en surplus provoque le recul de la réaction (D). Le traitement rigoureux du problème conduit encore une fois à une équation du troisième degré, et on est donc amené à nouveau à faire des approximations.

Si c_A et c_B sont les concentrations initiales de l'acide acétique et de l'acétate de sodium, on peut admettre que $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [c_A]$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [c_B]$.

QUESTION 18.D

Quelles justifications peut-on donner de cette double approximation ?

La définition de la constante d'acidité de l'acide acétique :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

permet dans ces conditions d'écrire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{[c_A]}{[c_B]}$$

d'où :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[c_B]}{[c_A]}$$

Exemple Le pH d'une solution d'acide acétique ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{p}K_a = 4,75$) et d'acétate de sodium ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est :

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

Cette relation connue sous le nom de **relation d'Henderson-Hasselbalch** se généralise à tous les cas analogues sous la forme :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \quad (26)$$

► **Mélanges tampon**

Si on dissout $0,1 \text{ mole}$ de HCl dans un litre d'eau, le pH passe de 7 à 1, soit une variation de 6 unités de pH. Si on fait de même dans un litre d'une solution d'acide acétique ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'acétate de sodium ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), le pH passe de 4,75 à 4,66, soit une variation de 0,09 unité de pH. Le même effet peut s'observer si on ajoute une base forte soit à de l'eau pure, soit à cette solution : le pH augmente beaucoup moins dans ce dernier cas.

Cette limitation des variations de pH porte le nom d'**effet tampon**. La solution d'acide acétique et d'acétate de sodium constitue un mélange tampon (on dit aussi, plus simplement, un tampon).

Cet effet s'explique par l'existence des deux équilibres (C) et (D). L'addition d'ions H_3O^+ provoque un recul de la dissociation de l'acide acétique (déplacement de l'équilibre (C) dans le sens $\leftarrow$). La consommation partielle de ces ions s'accompagne de la disparition d'une quantité égale d'ions CH_3COO^- , et de la formation d'une quantité égale de molécules CH_3COOH . L'addition d'ions HO^- provoque un déplacement de l'équilibre (D) dans le sens $\leftarrow$. Ils sont partiellement consommés et remplacés par une quantité égale d'ions CH_3COO^- , au détriment d'une quantité égale de molécules CH_3COOH .

Dans le premier cas le rapport $[Base]/[Acide]$ (ici $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$) diminue, et dans le second il augmente. Mais c'est le logarithme de ce rapport qui intervient dans la relation (26) et les variations correspondantes du pH sont amorties.

Exemple Le pH d'une solution contenant de l'acide acétique et de l'acétate de sodium en concentrations égales ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est $\text{pH} = 4,75 + \log(1/1) = 4,75$ (relation (26)). Après l'addition de 0,1 mole de HCl, les concentrations deviennent $[CH_3COOH] = 1 + 0,1 = 1,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $[CH_3COO^-] = 1 - 0,1 = 0,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le nouveau pH vaut donc $\text{pH} = 4,75 + \log(0,9/1,1) = 4,66$.

D'une manière générale, toutes les solutions d'un acide faible (comme CH_3COOH) et d'un des sels qu'il forme avec une base forte (comme CH_3COONa) constituent des mélanges tampon. De même, les mélanges d'une base faible (comme NH_3) et d'un des sels qu'elle forme avec un acide fort (comme NH_4Cl) sont aussi des mélanges tampon. Leur pH est dans tous les cas, donné par la relation (26).

Outre que leur pH varie peu quand on y ajoute un acide ou une base, ils possèdent une autre propriété intéressante : leur pH varie aussi très peu si on les dilue. Cela ressort clairement de la relation (26) : leur pH dépend du rapport $[Base]/[Acide]$ et non de la valeur de ces concentrations.

On utilise ces mélanges tampon lorsqu'on désire que le pH ne varie pas (ou varie peu) malgré la production d'ions H_3O^+ ou HO^- , au cours d'une réaction. La stabilité de leur pH vis-à-vis de la dilution les fait employer également comme étalons pour le réglage des pH-mètres. L'effet tampon joue d'autre part un rôle très important dans le fonctionnement chimique des êtres vivants. Ainsi le sang humain doit-il garder un pH constant (7,4) sans quoi de petits écarts à cette valeur entraînent des troubles graves, voire même la mort. Divers systèmes tampon contribuent à cette régulation (H_2CO_3 / HCO_3^- ; $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$).

Pouvoir tampon

Un mélange tampon ne contient pas nécessairement des concentrations égales de forme acide et de forme basique. En faisant varier le rapport $[Base]/[Acide]$, on peut donc obtenir, avec les mêmes constituants, des mélanges présentant des pH différents. Mais la capacité de limiter les variations de pH (pouvoir tampon) diminue lorsque les concentrations de l'acide et de la base deviennent différentes (en particulier, l'effet tampon ne peut plus s'exercer à partir du moment où l'une des deux espèces a disparu). Pratiquement, un mélange tampon garde ses propriétés caractéristiques entre les valeurs 0,1 et 10 du rapport $[Base]/[Acide]$ (voir aussi les courbes de neutralisation [18.2.3]). Avec un couple donné, on peut donc préparer des tampons dont le pH se situe entre $\text{p}K_a + 1$ et $\text{p}K_a - 1$.

Si la dilution ne fait pratiquement pas varier le pH d'un mélange tampon (sauf aux très fortes dilutions), elle diminue par contre le pouvoir tampon. Il est facile de le vérifier en reprenant l'exemple ci-dessus : si les concentrations en acide acétique et en acétate de sodium avaient été $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ au lieu de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le pH initial aurait été le même mais le pH final aurait été :

$$4,75 + \log(0,5 - 0,1)/(0,5 + 0,1) = 4,57$$

au lieu de 4,66.

Pratiquement, on n'attribue la qualité de mélange tampon qu'à des solutions dont le pouvoir tampon est suffisamment grand. Le critère usuel est que l'addition, par litre, d'une millimole ($1 \cdot 10^{-3}$ mole) d'acide ou de base provoque une variation de pH inférieure à 0,1 unité.

d) Solution de deux couples acidobasiques

Les situations où deux couples acidobasiques (donc deux espèces acides et deux espèces basiques) sont présents dans la même solution (en plus de celui de l'eau) sont nombreuses : mélanges de deux acides faibles, deux bases faibles ou un acide et une base faibles, diacides, etc. Deux cas seulement sont envisagés ici. Ils ont en commun le fait que les concentrations totales des deux couples ne sont pas indépendantes.

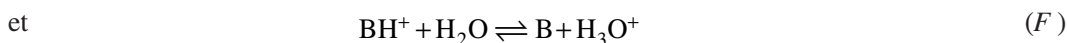
► Solution d'un acide et d'une base faibles

Il peut s'agir :

- soit d'une solution dans laquelle on a dissous séparément un acide faible et une base faible, appartenant à deux couples différents ;
- soit de la solution d'un composé ionique dont la dissociation fournit une espèce acide et une espèce basique. *Exemple* : le nitrite d'ammonium NH_4NO_2 se dissocie en NH_4^+ , acide, et NO_2^- , basique. En ce cas, les concentrations de deux espèces sont nécessairement les mêmes, et égales à la concentration initiale en nitrite d'ammonium (dont la dissociation ionique est totale).

Le développement qui suit concerne le second cas, mais il s'appliquerait également au premier si les concentrations initiales de l'acide et de la base mis en solution étaient aussi les mêmes.

Si A^- et BH^+ sont les deux espèces produites, ou introduites, dans la solution, il coexiste deux équilibres :



Les espèces présentes sont les molécules HA, B et H_2O , et les ions A^- , BH^+ , HO^- et H_3O^+ . Il existe entre leurs concentrations six relations :

- définition des deux constantes d'acidité K_a (couple HA / A^-) et K'_a (couple BH^+/B) :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (27) \quad K'_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \quad (28)$$

- conservation de la matière pour chacun des deux couples (c_0 = concentration initiale en composé ionique, NH_4NO_2 par exemple) :

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = [c_0] \quad (29) \quad [\text{BH}^+] + [\text{B}] = [c_0] \quad (30)$$

- neutralité électrique de la solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{HO}^-] + [\text{A}^-] \quad (31)$$

- produit ionique de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e$$

L'équation qui permettrait de calculer exactement $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en fonction de K_a , K'_a , K_e et $[c_0]$ est du quatrième degré. Mais $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ sont habituellement des quantités très petites, car le pH de telles solutions est le plus souvent peu éloigné de 7. Ces deux termes peuvent alors être négligés, dans la relation (31), devant $[\text{BH}^+]$ et $[\text{A}^-]$ respectivement. Ces deux derniers termes sont en effet du même ordre de grandeur que $[c_0]$ puisque BH^+ et A^- sont, par hypothèse, des espèces faibles, de sorte que leurs réactions avec l'eau ((E) et (F)) sont très incomplètes. Cette approximation, dont il convient de vérifier *a posteriori* la validité, ne peut être faite si $[c_0]$ est très faible (par exemple, $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Dans ces conditions, la relation (31) devient :

$$[\text{BH}^+] = [\text{A}^-] \quad (32)$$

et la relation (30) devient :

$$[\text{A}^-] + [\text{B}] = [c_0] \quad (33)$$

Le rapprochement de cette relation avec la relation (29) permet d'écrire :

$$[\text{B}] = [\text{HA}] \quad (34)$$

Par ailleurs, le produit de (27) par (28) donne :

$$K_a \cdot K'_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{HA}][\text{BH}^+]}$$

et, en tenant compte de (32) et (34), on obtient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot K'_a \text{ ou } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot K'_a} \quad (35)$$

et

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K'_a) \quad (36)$$

Le pH est égal à la moyenne des deux $\text{p}K_a$ (c'est pourquoi il est le plus souvent proche de 7), et il est indépendant de la concentration totale $[c_0]$.

• **Exemple** Calcul du pH d'une solution de fluorure d'ammonium NH_4F , en solution à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (K_a du couple $\text{HF}/\text{F}^- = 6,6 \cdot 10^{-4}$; K'_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 = 5,7 \cdot 10^{-10}$).

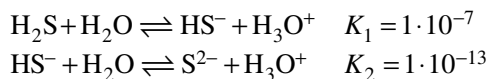
$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot K'_a} = 6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'où $\text{pH} = 6,2$ (la même valeur peut être obtenue directement par la relation (36) en calculant d'abord les deux $\text{p}K_a$).

Contrôle de validité de l'approximation : $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a été calculé ; $[\text{HO}^-] = 1 \cdot 10^{-14}/[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ces deux concentrations sont négligeables devant $[\text{A}^-]$ et $[\text{BH}^+]$ peu inférieures à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

► Solution d'un diacide

Un diacide H_2B se dissocie en deux étapes, auxquelles correspondent deux constantes d'acidité différentes. La seconde est toujours plus faible que la première, le plus souvent d'un facteur 10^{-4} à 10^{-6} .

Exemple Le sulfure d'hydrogène (ou acide sulfhydrique) H_2S :



La solution d'un diacide contient donc deux couples, mais trois espèces seulement, car ces deux couples possèdent en commun une espèce amphotère, acide de l'un et base de l'autre (HS^- dans l'exemple précédent).

Si on met un diacide H_2B en solution, les autres espèces (BH^- et B^{2-}) se forment spontanément et leurs concentrations ne peuvent pas être choisies ; elles sont déterminées par les deux constantes K_1 et K_2 . Les calculs conduisent à une équation du troisième degré, même en négligeant $[HO^-]$ devant $[H_3O^+]$ (première approximation). Mais dans la pratique on se trouve le plus souvent dans l'un des deux cas suivants, rendant possibles d'autres approximations :

- a) la première réaction de dissociation est totale, ou quasi totale (c'est-à-dire que la première acidité est celle d'un acide fort). Le problème se ramène alors à celui, beaucoup plus simple, du mélange d'un acide fort et d'un acide faible. C'est le cas, par exemple, de l'acide sulfurique H_2SO_4 (voir exercice 18.i).
- b) la seconde acidité est négligeable devant la première (condition : $K_2 < 10^{-2} \cdot K_1$, ou $pK_2 > pK_1 + 2$; cas de H_2S par exemple). Le problème se traite alors comme celui d'une solution d'un monoacide faible, de constante d'acidité K_1 [18.2.1a].

2.2 Détermination de concentrations molaires par méthode graphique

Les calculs précédents peuvent être remplacés par une méthode graphique utilisant un diagramme $\log_{10}[c]/pH$: en ordonnées sont portés (ou lus) les logarithmes des concentrations des diverses espèces présentes dans la solution ; en abscisses sont portés (ou lus), sur la même échelle, le pK_a et le pH . Mais cette méthode repose sur les mêmes approximations que la méthode algébrique, dont elle n'est que la traduction graphique. Elle présente, entre autres, l'intérêt de permettre une vérification facile de la validité de ces approximations.

Il existe un diagramme pour chaque couple, utilisable aussi bien pour les solutions de la forme acide que pour celles de la forme basique. Ce couple peut être de la forme HA/A^- (adoptée dans la suite) ou de la forme BH^+/B .

► Construction du diagramme

On doit disposer d'une expression des logarithmes de toutes les concentrations en fonction de $[c_0]$, de pK_a et du pH .

- H_3O^+ La définition du pH donne : $\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{pH}$ (37)

- HO^- La relation (10) donne : $\log_{10}[\text{HO}^-] = \text{pH} - 14$ (38)

- HA Les relations (14) et (11) permettent d'écrire :

$$[\text{HA}] = \frac{[c_o] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Si $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est suffisamment différent de K_a (au moins dix fois plus petit ou plus grand), c'est-à-dire si pH est suffisamment différent de $\text{p}K_a$ (supérieur ou inférieur de 1 unité au moins), l'un des deux termes du dénominateur peut être négligé devant l'autre :

si $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ $\log_{10}[\text{HA}] = \log_{10}[c_o]$ (39)

si $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$ $\log_{10}[\text{HA}] = \log_{10}[c_o] + \text{p}K_a - \text{pH}$ (40)

- A^- Les relations (11) et (14) permettent aussi d'écrire :

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

et les mêmes approximations peuvent être faites :

si $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ $\log_{10}[\text{A}^-] = \log_{10}[c_o] - \text{p}K_a + \text{pH}$ (41)

si $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$ $\log_{10}[\text{A}^-] = \log_{10}[c_o]$ (42)

Le diagramme $\log_{10}[c_o]/\text{pH}$ comporte la représentation graphique des six relations (37) à (42) (fig. 18.3a). Le point M est défini par les valeurs de la concentration initiale $[c_o]$ (ordonnée : $\log_{10}[c_o]$) et du $\text{p}K_a$ du couple (abscisse : $\text{p}K_a$). Les droites (39) et (40), de même que les droites (41) et (42), se coupent en ce point, mais le tracé du diagramme s'écarte en fait de la linéarité dans l'intervalle compris entre $\text{p}K_a - 1$ et $\text{p}K_a + 1$ car, dans cette zone, les approximations faites ne sont pas valables. Les courbes réelles se coupent en un point situé 0,3 unité logarithmique plus bas que M. En effet, en ce point,

$$[\text{AH}] = [\text{A}^-] = [c_o] / 2 \text{ et } \log_{10}[\text{HA}] = \log_{10}[\text{A}^-] = \log_{10}[c_o] - \log_{10}2 = \log_{10}[c_o] - 0,3.$$

Pratiquement, la construction du diagramme s'effectue de la façon suivante.

- Si on connaît $[c_o]$ et $\text{p}K_a$:

- on trace les deux droites représentant $\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$ (37) et $\log_{10}[\text{HO}^-]$ (38) ;

- on place le point M, en fonction des données, et on trace l'horizontale passant par lui ;

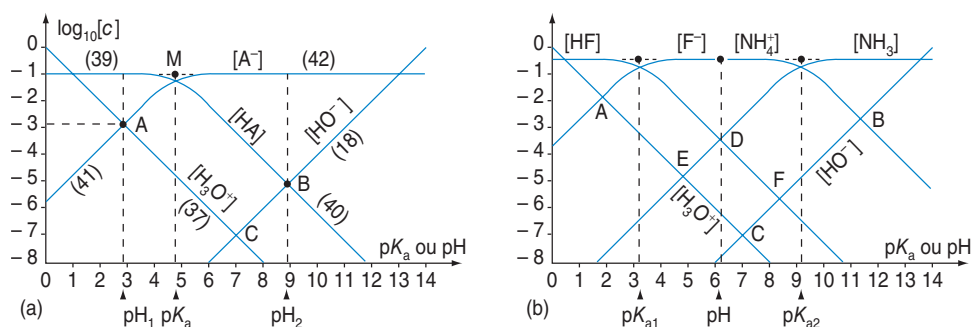
- on trace les parallèles à (37) et (38) passant par M et on trace (approximativement) leur raccordement courbe avec l'horizontale d'ordonnée $\log_{10}[c_o]$ entre les abscisses $\text{p}K_a - 1$ et $\text{p}K_a + 1$.

- Si on connaît pH (mesuré) et $\text{p}K_a$ mais pas $[c_o]$, on ne peut pas placer *a priori* le point M, ni tracer l'horizontale. On construit alors le diagramme à partir du point A, dont la valeur du pH fixe la position sur la droite (37) (voir ci-après). Par ce point on mène une parallèle à la droite (38) et son intersection avec la verticale correspondant à la valeur du $\text{p}K_a$ donne le point M. On complète ensuite facilement le diagramme.

► Utilisation du diagramme

Solution d'un seul couple

La figure 18.3a représente le diagramme du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{p}K_a = 4,75$), à la concentration $[c_0] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il peut être utilisé aussi bien pour une solution de la forme acide (CH_3COOH) que pour une solution de la forme basique CH_3COO^- , provenant de la mise en solution d'acétate de sodium CH_3COONa , par exemple.

Figure 18.3 – Diagrammes $\log_{10}[c]/\text{pH}$.

(a) Couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, à la concentration $[c_0] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{HA} = \text{CH}_3\text{COOH}$; $\text{A}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$). Les deux droites (37) et (38) constituent une partie fixe du diagramme. Par contre, l'ensemble des deux courbes (39-40) et (41-42) est mobile : il subit une translation verticale si c_0 varie, et une translation horizontale selon la valeur du $\text{p}K_a$ du couple. pH_1 est le pH de la solution de la forme acide ; pH_2 est celui de la solution de la forme basique.

(b) Couples $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($\text{p}K_{a1}$) et HF/F^- ($\text{p}K_{a2}$), à la même concentration de $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'abscisse du point D correspond au pH d'une solution de fluorure d'ammonium ayant cette concentration. On peut lire également sur le même diagramme le pH d'une solution ($0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de HF (point A), de NaF (point F), de NH_4^+ (point E) ou de NH_3 (point B).

Dans une solution acide, la première approximation conduit à l'égalité $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$. Cette égalité est satisfaite au point A, dont l'abscisse indique le pH de la solution (2,87). De plus, les diverses intersections de la verticale passant par A donnent les valeurs des concentrations des diverses espèces :

$$\begin{aligned} \log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] &= -2,87 ; & [\text{H}_3\text{O}^+] &= 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \log_{10}[\text{CH}_3\text{COO}^-] &= -2,87 ; & [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \log_{10}[\text{CH}_3\text{COOH}] &= -1 ; & [\text{CH}_3\text{COOH}] &= 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \log_{10}[\text{HO}^-] &< -9 \text{ (hors du diagramme)} ; & [\text{HO}^-] &< 1 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On peut facilement vérifier que les approximations faites sont valides :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{HO}^-], [\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Pour une solution basique, où (par approximation également) $[\text{HA}] = [\text{HO}^-]$, c'est l'abscisse du point B qui donne la valeur du pH. Les intersections de la verticale passant par ce point fournissent les valeurs des autres concentrations.

Solution de deux couples

La figure 18.3b correspond au cas, déjà étudié par la méthode algébrique, d'une solution de fluorure d'ammonium NH_4F . Les diagrammes des deux couples présents dans la solution $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et HF/F^- , y sont juxtaposés et le pH est donné par l'abscisse du point D, où l'égalité $[\text{NH}_3] = [\text{HF}]$ (relation

(34)) est réalisée. Les valeurs de $[\text{NH}_3]$ et $[\text{HF}]$ se déduisent donc de l'ordonnée de ce point ; les autres concentrations ($[\text{NH}_4^+]$, $[\text{F}^-]$, $[\text{HO}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$) se déduisent de l'ordonnée des intersections de la verticale passant par D avec les autres courbes.

On retrouve ainsi, entre autres, ce résultat, déjà établi par la méthode algébrique, que le pH de la solution est indépendant de la concentration initiale. En effet, si la concentration c_0 varie, le point D ne subit qu'un déplacement vertical.

2.3 Réaction de neutralisation : dosages acide-base

Les acides et les bases mis en présence se neutralisent. La **neutralisation** est une réaction très couramment pratiquée, soit pour modifier le pH d'un milieu (par exemple, neutraliser un excès d'acidité dans l'estomac en absorbant du bicarbonate), soit pour doser un acide par une base, ou l'inverse.

Un acide, fort ou faible, peut réagir avec une base elle-même forte ou faible, mais nous envisagerons seulement la neutralisation d'un acide fort (HCl) ou faible (HCOOH), par une base forte, comme l'ion hydroxyde HO^- (fourni par la soude NaOH).

Acide fort. HCl se dissocie totalement en solution aqueuse pour donner des ions H_3O^+ (acides) et Cl^- (indifférents). La soude en solution est également totalement dissociée en ions Na^+ (indifférents) et HO^- (base forte). La réaction entre les deux solutions peut donc se représenter par :



Si on fait abstraction des ions spectateurs (entre parenthèses), la réaction se réduit à :



qui est pratiquement totale (Sa constante vaut $1 \cdot 10^{+14}$, soit l'inverse de la constante d'équilibre de la réaction opposée d'autoprotolyse de l'eau K_e).

Lorsqu'une mole d'acide chlorhydrique a réagi avec une mole de soude, la solution ne contient pratiquement que des ions Na^+ et Cl^- . On obtiendrait la même solution en dissolvant une mole de NaCl dans l'eau. Son pH est 7.

La courbe (a) de la figure 18.4 représente la variation du pH au cours de l'addition progressive de soude à une solution d'acide chlorhydrique.

Acide faible. Une solution d'acide méthanoïque (usuellement appelé acide formique) HCOOH, acide faible très peu dissocié selon l'équilibre $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, contient beaucoup plus de molécules HCOOH que d'ions HCOO^- et H_3O^+ . Mais, au cours de la neutralisation, la consommation des ions H_3O^+ déplace l'équilibre dans le sens de la dissociation. Les molécules HCOOH fonctionnent comme une réserve d'acidité qui se libère progressivement. En définitive, la totalité de l'acide, même celui qui était initialement sous la forme de molécules, participe à la réaction :



Si on retire les ions spectateurs, cette réaction se réduit encore à :



Lorsqu'une mole de soude a réagi avec une mole d'acide formique (en fait, une mole du couple HCOOH/HCOO⁻), la solution a la même composition que si on y avait dissous une mole

de méthanoate (formiate) de sodium HCOONa . Cette solution n'est pas neutre mais basique, puisque HCOO^- est une base et Na^+ un ion indifférent.

QUESTION 18.E

Analysez ce qui se passe lorsqu'on fait réagir une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'ammoniac NH_3 , base faible. La solution obtenue est-elle neutre, basique ou acide ?

On voit sur ces exemples que **la solution résultant d'une neutralisation n'est pas toujours neutre**. Elle est neutre si un acide fort a réagi avec une base forte, mais elle est basique si un acide faible a réagi avec une base forte, et acide si un acide fort a réagi avec une base faible.

La courbe (b) de la figure 18.4 représente la variation du pH au cours de l'addition progressive de soude à une solution d'acide faible. Au point T, l'acide est à demi neutralisé. Les concentrations en forme acide HA et en forme basique A^- sont égales, le pH est égal au $\text{p}K_a$ de l'acide et varie peu autour de T. La solution a les propriétés d'un mélange tampon [18.2.1c].

Remarque On peut observer que la courbe (a) de la figure 18.4 présente également une zone à faible pente, où le pH varie peu. Mais un acide fort partiellement neutralisé ne constitue pas un tampon, car le pH reste dépendant de la dilution.

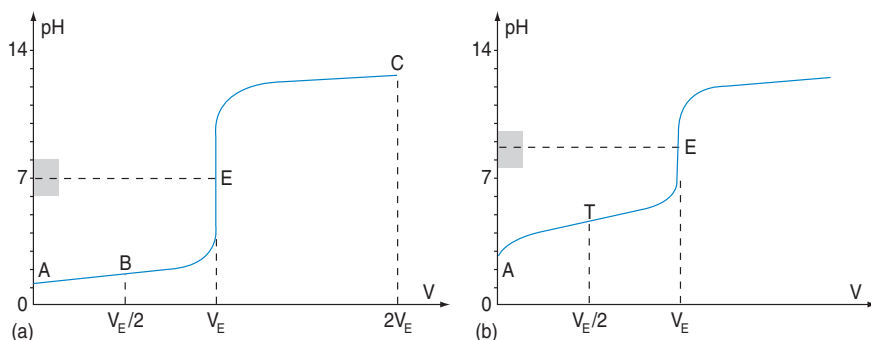


Figure 18.4 – Courbes de neutralisation d'un monoacide fort (a) et d'un monoacide faible (b) par une base forte.

Le point d'équivalence E correspond à un volume ajouté de solution basique (V_E) tel qu'il a apporté une quantité de base équivalente (selon l'équation stœchiométrique) à la quantité d'acide initialement présente : 1 mole pour 1 mole, dans le cas d'un monoacide et d'une monobase.

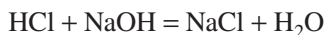
L'intervalle de pH tramé définit une zone de ± 1 unité de pH, de part et d'autre du pH correspondant au point d'équivalence. On doit utiliser un indicateur coloré dont le virage se produit dans cette zone.

► Dosages acide-base

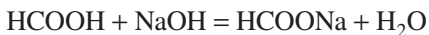
Les dosages, en solution, d'un acide par une base (ou l'inverse) relèvent de la technique générale des dosages volumétriques, déjà décrite [15.3.4].

On ne peut pas doser chacune des espèces participant aux équilibres réalisés dans une solution acidobasique puisque, comme on vient de le voir, la réaction de neutralisation provoque un déplacement instantané de ces équilibres. Le dosage fournit donc seulement la concentration totale du couple, somme des concentrations de la forme acide et de la forme basique. Mais on s'intéresse précisément, en pratique, à cette concentration totale : elle correspond à la quantité de ce qui a été dissous, et de ce qui peut réagir.

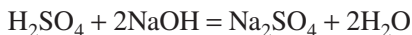
D'un point de vue strictement stœchiométrique, on peut représenter la réaction de neutralisation par une équation stœchiométrique telle que :



ou



où les formules HCl, HCOOH, NaOH représentent les corps qui ont été mis en solution, quoi qu'il en soit advenu ensuite. Pour H_2SO_4 , diacide, l'équation stœchiométrique est :



C'est sur la base de cette équation stœchiométrique globale, indépendante de la réalité des réactions en solution, que cet exemple a pu être traité avant toute étude des équilibres [15.3.4].

La réalisation pratique du dosage nécessite le repérage du moment où, en ajoutant progressivement l'une des solutions à l'autre, on parvient au **point d'équivalence** noté E. On appelle ainsi le point de la courbe de variation du pH pour lequel les quantités d'acide et de base mises en présence sont dans le rapport prévu par l'équation stœchiométrique.

Ce moment peut être repéré grâce à la présence d'un indicateur coloré ajouté à la solution, qui change de teinte lorsque le pH passe par le point d'équivalence. Mais chaque indicateur a une zone utile de virage et les figures 18.4a et b montrent qu'un indicateur changeant de teinte autour de $\text{pH} = 7$ convient au dosage d'un acide fort, mais pas à celui d'un acide faible. Celui-ci nécessite un indicateur virant pour une valeur plus élevée du pH (variable selon le pK_a de l'acide), sinon une erreur importante est commise sur le volume de solution basique nécessaire à la neutralisation.

On peut aussi mettre en évidence la fin de la neutralisation par d'autres méthodes, comme la conductimétrie (mesure de la conductivité électrique de la solution).

Prenons l'exemple du dosage de HCl (solution de volume V_a à la concentration c_a) par NaOH à la concentration c_b (avec $c_b > 10c_a$ pour pouvoir négliger la dilution). Rappelons que Cl^- et Na^+ sont des ions spectateurs.

Avant l'équivalence ($V < V_{\text{eq}}$), la conductivité molaire de la solution est donnée par :

$$\kappa = c_a \Lambda_o(\text{HCl}) + (c_b V / V_a) [\lambda_o(\text{Na}^+) - \lambda_o(\text{H}^+_{\text{aq}})]$$

ce qui revient à dire que lors du dosage on remplace H^+_{aq} par Na^+ . Aussi lorsqu'on porte la conductivité en fonction du volume V ajouté, on obtient une droite dont la pente est négative et proportionnelle à la différence de conductivité entre celle des ions sodium et celle du proton solvaté.

Après l'équivalence ($V > V_{\text{eq}}$), le proton est une espèce devenue minoritaire, on ne fait que rajouter des ions Na^+ et OH^- , la conductivité molaire de la solution est alors donnée par :

$$\kappa = c_a \Lambda_o(\text{NaCl}) + (c_b (V - V_{\text{eq}}) / V_a) [\lambda_o(\text{Na}^+) + \lambda_o(\text{OH}^-)],$$

et on obtient cette fois une droite dont la pente est positive.

Par régression linéaire sur les deux portions de droite obtenues avant et après l'équivalence, on obtient, au point d'intersection, le volume équivalent recherché. Cette méthode est très générale et peut s'appliquer à tous les dosages acide-base.

QUESTION 18.F

Quelles sont les relations qui donnent la valeur du pH en chacun des points A, B, E et C de la figure 18.4a, ainsi qu'aux points A, T et E de la figure 18.4b ?

Les acides faibles n'ont pas tous la même courbe de neutralisation, dans des conditions de concentration données. À quel indice pourrait-on reconnaître que la courbe de la figure 18.4b concerne l'acide acétique, et même déterminer sa concentration ? Les acides forts ont-ils également des courbes de neutralisation différentes ?

Mots clés

- Acide et base conjugués
- Amphotère
- Brønsted (définition de -)
- Constante d'acidité
- Couple acide-base
- Dissociation
- Dissolution
- Lewis (définition de -)
- pH
- Réaction acide-base
- Taux de dissociation

Savoirs et savoir-faire

- 1 Donner les définitions suivantes : acide, base, couple (selon Brønsted) ; constante d'acidité, pK_a , pH.
- 2 Trouver, ou reconnaître, la formule de la base conjuguée d'un acide, ou de l'acide conjugué d'une base.
- 3 Prévoir le sens d'évolution d'une réaction acidobasique, connaissant la constante d'acidité des deux couples concernés.
- 4 Décrire les déplacements d'équilibre qui ont lieu lorsqu'un acide ou une base sont dissous dans l'eau.
- 5 Faire l'inventaire des espèces présentes dans une solution acidobasique, et reconnaître leur caractère acide, basique ou indifférent.
- 6 Faire l'inventaire des équilibres auxquels participent ces espèces, et des relations qui lient leurs concentrations.
- 7 Établir et /ou utiliser les relations entre c_0 , pK_a et pH ; calculer les concentrations des diverses espèces présentes dans la solution.
- 8 Tracer et utiliser un diagramme $\log c/\text{pH}$ (un couple en solution, ou deux couples en concentration totale égale).
- 9 Pratiquer les approximations justifiées, et en vérifier la validité.
- 10 Interpréter une courbe de neutralisation.
- 11 Définir l'effet tampon ; calculer le pH d'un mélange donné, et ses variations lors de l'addition d'un acide ou d'une base.



Testez-vous

Réponses p. 439

18.1 Parmi, les composés suivants, tous supposés liquides, quels sont ceux qui pourraient être de bons solvants pour les composés ioniques :

- ☐ a. le dioxyde de soufre SO_2
- ☐ b. l'ammoniac NH_3
- ☐ c. le benzène C_6H_6
- ☐ d. le fluorure d'hydrogène HF
- ☐ e. le tétrachlorométhane CCl_4

18.2 Les espèces suivantes constituent-elles des couples acido-basiques ?

- ☐ a. NaHCO_3 et HCO_3^-
- ☐ b. LiH et Li^+
- ☐ c. CH_3NH_2 et CH_3NH_3^+
- ☐ d. AlH_4^- et AlH_3
- ☐ e. S^{2-} et HS^-
- ☐ f. NH_3 et N_2H_4

18.3 Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. Selon la définition de Brønsted, un acide est une espèce capable de céder un proton.
- ☐ b. Selon la définition de Brønsted, un acide est une espèce capable de recevoir un proton.
- ☐ c. À un acide fort, est conjuguée une base faible.
- ☐ d. À une base forte, est conjugué un acide fort.
- ☐ e. À une base forte, est conjugué un acide faible.

18.4 Considérons une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À 298 K, un volume de 10 mL de cette solution est prélevé et est transféré

dans une fiole jaugée de 100 mL. Le volume de la fiole est complété, jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau distillée. Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. La solution est acide.
- ☐ b. Le pH de la solution est égal à 1.
- ☐ c. Le pH de la solution est égal à 1,7.
- ☐ d. La concentration en ions H_3O^+ est égale à $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ☐ e. La concentration en ions HO^- est égale à $1 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

18.5 Considérons une solution de soude de concentration égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À 298 K, un volume de 5 mL de cette solution est prélevé et est transféré dans une fiole jaugée de 100 mL. Le volume de la fiole est complété, jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau distillée. Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. Le pH de la solution est égal à 2,3.
- ☐ b. Le pH de la solution est égal à 11,7.
- ☐ c. Le pH de la solution est égal à 13.
- ☐ d. La concentration en ions HO^- est égale à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

18.6 Considérons la dissociation dans l'eau de l'acide fort HNO_3 de concentration $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Parmi les affirmations suivantes lesquelles sont correctes ?

- ☐ a. La concentration en ions H_3O^+ est égale $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ☐ b. La concentration en ions H_3O^+ est supérieure $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ☐ c. Le pH de la solution est égal à 8.
- ☐ d. Le pH de la solution est égal à 6,98.

- 18.7** Considérons une solution tampon préparée à l'aide de 200 mL d'une solution d'ammoniaque à $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de 300 mL d'une solution de chlorure d'ammonium à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sachant que le pK_a du couple ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) est égale à 9,24, quelle est la valeur du pH de cette solution ?
- ☐ a. - 9,54
 - ☐ b. - 9,36
 - ☐ c. - 9,12
 - ☐ d. - 8,94
- 18.8** Considérons un couple acide faible/base faible, parmi les propositions suivantes lesquelles sont correctes ?
- ☐ a. Un acide faible est d'autant plus fort qu'il se déprotone facilement.
 - ☐ b. La force d'un acide faible est caractérisé par la constante d'acidité notée K_a .
 - ☐ c. Plus la base faible est forte, plus l'acide conjugué est fort.
 - ☐ d. Pour tous les couples acide faible/base faible, nous pouvons écrire $\text{pK}_a + \text{pK}_b = 7$.
- 18.9** Considérons un diacide H_2B , parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont exactes :
- ☐ a. Un diacide se dissocie toujours en deux étapes.
 - ☐ b. La première constante d'acidité est toujours plus faible que la deuxième.
 - ☐ c. Une solution de diacide contient une espèce amphotère.
 - ☐ d. Si $\text{pK}_2 > \text{pK}_1 + 2$, la seconde acidité est négligeable devant la première.
- 18.10** Considérons la courbe de pH en fonction du volume de soude versé pour le dosage d'un monoacide faible [voir figure 18.4 (b)], le point d'équivalence se situe :
- ☐ a. entre pH = 5 et pH = 7
 - ☐ b. entre pH = 7 et pH = 10
 - ☐ c. entre pH = 10 et pH = 11
 - ☐ d. entre pH = 11 et pH = 13

Entraînez-vous

Réponses p. 621

Les valeurs de K_a (ou pK_a) éventuellement nécessaires se trouvent dans l'annexe 6.

- 18.a** Les réactions suivantes sont-elles des réactions acidobasiques selon Brønsted ? Si oui, écrivez les équations stœchiométriques des deux demi-réactions ((aq) signifie : en solution aqueuse).
1. $2\text{HCl}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
 2. $\text{FeCl}_2(\text{aq}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{NaCl}(\text{aq})$
 3. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{NaCl}(\text{aq})$
 4. $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$
 5. $\text{NaOCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HOCl}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq})$
 6. $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{aq})$.
- 18.b** 1. En solution aqueuse, HCl est quasi totalement dissocié. En admettant que les ions H_3O^+ provenant de cette dissociation sont les seuls présents dans la solution (c'est-à-dire en négligeant ceux qui proviennent de l'eau elle-même), calculez les valeurs de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, de $[\text{HO}^-]$ et du pH, dans une solution contenant $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de HCl.

2. Faites de même pour une solution contenant $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de LiOH, totalement dissocié en Li^+ et HO^- , en négligeant les ions HO^- provenant de l'eau.

18.c On dissout dans un litre d'eau $1,5 \cdot 10^{-1}$ mole d'un acide faible HA, dont le taux de dissociation est alors égal à 0,1. Calculez la valeur des concentrations de HA, de A^- , de HO^- et de H_3O^+ , ainsi que celle du pH de cette solution. Négligez la présence d'ions HO^- et H_3O^+ que vous trouverez avec celles qui existent dans l'eau pure.

18.d Dans quel sens évoluent préférentiellement les systèmes suivants :

- $\text{NH}_2^- + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{O}^-$
- $\text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HS}^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{NH}_4^+$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} (\text{phénol}) + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$

18.e Quels sont les équilibres acidobasiques qui s'établissent de façon dominante dans les solutions aqueuses de chacun des composés suivants :

- Iodure de potassium $\text{KI} (\rightarrow \text{K}^+ \text{ et } \text{I}^-)$
 Cyanure d'ammonium $\text{NH}_4\text{CN} (\rightarrow \text{NH}_4^+ \text{ et } \text{CN}^-)$
 Nitrite de sodium $\text{NaNO}_2 (\rightarrow \text{Na}^+ \text{ et } \text{NO}_2^-)$
 Nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3 (\rightarrow \text{NH}_4^+ \text{ et } \text{NO}_3^-)$

Ces solutions sont-elles *a priori* neutres, acides ou basiques ?

18.f Quelles sont les variations de pH observées si on dilue dix fois (c'est-à-dire si on multiplie le volume par 10 en ajoutant de l'eau) une solution d'un acide fort et une solution d'un acide faible. Expliquez la différence constatée.

18.g Dans une solution d'acide nitreux HNO_2 dont le pH est 1,80, quelles sont les valeurs des concentrations des espèces présentes et du taux α ? Quelles sont les nouvelles valeurs du pH et de α si on ajoute à 100 mL de cette solution, soit 50 mL d'eau pure, soit 50 mL d'une solution de HCl à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? Comparez les trois valeurs ainsi obtenues pour α et expliquez les variations constatées.

18.h À 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ on ajoute 50 mL de soude NaOH à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans ce mélange, on ajoute ensuite 100 mL d'acide nitrique HNO_3 à $1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Enfin, dans la solution ainsi obtenue, on ajoute 0,2 mole d'ammoniac gazeux NH_3 . Quelle est la valeur du pH de chacune des solutions ainsi préparées ?

18.i Calculez le pH d'une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

18.j Le calcul du paragraphe 18.2.1a concerne un acide de la forme HA, membre d'un couple de la forme HA / A^- . S'il s'agissait d'un acide de la forme BH^+ , membre d'un couple de la forme BH^+/B , il serait nécessairement accompagné dans la solution d'un anion qui constituerait une espèce supplémentaire (par exemple, l'anion Cl^- pour l'acide NH_4^+ , introduit dans la solution sous la forme de chlorure d'ammonium NH_4Cl).

Montrez que les relations établies pour HA, sont applicables à BH^+ .

18.k Le cas du mélange de deux acides faibles n'a pas été envisagé dans la rubrique deux couples en solution. Essayez d'établir par vous-même la relation $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1[c_1] + K_2[c_2]}$ dans laquelle K_1 et K_2 sont les constantes d'acidité de ces deux acides, c_1 et c_2 leurs concentrations. Les deux acides étant supposés faibles, vous pourrez négliger $[\text{A}^-]$ devant $[\text{HA}]$ pour chacun d'eux.

Réponses aux QCM

Énoncés p. 436

- 18.1 a, b et d-** Ce sont les composés qui ont une molécule polaire. *Se référer à la section 19.1 Dissolution des espèces chimiques dans l'eau.*
- 18.2 c et e-** *Se référer à la section 18.1 Équilibres acide-base en solution aqueuse.*
- 18.3 a, c et e-** *Se référer à la section 18.1 Équilibres acide-base en solution aqueuse.*
- 18.4 a, c et d-** $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 1,7$
à 298 K, $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$
 $[\text{HO}^-] = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Se référer à la section 18.1 Équilibres acide-base en solution aqueuse.
- 18.5 b et d-** $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$; $[\text{HO}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 11,7$
à 298 K, $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Se référer à la section 18.1 Équilibres acide-base en solution aqueuse.
- 18.6 b et d-** Dans ce cas, les ions H_3O^+ provenant de l'eau ne peuvent pas être négligés devant ceux qui proviennent de l'acide (très faible en quantité).
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] + [\text{NO}_3^-] = (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) + 1 \cdot 10^{-8}$
d'où $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 1 \cdot 10^{-8} [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\text{pH} = 6,98$
Se référer à la section 18.2 Détermination des concentrations molaires d'une solution acidobasique.
- 18.7 b-** $\text{pH} = \text{p}K_a = \log ([\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+])$
 $[\text{NH}_3] = (0,06 \times 200) / 500 = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{NH}_4^+] = (0,3 \times 300) / 500 = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\text{pH} = 9,24 + 0,12 = 9,36$
Se référer à la section 18.2 Détermination des concentrations molaires d'une solution acidobasique.
- 18.8 a et b-** *Se référer à la section 18.2 Détermination des concentrations molaires d'une solution acidobasique.*
- 18.9 a, c et d-** *Se référer à la section 18.2 Détermination des concentrations molaires d'une solution acidobasique.*
- 18.10 b-** *Se référer à la section 18.2 Détermination des concentrations molaires d'une solution acidobasique.*

Dissolution, équilibres de précipitation et de complexation en solution aqueuse

Introduction

Une grande partie de la chimie s'effectue en solution. La mise en solution assure un bon contact entre les réactifs dans un milieu homogène.

Par ailleurs, selon la nature du solvant, la réactivité des solutés peut être considérablement modifiée, en particulier accrue. Réciproquement, la présence d'une espèce dissoute modifie aussi les propriétés du solvant.

L'eau joue en ce domaine un rôle spécialement important, en raison de sa disponibilité, mais aussi en raison de ses propriétés assez particulières. C'est d'autre part, dans son rôle de solvant, le milieu des transformations biologiques et, en définitive, de la vie.

Très souvent les transformations chimiques ont lieu en solution, et plus particulièrement en solution aqueuse. Les solides, peu aptes à réagir dans leur état habituel, sont généralement mis en solution pour participer à une réaction. La transformation opposée de la dissolution est l'apparition d'un corps solide à partir d'une solution. Ce solide appelé «précipité» peut être de couleurs variées et l'obtention de précipités est sans nul doute une des manifestations des plus courantes en chimie. De fait, la précipitation de solides dans des solutions peut être recherchée à des fins préparatives comme à des fins analytiques.

Il est important de prévoir en fonction des concentrations présentes dans une solution si les espèces dissoutes ou qui se forment pourront coexister ou conduiront à une précipitation, et si tel est le cas, quel corps précipitera.

Les réactions de complexation compléteront cette étude de dissolution : nous verrons que la formation de complexes modifie la solubilité.

L'étude des complexes sera l'occasion d'introduire la chimie de coordination. Ce terme désigne la chimie des composés qui se forment selon le schéma de la coordinence [5.2] et en particulier les complexes d'ions métalliques.

Ces complexes, très nombreux, présentent un grand intérêt par leurs applications dans le domaine chimique, notamment en chimie analytique, mais aussi par le rôle qu'ils jouent dans certains mécanismes biologiques (transport du dioxygène par le sang jusqu'aux cellules, synthèse chlorophyllienne).

La thermodynamique permet de prévoir le sens dans lequel les réactions s'effectuent spontanément : l'étude des équilibres de dissolution-précipitation d'une part et des équilibres de complexation d'autre part, est une application simple et directe des lois générales des équilibres.

Pour faciliter ces prévisions, nous introduirons les notions de produit de solubilité et de constante de complexation.

Préalables

- Loi des équilibres. Constante d'équilibre [17].
- Configuration électronique [3.7], classification périodique, métaux de transition [4.2.1].
- Liaison par coordinence [5.2.1b], états de valence [5.2.1g].
- Stéréoisomérisie [6.3].
- Diamagnétisme et paramagnétisme [7.3].

1 Dissolution des espèces chimiques dans l'eau

La figure 19.1 schématise le passage en solution, dans le cas où le soluté est un solide moléculaire. Des molécules se trouvant à la surface du solide la quittent et se dispersent au sein du solvant. Leurs distances dans la phase liquide deviennent beaucoup plus grandes que dans le solide et, de ce point de vue, il y a une analogie entre cette transformation et la vaporisation ; la seule différence importante est que l'espace entre les molécules du soluté est occupé par les molécules de solvant, au lieu d'être vide comme entre les molécules d'un gaz.

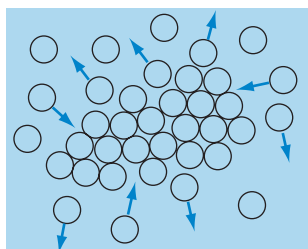


Figure 19.1 – Interprétation microscopique du passage en solution d'un solide moléculaire.

Les molécules situées à la surface du solide entrent en interaction avec celles du solvant qui exercent d'autre part sur elles des chocs. Certaines sont ainsi arrachées à la cohésion du solide et passent au sein du solvant.

Dans les deux cas, il s'établit un échange de matière entre les deux phases initiales. Lorsque le solide restant ne se dissout plus, la **solution** a atteint sa concentration maximale qui est plus ou moins grande selon la **solubilité** propre du soluté et la température ; elle est **saturée**. On obtient alors un équilibre entre l'espèce dissoute dans le solvant (elle est solvatée) et l'espèce restée à l'état solide.

Les facteurs qui déterminent la solubilité seront discutés plus loin.

QUESTION 19.A

L'affirmation (ci-dessus) que la dissolution d'un cristal a lieu exclusivement à sa surface, c'est-à-dire à l'interface entre la phase solide et la phase liquide, est justifiée par le fait qu'un cristal qui se dissout diminue de grosseur mais garde sa forme, bien avant que la dissolution ne soit totale. Comment peut-on l'expliquer ?

1.1 Énergie de dissolution

La dissolution d'un corps dans un liquide s'accompagne d'effets thermiques (échauffement ou refroidissement) plus ou moins importants.

Elle peut être exothermique : la solution s'échauffe ; après retour à la température initiale, le système¹ a perdu de l'énergie qui s'est dissipée dans le milieu environnant.

Elle peut être également endothermique : la solution se refroidit ; après retour à la température initiale le système a gagné de l'énergie qui a été empruntée au milieu environnant.

Ces manifestations thermiques ont pour origine les modifications qui interviennent dans les associations moléculaires. Au cours de la dissolution, deux types d'interactions sont rompues : celles qui assurent la cohésion du solide, pour libérer les molécules du soluté, et celles qui existent entre les molécules du solvant, pour faire une place au soluté entre elles. Pour vaincre ces interactions, il faut fournir au système une certaine énergie. Par ailleurs, il se forme dans la solution des interactions nouvelles soluté-solvant, dont la formation entraîne une perte d'énergie par le système. Il s'agit ici du phénomène de **solvatation**.

L'énergie de dissolution correspond au bilan global des énergies mises en jeu. Un autre facteur intervient ici : la dissolution constitue le passage d'un état ordonné à un état désordonné. Il correspond à cette évolution vers le désordre mesurée par une augmentation d'entropie du système [12]. Nous verrons que cette augmentation d'entropie est un facteur déterminant pour l'évolution du système.

1.2 Dissociation des électrolytes

a) Notion d'électrolyte

Un **électrolyte** est une substance qui, par fusion ou par dissolution dans un solvant polaire tel que l'eau, se dissocie en ions positifs (ou cations) et en ions négatifs (anions). La solution obtenue par dissociation d'un électrolyte – appelée **solution électrolytique** – conduit le courant électrique.

On distingue les **électrolytes forts** qui sont pratiquement complètement dissociés par le solvant et les **électrolytes faibles** qui ne le sont que partiellement : dans ce dernier cas, les ions formés sont en équilibre avec les molécules non dissociées.

b) Dissociation des composés ioniques

Les composés ioniques, solides à la température ordinaire, sont souvent solubles dans l'eau. Or leur cohésion interne est très forte, ainsi qu'en témoigne la valeur élevée de leurs températures de fusion [14.1.1]. Une température de 800 °C est nécessaire pour démanteler le cristal du chlorure de sodium par fusion, et pourtant il se disloque dans l'eau à la température ordinaire.

Deux facteurs interviennent dans la facilité avec laquelle un composé ionique, comme NaCl, se dissout dans l'eau.

a) La cohésion du cristal est assurée par une force d'attraction électrostatique s'exerçant entre ions de signes contraires, exprimée par la **loi de Coulomb** :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{QQ'}{d^2}$$

1. Le terme système déjà défini en thermodynamique [10.1] désigne ici simplement l'ensemble formé par le solvant et le soluté.

ϵ étant la constante diélectrique relative [7.1.2d] du milieu dans lequel les charges Q et Q' sont placées, à une distance d l'une de l'autre. Dans le vide, et approximativement dans l'air, ϵ vaut 1, mais pour l'eau, composé polaire [7.1.1], $\epsilon = 80$.

La force de cohésion du cristal ionique est donc divisée par 80, au moins entre les ions de sa surface, s'il est plongé dans l'eau. Dans ces conditions, les chocs exercés par les molécules d'eau peuvent arracher beaucoup plus facilement des ions.

b) Lorsqu'un ion Na^+ ou Cl^- se détache du cristal, il est immédiatement entouré d'une couche de molécules d'eau qui orientent vers lui leur pôle de signe contraire au sien (interaction ion-dipôle). Le phénomène porte le nom général de solvation ; c'est une hydratation si le solvant est l'eau. Le nombre de molécules de solvant qui viennent s'associer à un ion n'est pas strictement déterminé, et il dépend du volume de cet ion.

Remarque Les molécules polaires de solvant qui viennent entourer l'ion au cours du processus de solvation augmentent la taille effective de celui-ci (fig. 19.2). Lorsqu'un ion est de petite taille, le champ électrique à sa surface est élevé : dans ces conditions, de nombreuses molécules vont interagir avec celui-ci et la sphère de solvation qui en résulte est importante. On dit alors que la solvation est bonne. Au contraire, lorsque l'ion est de grande taille, le champ à sa surface est faible et la solvation est mauvaise.

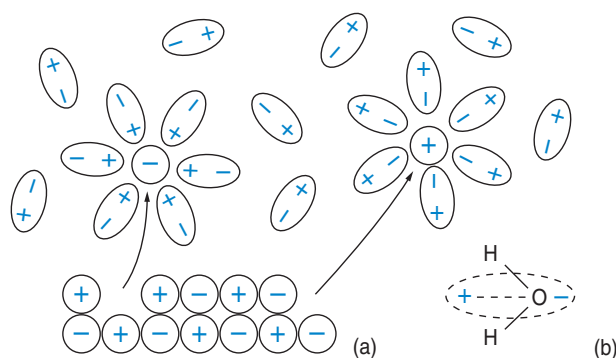


Figure 19.2 – Solvation des ions dans un solvant polaire.

(a) Les ions arrachés au cristal attirent autour d'eux les molécules du solvant polaire. Le schéma proposé est plan, mais ces molécules se disposent autour de l'ion en nombre, et dans des dispositions spatiales, propres à réaliser la meilleure occupation de l'espace disponible.

(b) Le dipôle équivalent de la molécule d'eau est orienté selon la bissectrice de l'angle formé par les deux liaisons O—H [7.1.1].

La solvation empêche les ions de s'approcher à courte distance et de se recombiner. De plus, la formation d'un ion solvaté est exothermique ; les forces d'attraction produisent un travail qui stabilise le système. Les énergies mises en jeu sont très importantes (pour la formation de $\text{Na}^+(\text{aq})$: $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), de l'ordre de grandeur de celles qui sont associées à la formation de véritables liaisons chimiques. Le bilan global de la dissolution peut ainsi être exothermique, ou au moins faiblement endothermique (la dissolution de NaCl n'exige que $4,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, à comparer avec l'énergie de cohésion du cristal égale à $787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

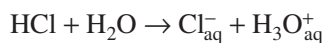
Certains ions forment avec le solvant, avec l'eau notamment, un **complexe**, édifice stable et véritable composé défini. Ainsi, l'ion Al^{3+} n'existe pas dans l'eau, où il forme un ion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, avec une libération d'énergie de $4\,680\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ces **réactions de complexation** sont à distinguer de la solvation. Les complexes et leur formation seront décrits dans la suite de ce chapitre.

c) Ionisation des composés covalents polaires

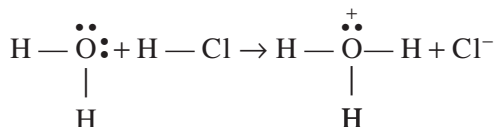
Dans les composés ioniques, comme NaCl , les ions existent de façon permanente, et la mise en solution provoque seulement leur dissociation. Mais la dissolution, dans un solvant polaire, de composés covalents fortement polarisés [5.2.2] peut provoquer leur **ionisation**, c'est-à-dire la formation d'ions qui n'existaient pas antérieurement, et leur dissociation dans la solution, avec solvation.

Ainsi le chlorure d'hydrogène $\text{HCl}(\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{Cl}})$, de structure moléculaire covalente à l'état pur gazeux, se dissout dans l'eau en formant des ions H^+ et Cl^- . L'ion H^+ , en raison de son petit rayon, crée autour de lui un champ électrique intense ; d'autre part, il possède une orbitale vide de basse énergie particulièrement apte à former une liaison de coordinence. L'ion H^+ se solvate dans l'eau en donnant des hydrates $\text{H}_1^+ n\text{H}_2\text{O}$ [5.2] qui, par souci de simplification, sont notés H_{aq}^+ et appelés ion hydrogène. Dans les équilibres acidobasiques en solution aqueuse, il est commode d'utiliser la notation H_3O^+ [18].

Le bilan de la dissolution de HCl dans l'eau peut donc se résumer par la réaction totale suivante :



On peut donc considérer qu'il ne s'agit plus d'une simple mise en solution (phénomène physique), mais déjà d'une véritable réaction chimique, consistant en un transfert d'un ion H^+ (proton) de HCl sur H_2O :



1.3 Activité des ions en solution

Les interactions (électrostatiques) entre les ions sont beaucoup plus intenses que celles qui existent entre les molécules neutres. Les solutions électrolytiques vont donc présenter des écarts à l'idéalité, même à des concentrations relativement faibles. Dans le cas des solutions réelles, nous avons traduit l'écart à l'idéalité par la notion d'activité relative pour une espèce B, $a(\text{B})$ [13.2.5b], et nous avons écrit :

$$a(\text{B}) = \gamma(\text{B}) \cdot c(\text{B}) / c^\circ$$

en introduisant le coefficient d'activité $\gamma(\text{B})$ qui tient compte des interactions.

Dans ce cas, l'état de référence alors choisi (pour lequel $\gamma(B)$ est égal à 1) est celui d'un soluté qui se trouve dans une solution électrolytique infiniment diluée, c'est-à-dire contenant des ions solvatés situés à de grandes distances les uns des autres, ce qui permet de négliger leur interaction mutuelle.

Lorsque la concentration des ions augmente, ceux-ci se rapprochent et les interactions ions-ions – source de non-idéalité – augmentent. Pour calculer le coefficient d'activité, Debye (1884-1996) et Hückel (1896-1980) ont considéré que, du fait des interactions coulombiennes, chaque ion est entouré d'une cage d'ions de charges opposées. Ce nuage de charges est appelé atmosphère ionique (fig. 19.2). Lorsque la concentration en ions augmente, l'atmosphère ionique se modifie et affecte l'énergie électrostatique de l'ion et par conséquent son potentiel chimique. L'application du **modèle de Debye et Hückel** permet d'estimer le coefficient d'activité d'un ion i grâce à la relation (valable à 25 °C) :

$$\log \gamma_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$$

où z_i est le nombre de charges portées par l'ion i , et I est la force ionique de la solution qui dépend des concentrations c_i des ions contenus dans la solution par la relation :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Le coefficient d'activité dépend donc de la concentration par l'intermédiaire de la **force ionique** I . Cette équation donne des résultats satisfaisants pour les solutions d'électrolytes dont les concentrations sont inférieures à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le point sur ... L'activité moyenne d'un électrolyte

• Pour des concentrations supérieures à cette valeur et inférieures à **0,1 mol · L⁻¹**, il faut utiliser l'équation généralisée de Debye-Hückel qui prend en compte une distance minimale d'approche entre les ions et qui s'écrit à 25 °C :

$$\log \gamma_i = -0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$$

• où a est la distance d'approche minimale entre l'anion et le cation ($a = r^+ + r^- \sim 4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$), et B est une constante qui ne dépend que de la constante diélectrique du solvant. Dans l'eau à 25 °C, $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1}$.

• Notons que les solutions électrolytiques étant globalement neutres, la concentration d'un ion ne peut pas être modifiée de façon indépendante de celle des autres ions. Par exemple, si l'on considère l'électrolyte NaCl qui se dissocie en Na^+ et Cl^- , on ne peut dissocier l'activité du cation sodium de celle du chlorure. On évalue alors une **activité**

• **moyenne de l'électrolyte**, $\gamma_{\pm}$, en écrivant $\log \gamma_{\pm} = -0,5 z_+ z_- \frac{\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$

• L'activité moyenne de l'électrolyte possède seule un sens physique puisque c'est la seule grandeur qu'on peut déterminer expérimentalement.

• **Remarque.** Dans le cas des solutions non électrolytiques (mélanges moléculaires), $\log \gamma_i$ est proportionnel à la concentration de l'ion i .

1.4 Conduction des solutions électrolytiques

a) Notion de conductivité ionique

Lorsqu'on impose une différence de potentiel aux bornes de deux électrodes métalliques trempant dans une solution électrolytique (on parle de cellule de conductivité), on constate qu'un courant électrique passe dans la solution. Celui-ci est dû au mouvement des cations en direction du pôle moins et au mouvement des anions en direction du pôle plus. La façon la plus simple d'étudier ce transport des ions consiste à étudier la conductibilité de cette solution électrolytique, c'est-à-dire sa capacité à conduire le courant électrique. Pour déterminer la **conductivité** de la solution, κ (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)¹, qui est l'inverse de la résistivité ρ , il faut mesurer la résistance électrique de la solution R qui intervient dans la loi d'Ohm $R = U/I$. Rappelons que la résistance augmente proportionnellement à la distance entre électrodes L , elle est inversement proportionnelle à la surface des électrodes, S , selon : $R = (L/S) \cdot (1/\kappa)$. Le rapport L/S (en m^{-1}), constante caractéristique de la cellule de conductivité, peut être mesuré par étalonnage, en utilisant une solution étalon de conductivité connue (ex. : solution à 0,1 mol/L de KCl). On appelle par ailleurs conductance G , l'inverse de la résistance soit $G = 1/R$ (en S). La conductivité se calcule par la relation $\kappa = G \cdot (L/S)$.

Remarque Pour mesurer R de façon exacte, il est nécessaire d'utiliser un courant alternatif. En effet, l'application d'un courant continu aux bornes de la cellule de conductivité provoque une réaction d'électrolyse [20] aux électrodes, qui modifie au voisinage de celle-ci la composition de la solution. Ce phénomène entraîne une polarisation d'électrode supplémentaire. L'utilisation d'un courant alternatif permet de limiter les réactions aux électrodes puisque ce qui est créé pendant une demi-période est détruit à la demi-période suivante. De cette façon on obtient une valeur minimum de la résistance qui correspond alors à celle de la solution. La fréquence utilisée dans les conductimètres est généralement de l'ordre de 1 kHz.

La conductivité électrique d'une solution dépend de la concentration des ions (porteurs de charge). On définit habituellement la **conductivité molaire** Λ d'un électrolyte par la relation :

$\Lambda = \kappa / c$ (dans ce cas Λ est exprimé en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et c en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) ou encore $\Lambda = 1000 \kappa / c$ si on souhaite continuer à exprimer la concentration en mol/L.

Dans le cas des électrolytes forts (totalement dissociés du type NaCl, HCl_{aq}), l'expérience montre que la conductivité molaire d'un électrolyte diminue lorsque sa concentration augmente, selon une loi donnée par Kohlrausch (1840-1910) :

$$\Lambda = \Lambda_0 - a c^{1/2}$$

où a est une constante qui dépend de la nature de l'électrolyte et du solvant.

Lorsque l'électrolyte est en solution suffisamment diluée ($< 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) pour que les interactions entre les ions soient négligeables [19.1.3], la conductivité molaire tend vers une limite, Λ_0 , caractéristique de chaque électrolyte, noté Λ_0 .

On peut écrire que cet électrolyte se dissocie : $\text{C}_c\text{A}_a \rightarrow c\text{C}^{m+} + a\text{A}^{n-}$ (avec comme condition d'électroneutralité $cm^+ = an^-$)

1. S est le symbole du Siemens, unité de conductance électrique, inverse de la résistance électrique.

Dans ces conditions, la **loi d'additivité de Kohlrausch** permet d'écrire que la conductivité molaire limite, Λ_o , est la somme des conductivités molaires limites de chaque ion noté $\lambda_o(A^{n-})$ et $\lambda_o(C^{m+})$:

$$\Lambda_o(C_c A_a) = c \lambda_o(C^{m+}) + a \lambda_o(A^{n-})$$

Les valeurs des conductivités molaires ioniques λ_o se trouvent dans des tables de constantes ; elles permettent de calculer la conductivité de n'importe quelle solution électrolytique suffisamment diluée.

Exemple Pour prédire la conductivité d'une solution de $MgCl_2$ à $10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, on calcule la conductivité molaire à dilution infinie de $MgCl_2$:

$$\begin{aligned}\Lambda_o(MgCl_2) &= \lambda_o(Mg^{2+}) + 2 \lambda_o(Cl^-) \\ &= (106 + 2 \times 76) \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 258 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

puis on obtient la conductivité κ en multipliant par la concentration (exprimée en $\text{mol} \cdot L^{-1}$) soit :

$$\begin{aligned}\kappa &= c \cdot \Lambda_o(MgCl_2) / 1000 \\ &= c(\lambda_o(Mg^{2+}) + 2 \lambda_o(Cl^-)) / 1000 \\ &= 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Les conductivités molaires du proton et de l'hydroxyde sont beaucoup plus importantes que celles des autres ions. Cela signifie, d'une part que les solutions contenant ces ions seront, à concentration équivalente, fortement conductrices, et d'autre part que le transport de ces deux espèces s'effectue d'une façon différente de celle des autres ions.

b) Notion de nombre de transport

La loi d'additivité des conductivités ioniques implique que le courant électrique est la somme des courants électriques dus à chaque ion. On définit alors le **nombre de transport** de l'ion i , comme la proportion de courant porté par celui-ci. Sa définition pour un électrolyte constitué d'ions portant la même charge, comme $NaCl$, est $t^+ = \lambda^+ / (\lambda^+ + \lambda^-)$, il est évident que $t^+ + t^- = 1$. Si on a un moyen pour mesurer les nombres de transport, on peut obtenir la conductivité molaire propre de chaque ion. Plusieurs techniques sont utilisables pour mesurer les nombres de transport : la plus connue est la méthode de Hittorf qui consiste à mesurer la variation de la concentration en ions aux deux pôles d'une cellule d'électrolyse en fonction de la quantité de charge qui traverse la solution.

c) Application aux dosages conductimétriques

Nous avons vu que pour des solutions faiblement concentrées ($< 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$) la conductivité et donc la conductance de la solution était proportionnelle à la concentration en électrolyte. Cette relation peut être exploitée pour effectuer des dosages, déterminer des concentrations inconnues, et enfin pour évaluer des constantes de dissociation dans le cas des électrolytes faibles. Nous allons indiquer brièvement le principe de ces méthodes.

- *Capteur de concentration* : la courbe $G = f(c)$, donnant la conductance d'un électrolyte en fonction de sa concentration est une droite qui passe par l'origine, appelée droite d'étalonnage. Pour une solution de concentration inconnue c_i du même électrolyte, on mesure la conductance au moyen de la même cellule de conductivité. Le report de la valeur obtenue de G_i sur la droite d'étalonnage permet de déduire c_i . Cette méthode a l'avantage d'être non destructive puisqu'elle ne modifie pas la composition de la solution.
- *Dosage conductimétrique* : cette méthode est brièvement abordée dans le cadre des réactions acide-base [18.2.3].
- *Détermination du taux de dissociation α d'un électrolyte faible* : un électrolyte faible se dissocie partiellement en solution aqueuse ; nous verrons que la concentration c_i des ions i en solution s'exprime selon $c_i = \alpha c_o$ où c_o est la concentration initiale de l'électrolyte dissous. Il en résulte que la conductivité expérimentale de la solution est multipliée par α :

$$\kappa = (L/S) \alpha c_o \Lambda_o (C_c A_a) = (L/S) [\alpha c_o (c) \lambda_o (C^{m+}) + \alpha c_o (a) \lambda_o (A^{n+})]$$

À partir des valeurs tabulées des conductivités molaires on peut ainsi calculer α .

Les mesures conductimétriques permettent ainsi d'obtenir les valeurs des constantes d'acidité [18.1.3b] et des produits de solubilité [19.2.2].

2 Limite de solubilité : équilibre de précipitation

2.1 Solubilité

a) Définition

Certaines solutions peuvent être réalisées dans des proportions solvant/soluté quelconques. L'eau et l'alcool éthylique sont miscibles en toutes proportions, leur solubilité réciproque est toujours totale.

Mais très souvent la concentration en soluté dans une solution a une limite. Par exemple, à la température ordinaire, on peut dissoudre au maximum 365 g de chlorure de sodium dans un litre d'eau. La solubilité dans un solvant donné est extrêmement variable selon les substances (tabl. 19.1), ainsi que la solubilité d'un corps dans différents solvants (tabl. 19.2).

Tableau 19.1 Solubilité dans l'eau de quelques composés minéraux et organiques (en grammes par litre, à 0 °C).

Iodure de sodium	3 179	Saccharose	1 790
Sulfate de cuivre	316	Urée	780
Carbonate de lithium	15	Phénol	65
Iodure d'argent	$3 \cdot 10^{-6}$	Camphre	1

Tableau 19.2 Solubilité du bromobenzène dans divers solvants (en g · L⁻¹, à 25 °C).

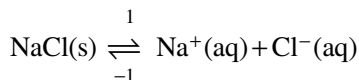
Eau	0,4
Alcool éthylique	104
Éther	710

QUESTION 19.B

La dissolution est plus rapide si on agite le solvant (par exemple : remuer le café dans lequel on a mis un morceau de sucre), et si le corps à dissoudre est finement divisé (à quantité égale, le sel fin se dissout dans l'eau plus rapidement que le gros sel). Pouvez-vous en donner une explication précise ?

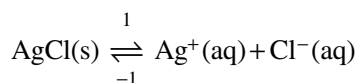
La **solubilité** d'une espèce chimique est la quantité maximale qu'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant, obtenant ainsi une **solution saturée**. Elle varie dans de larges limites, en fonction de la nature du solvant et de celle du soluté, ainsi qu'en fonction de la température et s'exprime généralement en mol · L⁻¹ ou en g · L⁻¹.

Le soluté pur en excès, non dissous (solide, liquide ou gazeux), et la solution saturée constituent toujours, par définition, deux phases distinctes qui sont en équilibre. Ainsi dans une solution saturée de chlorure de sodium, le chlorure de sodium solide est en équilibre avec les ions Na⁺ et Cl⁻ contenus dans la solution.



Comme tous les équilibres, celui-ci peut être réalisé de deux façons : à partir de soluté et de solvant pur (sens 1, dissolution), ou à partir d'une solution non saturée qui le devient et laisse se séparer d'elle du soluté pur (sens -1, précipitation). Cette seconde éventualité peut résulter du refroidissement d'une solution saturée à chaud, si la solubilité diminue au refroidissement. La précipitation peut aussi se produire grâce à l'introduction séparée dans le solvant de deux espèces ioniques qui s'unissent pour former un précipité.

Ainsi, l'introduction dans une solution contenant des ions Ag⁺ (solution de nitrate d'argent AgNO₃ par exemple) d'une quantité égale d'ions Cl⁻ (apportés par du chlorure de sodium NaCl) peut créer sur le moment une concentration en ions Cl⁻ et Ag⁺ supérieure à ce qu'elle est dans une solution saturée de chlorure d'argent AgCl. Une partie de ces ions s'élimine alors de la solution, sous la forme d'un précipité de chlorure d'argent, et il ne reste en solution que les concentrations en Ag⁺ et Cl⁻ correspondant à la solubilité de AgCl. On a de cette façon réalisé l'équilibre :



en formant AgCl à partir des ions Ag⁺ et Cl⁻.

La suite de ce chapitre concerne exclusivement les solutions aqueuses de composés ioniques. Ceux-ci sont toujours solides à l'état pur à la température ordinaire, et ils seront considérés comme toujours totalement dissociés en ions dans leurs solutions aqueuses (ils le sont pratiquement

tous). Par ailleurs, on supposera qu'il ne se produit pas de réaction entre les ions et l'eau (si ce n'est leur solvatation [19.1.1], et en particulier pas de réaction acide-base.

b) Influence de la structure

La seule idée générale qui puisse être retenue ici est qu'une parenté de structure favorise la solubilité, du fait que la force des interactions n'est pas très différente dans le solvant pur, dans le soluté pur et dans la solution.

Le benzène C_6H_6 et le tétrachlorométhane CCl_4 sont deux liquides non polaires. Entre leurs molécules respectives, il n'existe que des forces de London, faibles et peu différentes ; les interactions C_6H_6/CCl_4 étant du même ordre de grandeur que les précédentes, il n'y a donc aucune raison pour que ces liquides en présence l'un de l'autre, restent à l'état de corps purs séparés. Leur solubilité mutuelle est totale.

Il en est de même pour l'eau et le méthanol CH_3OH , qui sont deux liquides associés par liaisons hydrogène. Le même type d'interaction existe aussi entre eux, dans leur solution, et leur miscibilité est également totale.

Par contre, l'eau et le tétrachlorométhane sont extrêmement peu solubles l'un dans l'autre. La forte association des molécules d'eau, à rompre dans les deux cas, que l'eau soit soluté ou solvant, ne peut pas être remplacée par une association mixte H_2O/CCl_4 aussi forte.

Pour des raisons analogues, les composés ioniques ne sont solubles que dans les solvants polaires et les différences de solubilité entre eux s'expliquent par une solvatation plus ou moins forte, en fonction notamment du volume des ions.

c) Influence de la température

Sans qu'il soit nécessaire d'entrer dans un raisonnement détaillé, le principe de Le Chatelier [17.5] permet de prévoir l'effet d'une variation de température sur la solubilité. La solution saturée est en équilibre avec le soluté non dissous.

Dans le cas d'une augmentation de température, le système réagit dans le sens qui ferait diminuer la température. Si la dissolution est endothermique, alors la solubilité augmente, et c'est le cas le plus fréquemment observé. Les variations de solubilité peuvent être très importantes, comme le montre l'exemple du nitrate de potassium KNO_3 : sa solubilité dans l'eau est égale à $133 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 0°C et à $2470 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 100°C .

Si la dissolution est exothermique, la solubilité diminue au contraire lorsque la température augmente.

C'est toujours le cas pour les gaz, qui sont moins solubles à chaud qu'à froid. Leur dissolution dans un liquide est en effet exothermique, car il n'y aura pas de travail à fournir pour séparer les molécules gazeuses, qui le sont déjà. Quand on fait chauffer de l'eau, il apparaît des bulles gazeuses au fond de la casserole, bien avant que ne commence l'ébullition. Ce sont des bulles d'air, produites, dans la région la plus chaude, par le dégazage de l'eau. Celle-ci se sature à froid de dioxygène et de diazote, dont la solubilité diminue à chaud (pour N_2 : $2,33 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ à 0°C et $1,32 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ à 60°C).

Les variations de la solubilité avec la température sont mises à profit pour séparer les constituants d'un mélange par **cristallisation fractionnée**. Une solution saturée à chaud par le

mélange laisse cristalliser plus ou moins sélectivement, au cours de son refroidissement, celui des constituants dont la solubilité diminue le plus.

d) Effet de la pression

Le principe de Le Chatelier permet également de prévoir l'effet d'une modification de la pression qui s'exerce sur la solution. Mais cet effet n'existe que si la dissolution s'accompagne d'une variation de volume.

Ce n'est le cas, de manière significative, que pour la dissolution des gaz dans les liquides. Le volume diminue lorsque le gaz se dissout et, par suite, une élévation de pression favorise la dissolution, c'est-à-dire augmente la solubilité. Si la pression diminue, une partie du gaz qui s'était dissous doit s'éliminer de la solution.

Les boissons gazeuses contiennent du dioxyde de carbone dissous sous pression. À l'ouverture de la bouteille, la pression retombe à la valeur de la pression atmosphérique et une partie du gaz se dégage, sous la forme de bulles qui prennent naissance en divers points de la solution. Les problèmes liés à la plongée sous-marine constituent une autre illustration du même phénomène. En profondeur, sous l'effet d'une pression supérieure à la pression atmosphérique, le sang dissout une certaine quantité supplémentaire de diazote et, lors de la remontée, il risque de se former des bulles de gaz dans les vaisseaux.

2.2 Produit de solubilité

Entre un composé ionique AB et la solution saturée des ions A^{x+} et B^{x-} qui résultent de sa dissociation en solution, il existe l'équilibre :



auquel s'applique la loi d'action des masses [17.4] :

$$\frac{a_{A^{x+}} \cdot a_{B^{x-}}}{a_{AB}} = K \quad (1)$$

(a = activités relatives de chaque espèce à l'équilibre ; K = constante d'équilibre).

L'activité relative du solide pur étant égale à 1 :

$$a_{A^{x+}} \cdot a_{B^{x-}} = K \quad (2)$$

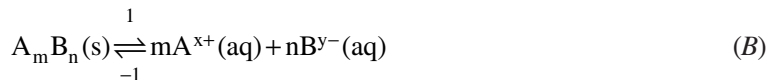
Si la solution est suffisamment diluée, la relation se simplifie sous la forme :

$$K_s = \frac{[A^{x+}]_{\text{éq}}}{c^0} \times \frac{[B^{x-}]_{\text{éq}}}{c^0} = [A^{x+}]_{\text{éq}} [B^{x-}]_{\text{éq}} \quad (3)$$

Avec $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La constante d'équilibre K_s porte le nom particulier de **produit de solubilité**. Il n'a ni dimension, ni unité ; une table de produits de solubilités se trouve dans l'Annexe 7.

Plus généralement, le produit de solubilité d'un composé ionique A_mB_n , qui se dissocie en solution selon l'équation stœchiométrique :



est défini par la relation :

$$[A^{x+}]_{\text{eq}}^m [B^{y-}]_{\text{eq}}^n = K_s \quad (4)$$

Exemples Le produit de solubilité de $Mg(OH)_2$, qui se dissocie en $Mg^{2+} + 2HO^-$, est $K_s = [Mg^{2+}]_{\text{eq}} [HO^-]_{\text{eq}}^2$; celui de Bi_2S_3 , qui se dissocie en $2Bi^{3+} + 3S^{2-}$, est

$$K_s = [Bi^{3+}]_{\text{eq}}^2 [S^{2-}]_{\text{eq}}^3.$$

Comme toute constante d'équilibre, le produit de solubilité dépend de la température et n'a de signification que si la solution est saturée, en présence d'un excès de soluté solide pur.

On peut définir un produit de solubilité pour n'importe quel composé ionique. Mais on n'utilise cette notion qu'à propos de composés très peu solubles, dits souvent « insolubles ». Les produits de solubilité ont donc, d'une manière générale, des valeurs très faibles, pour la plupart comprises entre $1 \cdot 10^{-5}$ et $1 \cdot 10^{-50}$. Les concentrations ioniques sont de ce fait toujours très faibles et peuvent remplacer sans problème les activités dans (2).

a) Prédiction des transformations

D'une manière générale, la prédiction du sens dans lequel un système peut évoluer spontanément repose sur la comparaison de la valeur du quotient de réaction Q dans l'état où se trouve le système et de la constante d'équilibre K . Dans le cas présent, le quotient de réaction Q est l'expression $[A^{x+}]^m \cdot [B^{y-}]^n$, et la constante d'équilibre est K_s .

Trois cas peuvent se présenter :

- $Q < K_s$: le système n'est pas en équilibre. Pour qu'il y parvienne, Q doit augmenter. On observe donc la dissolution (et la dissociation) du soluté pur, jusqu'à ce que les concentrations ioniques soient telles que $Q = K_s$ (s'il y a suffisamment de soluté pur pour que cela se réalise) ;
- $Q = K_s$: le système est en équilibre. On n'observe ni dissolution, ni précipitation ; la solution est juste saturée ;
- $Q > K_s$: pour atteindre l'équilibre, le système doit évoluer dans le sens de la précipitation ; on observe une précipitation, qui s'arrête lorsque les concentrations ioniques ont suffisamment diminué pour que $Q = K_s$. Cette situation particulière peut exister lors du mélange de deux composés ioniques, apportant chacun l'une des deux espèces A^{x+} et B^{y-} (exemple $NaCl$ et $AgNO_3$, [19.2.1]).

b) Relation solubilité-produit de solubilité

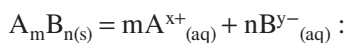
Dans une solution saturée d'un composé ionique AB, la quantité de AB dissoute est totalement dissociée en ions A^{x+} et B^{y-} . Si la solubilité, $s(AB)$, du composant AB est définie par la quantité maximale (en mol) de AB dissoute dans un litre de solvant, on peut alors écrire :

$$[A^{x+}]_{\text{éq}} = [B^{y-}]_{\text{éq}} = s(AB) \text{ soit } K_s = s(AB)^2$$

et en déduire :

$$s(AB) = \sqrt{K_s}$$

Pour un composé $A_m B_n$, qui se décompose selon l'équation :



$$[A^{x+}]_{\text{éq}} = m s(A_m B_n)$$

$$[B^{y-}]_{\text{éq}} = n s(A_m B_n)$$

Le produit de solubilité peut alors s'écrire :

$$K_s = (m s(A_m B_n))^m \times (n s(A_m B_n))^n = m^m \cdot n^n \times (s(A_m B_n))^{m+n}$$

On en déduit: $s(A_m B_n) = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$

Exemple Le produit de solubilité du phosphate de lithium Li_3PO_4 est $3,2 \cdot 10^{-3}$ (à 25 °C). Quelle est sa solubilité ? Quelles sont les concentrations des ions Li^+ et PO_4^{3-} dans la solution saturée ? L'application de la relation précédente, avec $m = 3$ et $n = 1$, donne $s = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $[Li^+]_{\text{éq}} = 3s = 3,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $[PO_4^{3-}]_{\text{éq}} = s = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

c) Mesure du produit de solubilité

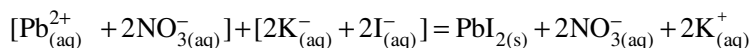
La mesure expérimentale de K_s passe par la détermination des concentrations ioniques dans la solution saturée. Il est difficile de mesurer, avec une bonne précision, des concentrations très faibles par un dosage chimique, car l'imprécision des mesures (mesures de volume, par exemple) devient du même ordre que les grandeurs à mesurer, ou même plus grande.

Mais on peut utiliser une méthode électrochimique, en mesurant le potentiel d'électrode d'une demi-pile dans laquelle se trouve la solution saturée. Ce potentiel est en effet directement lié à la concentration ionique (voir exercice 19.a).

2.3 Réactions de précipitation

Les réactions de précipitation envisagées ici sont celles qui conduisent à un composé insoluble (en réalité très peu soluble), qui précipite, à la suite du mélange des solutions de deux réactifs solubles, apportant chacun l'un des deux ions du composé insoluble.

Exemple Précipitation d'iodure de plomb PbI_2 , par mélange d'une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, apportant les ions Pb^{2+} , et d'une solution d'iodure de potassium KI , apportant les ions I^- :



Les ions NO_3^- et K^+ restent en solution car ils correspondent à un composé très soluble (nitrate de potassium KNO_3).

En chimie préparative ce type de réaction permet d'obtenir facilement certains composés, qui se séparent d'eux-mêmes de la solution et qu'on récupère par une simple filtration. En chimie analytique, on utilise souvent la formation d'un précipité pour :

- identifier les ions présents dans une solution par l'obtention d'un précipité caractéristique (par sa couleur notamment). *Exemple* : précipité de bleu de Prusse caractéristique des ions Fe^{3+} , obtenu par action de l'hexacyanoferrate (II) de potassium ;
- doser un ion dans une solution en le faisant passer en totalité dans un précipité, qu'on peut filtrer, sécher et peser (méthode gravimétrique). *Exemple* : dosage des ions sulfate par addition d'un sel soluble de baryum et pesée du précipité de sulfate de baryum obtenu ;
- séparer des espèces ioniques. Ainsi l'addition, en quantité suffisante, de HCl dans une solution contenant diverses espèces ioniques provoque-t-elle l'élimination, sous forme d'un précipité, de tous les cations de métaux dont le chlorure est très peu soluble (plomb, argent, mercure (I)) ; les autres cations restent en solution.

Il est donc nécessaire de savoir si, dans des conditions données, il doit se produire une précipitation, et dans quelle mesure elle est totale.

Exemple 1. Se forme-t-il un précipité dans une solution contenant $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et dans laquelle on ajoute une solution de HCl jusqu'à la concentration en HCl de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Le seul précipité qui pourrait se former est PbCl_2 , dont le produit de solubilité est $K_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$. L'expression de ce produit de solubilité en fonction des concentrations ioniques est $K_s = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}^2$. Comme $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (HCl , acide fort, est totalement dissocié), le quotient de réaction vaut $Q = (0,01) \times (0,01)^2 = 1,0 \cdot 10^{-6}$. Q étant plus petit que K_s , il n'y aura pas de précipitation.

Si on augmente la concentration en HCl , c'est-à-dire en ions Cl^- , on peut provoquer la précipitation. Elle se produira si Q devient supérieur à K_s , ce qui suppose $[\text{Cl}^-] > 0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exemple 2. Se forme-t-il un précipité si on mélange 100 mL d'une solution de nitrate de plomb à $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 400 mL d'une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 à $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Le nitrate de sodium NaNO_3 est très soluble et seul le sulfate de plomb, très peu soluble ($K_s = 1,6 \cdot 10^{-8}$) pourrait précipiter. Le volume ayant augmenté, les concentrations initiales ont varié. Le nitrate de plomb a été dilué cinq fois et, dans la

nouvelle solution, $[\text{Pb}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-3}/5 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentration du sulfate de sodium a été multipliée par 4/5 et la nouvelle concentration des ions sulfate est $[\text{SO}_4^{2-}] = (4 \cdot 10^{-2}) \times 4/5 = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le quotient de réaction pour le sulfate de plomb vaut donc $Q = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,9 \cdot 10^{-5}$. Q étant plus grand que K_s , il se produit une précipitation.

2.4 Modification de la solubilité par effet d'ion commun

La solubilité d'un composé ionique $A_m B_n (A_m^{x+}, B_n^{y-})$ est diminuée en présence d'ions A^{x+} ou B^{y-} apportés par un autre composé. L'ion commun peut se trouver déjà en solution avant la dissolution de $A_m B_n$, ou être introduit dans une solution saturée de $A_m B_n$, où il provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens de la précipitation. À concentration égale de ces ions communs, le résultat est le même.

Exemple Quelle est la solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 ($K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$) dans une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 dont la concentration est $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

L'équation stœchiométrique pour la dissolution de Ag_2CrO_4 est $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$. Si s est sa solubilité dans l'eau pure, les concentrations ioniques dans une solution saturée sont telles que $[\text{Ag}^+] = 2s$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = s$ et $K_s = 4s^3$. Mais dans la solution de chromate de potassium saturée en chromate d'argent la concentration effective totale en ions CrO_4^{2-} comprend à la fois les ions qui proviennent de K_2CrO_4 et ceux qui proviennent de Ag_2CrO_4 . En appelant s' la solubilité du chromate d'argent dans cette solution, on a $[\text{CrO}_4^{2-}] = [s'] + 0,10$.

Par suite :

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2[s'])^2([s'] + 0,10) = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

En négligeant s' (certainement très petit) devant 0,10, soit $K_s \approx (2[s'])^2 \times 0,10 = 1,1 \cdot 10^{-12}$

on en déduit que $s' = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (l'approximation étant donc légitime). À titre de comparaison, la solubilité du chromate d'argent dans l'eau pure, déduite de la valeur de son produit de solubilité est $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit quarante fois plus grande.

Si on veut éliminer par précipitation une espèce ionique d'une solution, et si on n'utilise que la quantité de réactif *a priori* nécessaire (selon l'équation stœchiométrique), l'élimination n'est pas totale. Il reste en solution une concentration de l'ion à éliminer correspondant à la solubilité du corps qui a précipité. Par exemple, si on élimine les ions Ag^+ sous forme de chromate d'argent, par addition de chromate de potassium (exemple ci-dessus), la concentration résiduelle en Ag^+ est égale au double de la solubilité du chromate d'argent, soit $(6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \times 2 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Mais le calcul précédent montre que si on utilise un excès de réactif (K_2CrO_4), la solubilité du chromate d'argent diminue, et la concentration résiduelle des ions Ag^+ aussi. La précipitation des ions Ag^+ est d'autant plus complète qu'on utilise un plus grand excès de chromate de potassium (voir exercice 19.c).

QUESTION 19.C

Quelle valeur devrait atteindre la concentration en chromate de potassium pour que l'élimination des ions argent contenus dans une solution soit totale ?

2.5 Influence du pH sur la solubilité

Le pH est, d'un point de vue pratique, un facteur important sur lequel on peut agir facilement, pour modifier (augmenter ou diminuer) les solubilités. Son mode d'action n'a rien de particulier : il intervient sur la solubilité si les ions H_3O^+ et HO^- participent directement à l'équilibre de dissolution (cas des hydroxydes métalliques, par exemple), ou s'ils déterminent la concentration d'espèces qui y participent, par le jeu d'équilibres acidobasiques.

Exemple L'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ a un produit de solubilité $K_s = [Mg^{2+}]_{\text{éq}} \times [HO^-]_{\text{éq}}^2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$. Sa solubilité dépend de la concentration en ions HO^- (effet d'ion commun), qui est elle-même fonction du pH de la solution.

- Quelle est la solubilité de $Mg(OH)_2$ à pH 9 ? La valeur de $[Mg^{2+}]$ donne une mesure de solubilité, qui vaut donc $[s] = [Mg^{2+}]_{\text{éq}} = K_s/[HO^-]^2_{\text{éq}}$. Si pH = 9, $[HO^-] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, et par suite $s = 1,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- Si on ajoute une base à une solution contenant $0,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de chlorure de magnésium, à quel pH commencera la précipitation de l'hydroxyde $Mg(OH)_2$? Elle commencera à partir du moment où le système sera au moins à la saturation donc lorsque Q sera devenu égal à K_s , c'est-à-dire $[HO^-]^2 = K_s/[Mg^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-11}/5 \cdot 10^{-1} = 3,6 \cdot 10^{-11}$, ou encore $[HO^-] = 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Cette valeur correspond à $[H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-14}/[HO^-] = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et pH = 8,77.

3 Équilibres de complexation

3.1 Complexes métalliques

Un ion métallique M^{n+} , en solution aqueuse, attire les molécules d'eau, qui sont polaires, et en fixe autour de lui un certain nombre, plus ou moins fortement. C'est le phénomène de la solvation [19.1.1].

Mais nous avons vu que certains ions forment avec l'eau un véritable composé défini, stable, dans lequel l'interaction entre l'ion et chaque molécule d'eau est une véritable liaison chimique. Ainsi, l'ion Cu^{2+} forme-t-il dans l'eau un hydrate de formule $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, responsable de la couleur bleue des solutions de sels de cuivre (II) (sulfate $CuSO_4$, chlorure $CuCl_2$, etc.). Cet

hydrate peut, par ailleurs, être solvaté, mais les molécules d'eau de solvation ne sont pas prises en compte dans sa formule.

De tels hydrates sont des exemples de complexes, définis et décrits d'une manière plus générale dans ce qui suit. Ce type de combinaisons a été particulièrement étudié par Alfred Werner (chimiste suisse, 1866-1919, prix Nobel 1913).

a) Définitions

Les **complexes métalliques**, dont il est question dans la suite, résultent de l'association d'un cation métallique, qui y occupe une position centrale, et d'un certain nombre d'espèces, moléculaires ou ioniques, liées à lui, qu'on appelle **ligands**.

La plupart des ions métalliques peuvent former des complexes, mais c'est particulièrement le cas pour ceux des métaux de transition.

Les ligands, qui ne sont pas nécessairement tous identiques dans un complexe, peuvent être des molécules comme H_2O ou NH_3 , ou des anions comme Cl^- (chlorure), Br^- (bromure), CN^- (cyanure), NO_2^- (nitrite), etc. Des molécules organiques, parfois très complexes, peuvent aussi jouer le rôle de ligands ; des exemples en seront donnés plus loin.

La charge électrique globale d'un complexe est égale à la somme algébrique des charges de l'ion métallique central et de celles des ligands, lorsque ceux-ci sont ioniques. Elle est indiquée à l'extérieur des crochets qui encadrent la formule du complexe. On rappelle généralement, dans cette formule, le degré d'oxydation [20.1.4] de l'ion métallique, égal à la charge qu'il possédait initialement.

Exemples

Ion central	Ligand(s)	Complexe
Ag^+	NH_3	$[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]^+$
Hg^{2+}	Cl^-	$[\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$
Co^{3+}	NO_2^-	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
Al^{3+}	H_2O et HO^-	$[\text{Al}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$
Pt^{2+}	NH_3 et Cl^-	$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

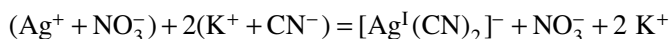
On peut observer que le complexe du dernier exemple n'est pas un ion mais une molécule, puisque sa charge se trouve être nulle.

L'**indice de coordination** est le nombre de liaisons formées par l'ion central avec les ligands. Il dépend, entre autres, du rayon de l'ion et de son degré d'oxydation. Ses valeurs les plus fréquentes sont 2, 4 et 6, comme dans les exemples ci-dessus.

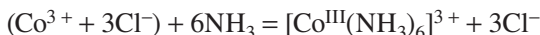
► Formation des complexes

Les complexes se forment, en solution, par la réaction d'un composé ionique dont la dissociation fournit l'ion métallique, avec un autre composé ionique qui fournit les ligands, ou avec les molécules de ligands.

Exemples Le complexe $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ se forme par la réaction du nitrate d'argent AgNO_3 avec le cyanure de potassium KCN :



L'action de l'ammoniac NH_3 sur le chlorure de cobalt (III) CoCl_3 donne le complexe : $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



Les complexes constituent, associés à un ion simple de charge opposée (K^+ , Cl^- , etc.), des composés ioniques solides cristallisés, comme l'hexacyanoferrate (II) de potassium $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ou le chlorure d'hexammine cobalt (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. En solution aqueuse, ces composés sont dissociés, mais leur dissociation laisse intact le complexe.

Exemples L'hexacyanoferrate (II) de potassium se dissocie selon l'équation stœchiométrique :



Le chlorure d'hexammine cobalt (III) se dissocie selon l'équation stœchiométrique :



b) Point sur la nomenclature des complexes

Pour nommer les ligands, deux règles sont à connaître.

Dans le cas de ligands anioniques, une terminaison par « o » est ajoutée au nom de l'anion.

Exemples : $\text{F}^- \rightarrow$ fluoro, $\text{CN}^- \rightarrow$ cyano, $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ sulfato, $\text{HO}^- \rightarrow$ hydroxo...

Dans le cas de ligands neutres, le nom usuel des molécules est utilisé, à quelques exceptions¹ près :

Exemples : $\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow$ méthanimine ; $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow$ 1,2-diaminoéthane (noté de façon abrégée *en*)

¹ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ aqua ; $\text{NH}_3 \rightarrow$ ammine (avec 2 « m ») ; $\text{CO} \rightarrow$ carbonyle

Pour nommer les complexes, la règle suivante s'applique : le nombre et la nature des ligands dans le complexe sont mentionnés en premier puis le nom de l'ion central (qui variera selon que le complexe est chargé positivement (ou neutre) ou négativement) suivi de son degré d'oxydation entre parenthèses.

Si le complexe est positif (ou neutre), le nom de l'élément central est conservé

Exemples : $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightarrow$ diammine argent (I) ; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \rightarrow$ hexaqua fer (III) ;

$\text{Fe}(\text{CO})_5$: pentacarbonyle fer (0)

Si le complexe est chargé négativement, on ajoute la terminaison « ate » au nom de l'élément central

Exemples : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ hexacyanoferrate (III), communément appelé ferricyanure

(les ferricyanures réagissent sur les sels ferreux pour donner le bleu de Prusse, pigment qui était utilisé dans les cyanotypes).

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ hexacyanoferrate (II), communément appelé ferrocyanure

(le ferrocyanure de sodium est utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme antiagglomérant ; on le retrouve dans le sel de cuisine sous le code E535).

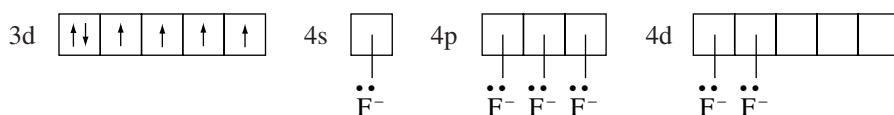
c) Structure électronique et géométrie

La **structure électronique** des complexes peut être décrite selon le modèle donneur-accepteur de la **coordinence** [5.2], repris également dans la définition de l'acidobasicité selon Lewis [18.1.5]. Les liaisons entre l'ion métallique central et les ligands résultent de la mise en commun d'un doublet libre apporté par le ligand (donneur), en utilisant une lacune électronique de l'ion central (accepteur). La caractéristique commune à tous les ligands est donc de posséder au moins un doublet libre (non liant).

Pour expliquer les propriétés magnétiques des complexes, certains étant diamagnétiques et d'autres paramagnétiques [7.2], on est conduit à admettre des schémas de structure correspondant à des états de valence différents pour l'ion central.

L'ion métallique peut rester dans son état fondamental. C'est le cas lorsque les ligands ont un caractère donneur peu marqué, en raison d'une forte électronégativité de l'atome porteur du doublet libre (ligands à champ faible : F^- , H_2O , etc.).

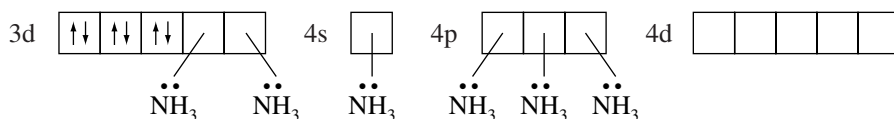
Exemple $[\text{CoF}_6]^{3-}$: à partir de l'ion central Co^{3+} de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^6$



La présence d'électrons en nombre impair confère à ce complexe un caractère paramagnétique.

Mais si le ligand a un caractère donneur fort (ligands à champ fort : NH_3 , CN^- , etc.) le complexe est mieux décrit à partir d'un autre état de valence de l'ion central, dans lequel le maximum d'électrons sont appariés.

Exemple $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



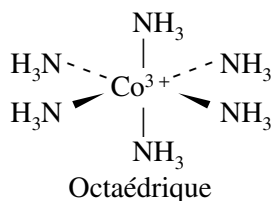
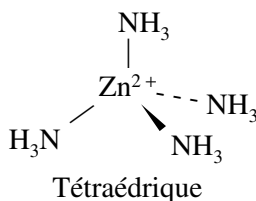
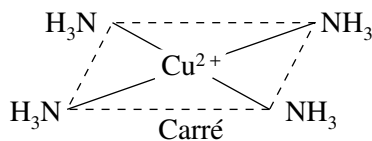
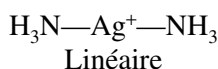
En l'absence d'électron(s) non apparié(s), cet ion est diamagnétique.

La modification des niveaux d'énergie électronique, spécialement ceux des électrons d, provoquée par la complexation d'un ion métallique, permet d'interpréter les spectres d'absorption [3.1.3] des complexes, et d'expliquer qu'ils soient souvent fortement colorés (verts, bleus, rouges, violets, jaunes, etc.). Ainsi une solution de sulfate de cuivre (II) est bleu clair (couleur de l'hydrate $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$), l'addition d'ammoniaque la fait devenir bleu très foncé (formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, par une réaction d'échange entre les molécules H_2O et NH_3), et l'addition d'acide chlorhydrique la fait devenir jaune (formation, toujours par réaction d'échange, du complexe $[\text{CuCl}_4]^{2-}$).

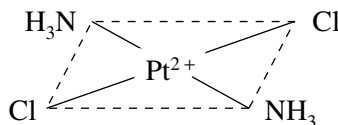
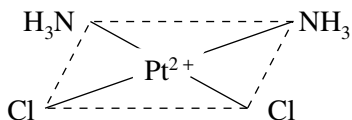
La **structure géométrique** des complexes, c'est-à-dire l'orientation des liaisons autour de l'ion central, ne peut pas se déduire des règles de Gillespie [6.2.1] qui, entre autres difficultés, ne prennent pas en compte les électrons non appariés.

La très grande majorité des complexes à ligands simples relèvent de quatre types géométriques, selon leur indice de coordination n : linéaires ($n = 2$), carrés ou tétraédriques ($n = 4$) et octaédriques ($n = 6$).

Exemples



Les complexes présentent fréquemment des cas de stéréoisomérie [6.3]. Il peut s'agir de diastéréoisomérie, comme dans l'exemple suivant :

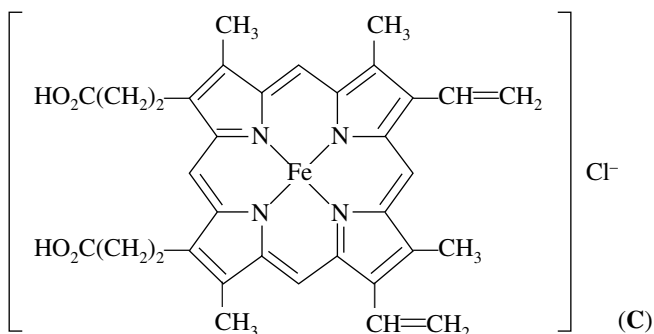
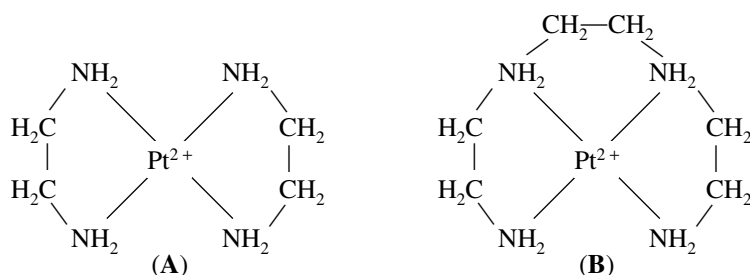


ou d'énantiométrie (voir exercices 6.d et 19.f).

► Chélates

Certaines molécules, ou certains ions, organiques notamment, possèdent deux ou plusieurs sites donneurs. Ces espèces peuvent donc tenir le rôle de deux ou plusieurs ligands simples. On dit que ce sont des ligands bidentés (deux sites), tridentés (trois sites), etc. polydentés (plusieurs sites). Les complexes qu'ils forment sont appelés **chélates** (prononcez « kélates »).

Exemples L'éthylènediamine $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ peut jouer le même rôle que deux molécules d'ammoniac, comme dans le complexe (A) ci-dessous. La triéthylènetétramine $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, en prenant une forme convexe, peut former quatre liaisons de coordination avec un ion métallique (complexe (B) ci-dessous).



Diverses molécules organiques cycliques de la famille des porphyrines peuvent également complexer un ion métallique, qui se loge dans un trou au centre de la molécule. Dans l'hème (complexe (C) ci-dessus), associée avec une protéine pour constituer l'hémoglobine du sang, cet ion est Fe^{2+} (forme réduite) ou Fe^{3+} (forme oxydée).

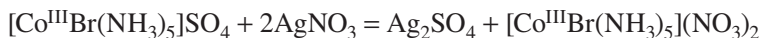
On peut faire la synthèse de molécules creuses dont la cavité, dans laquelle se trouvent les sites donneurs, soit exactement ajustée au volume d'un ion métallique donné, ou même à la forme d'un cation plus complexe, comme l'ion ammonium NH_4^+ qui est tétraédrique. Ces molécules sont donc capables de fixer très sélectivement une espèce ionique parmi d'autres, et de la séquestrer. La synthèse de telles molécules a été développée en France, par J.-M. Lehn (prix Nobel de chimie, 1987).

d) Propriétés chimiques

L'ion central et les ligands constitutifs d'un complexe ne présentent plus leurs caractères chimiques habituels. On dit qu'ils sont dissimulés.

Exemples

- Le complexe $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]^+$ ne donne pas de précipité en présence d'ions Cl^- , alors que les ions Ag^+ non complexés en donnent un (AgCl).
- Les ions SO_4^{2-} et les ions Br^- donnent avec les ions Ag^+ , un précipité, car les composés Ag_2SO_4 et AgBr sont très peu solubles. Mais le composé $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Br}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$, qui contient à la fois Br^- et SO_4^{2-} , réagit en solution aqueuse avec le nitrate d'argent selon l'équation stœchiométrique :

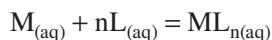


L'ion SO_4^{2-} , extérieur au complexe et dissocié de celui-ci dans la solution, réagit normalement ; Br^- , intérieur au complexe, est dissimulé à ses réactifs habituels et ne réagit pas avec Ag^+ .

3.2 Constante d'équilibre de complexation

Les réactions en solution par lesquelles se forment les complexes (réactions de complexation) peuvent se produire dans les deux sens. Elles conduisent à un équilibre chimique, auquel s'applique normalement la loi des équilibres [17].

Pour la réaction de complexation suivante :



(Remarque : les charges portées par l'élément central M et/ou les ligands L n'apparaissent pas ici pour simplifier l'écriture).

L'application de la loi de masse conduit à écrire :

$$K = \frac{(a_{\text{ML}_n})_{\text{éq}}}{(a_{\text{M}})_{\text{éq}} \times (a_{\text{L}})_{\text{éq}}^n}$$

(a = activités relatives de chaque espèce à l'équilibre ; K = constante d'équilibre)

Dans le cas de solutions diluées, il est possible d'assimiler les activités relatives des espèces (toutes en solution) à leurs concentrations exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ rapportées à $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La constante d'équilibre correspondante, appelée **constante de complexation** est notée K_c (parfois K_F ou encore β_n).

$$K_c = \frac{[\text{ML}_n]_{\text{éq}}}{[\text{M}]_{\text{éq}} \times [\text{L}]_{\text{éq}}^n}$$

Exemple Pour la réaction $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 2\text{NH}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}$:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} [\text{NH}_3]_{\text{éq}}^2} = 1,6 \cdot 10^7$$

Les constantes de complexation sont en général très grandes, et les réactions correspondantes presque totales. On trouve parfois commode d'utiliser la constante d'équilibre de la réaction opposée (réaction de décomposition du complexe) ; la constante de décomposition K_d est égale à $1/K_c$. Une table de constantes de complexation est donnée en annexe 7b.

QUESTION 19.D

Il a été question plusieurs fois déjà, dans ce chapitre, de réactions avec l'ammoniac, c'est-à-dire, en fait, avec une solution aqueuse d'ammoniac. Or, dans cette solution, il s'établit un équilibre acidobasique, et d'autres espèces sont également présentes. Peut-on justifier de n'avoir pas pris en compte l'existence de cet équilibre ? La concentration en NH_3 qui figure dans l'expression de K_c est-elle la concentration initiale en ammoniac dissous, ou la concentration effective des molécules NH_3 dans la solution, compte tenu de l'équilibre acidobasique ?

3.3 Complexation et solubilité

En versant une solution de chlorure de sodium dans une solution de nitrate d'argent, on fait précipiter du chlorure d'argent (sauf si ces deux solutions sont tellement diluées que le produit $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ n'atteint pas la valeur du produit de solubilité du chlorure d'argent).

Mais si, ensuite, on verse de l'ammoniaque (solution aqueuse d'ammoniac NH_3) dans l'ensemble « solution + précipité », on voit le précipité disparaître. Il se redissout, et, apparemment, la solubilité du chlorure d'argent augmente dans ces conditions.

L'ammoniac n'exerce en réalité aucune action directe sur le précipité, mais forme avec les ions Ag^+ de la solution le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. De ce fait, la concentration en ions argent $[\text{Ag}^+]$ diminue, et prend une valeur extrêmement faible puisque la constante de complexation vaut $1,6 \cdot 10^7$ (réaction de complexation quasi totale). Le produit $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ devient alors inférieur au produit de solubilité K_s de AgCl et du solide passe en solution jusqu'à ce que $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ soit de nouveau égal à K_s . Si la quantité de AgCl solide n'est pas trop importante, la dissolution peut être totale avant que cela n'arrive.

La solubilité du chlorure d'argent a donc augmenté, en ce sens qu'on a pu, en présence d'ammoniaque, en dissoudre davantage que dans l'eau pure. Mais on ne retrouve pas, pour autant, dans la solution des concentrations ioniques $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ égales à la quantité de AgCl dissoute. Les ions Ag^+ ont pratiquement disparu, séquestrés dans le complexe, et seuls les ions Cl^- témoignent, par leur concentration, de la quantité de AgCl dissoute, c'est-à-dire de la solubilité de AgCl dans ces conditions.

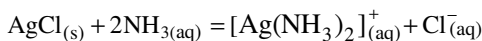
L'introduction préalable de la même quantité d'ammoniaque dans la solution de nitrate d'argent, avant l'addition de chlorure de sodium, conduirait au même résultat final. La présence d'ammoniaque peut empêcher la précipitation de AgCl , ou tout au moins, selon les concentrations mises en jeu, limiter la masse du précipité.

Le calcul permet de vérifier qu'effectivement la solubilité de AgCl est plus grande en présence d'ammoniac.

La solubilité de AgCl dans l'eau pure vaut $s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [19.2.2b].

Combien vaut-elle dans une solution d'ammoniac à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

L'équation stœchiométrique de la réaction globale de dissolution du chlorure d'argent dans cette solution est :



et sa constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur de la fraction ci-dessus par $[\text{Ag}^+]$, on fait apparaître la relation $K = K_c \times K_s$, qui permet de calculer K . On trouve ainsi : $K = 1,6 \cdot 10^7 \times 1,6 \cdot 10^{-10} = 2,56 \cdot 10^{-3}$.

La dissolution de AgCl fournit des ions Cl^- , dont la concentration est une mesure de la solubilité s' de AgCl , et des ions Ag^+ , dont la quasi-totalité est consommée dans la formation du complexe. On peut négliger la concentration des ions Ag^+ non complexés devant celle du complexe, et considérer que $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. D'autre part, la valeur de la concentration en ammoniacque à l'équilibre est égale à 1 (valeur de la concentration initiale) – $2[\text{Cl}^-]$ (la formation d'un ion Cl^- s'accompagne de la consommation de deux molécules NH_3). On peut donc écrire :

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]^2}{(1 - 2[\text{Cl}^-])^2} = 2,56 \cdot 10^{-3}$$

d'où : $[s'] = [\text{Cl}^-] = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

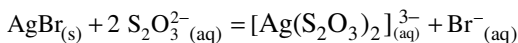
Dans une solution d'ammoniac à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, AgCl est presque 4 400 fois plus soluble que dans l'eau pure. Mais il ne s'agit pas d'une simple dissolution, puisqu'il se produit une réaction entre la solution et les ions Ag^+ qui y apparaissent.

Il n'est pas possible de citer toutes les applications, extrêmement nombreuses, des complexes et des réactions de complexation. Les quelques exemples suivants en montreront au moins la diversité.

- En chimie analytique qualitative ou quantitative, la formation de complexes est souvent utilisée pour :

- dissimuler des ions qui seraient gênants, dans un dosage par exemple, en raison d'interférences avec la réaction principale ;
- réaliser des séparations par solubilisation sélective à partir d'un mélange de précipités ;
- réaliser des dosages, à l'aide d'une solution titrée de complexant ;
- caractériser un ion par la formation d'un complexe présentant une couleur particulière.

- En photographie, la solubilisation des halogénures d'argent non réduits au cours du développement (opération du fixage, à l'aide d'un fixateur) utilise la complexation par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (ancien nom : hyposulfite) :



• En métallurgie, on extrait l'or des minerais très pauvres (environ 0,001 %) par une complexation au moyen d'ions cyanure CN^- ; le métal se trouve concentré dans un complexe d'où il est ensuite déplacé par un métal plus commun.

• Dans les traitements de purification de l'eau, pour en éliminer certains ions métalliques (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+}), on emploie des agents de chélation (capables de former des chélates) comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou, plus simplement, des polyphosphates, comme $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Ces derniers sont aussi employés dans les lessives, pour séquestrer les ions des métaux lourds (autres que les métaux alcalins), qui ont un effet nuisible sur l'action détergente. Mais ces polyphosphates ont des effets polluants graves sur les sites (lacs, mer) où sont rejetées les eaux usées.

• Parmi les mécanismes vitaux, celui qu'assure l'hémoglobine, en transportant le dioxygène des poumons aux cellules, est particulièrement essentiel. Le mécanisme de ce transport comporte la fixation d'une molécule de dioxygène par l'ion fer de l'hémoglobine, qui n'est pas saturé du point de vue de la coordination, pour donner l'oxyhémoglobine. Les intoxications par le monoxyde de carbone CO sont dues au fait que l'ion fer a plus d'affinité pour CO que pour O_2 et que CO bloque la plupart des sites capables de fixer le dioxygène. En faisant respirer du dioxygène pur, sous pression de plusieurs atmosphères, aux victimes de ces intoxications, on cherche à déplacer dans le sens favorable l'équilibre de formation de l'oxyhémoglobine, en jouant sur l'effet d'une augmentation de la pression partielle du dioxygène

Mots clés

- Chélate
- Complexe
- Constante d'équilibre de complexation
- Dissolution
- Effet d'ion commun
- Électrolytes
- Électrolytes faibles
- Électrolytes forts
- Indice de coordination
- Ligand
- Précipitation
- Produit de solubilité
- Solubilité

Savoirs et savoir-faire

- 1 Donner les définitions d'un électrolyte, de la conductivité ionique, d'un nombre de transport
- 2 Écrire la définition du produit de solubilité d'un composé ionique, connaissant l'équation stœchiométrique de sa dissociation en solution.
- 3 Calculer la solubilité, connaissant le produit de solubilité, et inversement.
- 4 Déterminer la solubilité en présence d'un autre soluté possédant un ion commun.
- 5 Prévoir s'il se produira une dissolution, ou une précipitation, dans des conditions données.
- 6 Définir un complexe, et en donner des exemples.
- 7 Écrire la formule d'un complexe, avec le degré d'oxydation de l'ion central et la charge globale, connaissant la nature de l'ion initial, la nature et le nombre des ligands.
- 8 Dénombrer les stéréoisomères d'un complexe, connaissant sa géométrie.
- 9 Calculer la solubilité d'un composé ionique peu soluble, en présence d'un complexant de l'un de ses ions ; calculer la concentration d'un complexant nécessaire pour obtenir une solubilité donnée (éviter une précipitation).



Testez-vous

Réponses p. 469

19.1 La solubilité du chlorate d'argent AgClO_3 dans l'eau pure est égale à $0,52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à une température de 15°C et sa dissolution est endothermique. À 15°C , 100 mL d'une solution de chlorate de sodium NaClO_3 sont mélangés à 100 mL d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 , les concentrations des deux solutions étant égales à $0,55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes :

- ☐ a. Le chlorate d'argent précipite.
- ☐ b. Le chlorate d'argent ne précipite pas.
- ☐ c. La solubilité du chlorate d'argent augmente quand la température augmente.
- ☐ d. La solubilité du chlorate d'argent diminue quand la température augmente.

19.2 La solubilité de l'oxalate de calcium CaC_2O_4 dans l'eau pure à une température de 18°C est égale à $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. La masse molaire de l'oxalate de calcium est égale à $128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes :

- ☐ a. À 18°C , La solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau pure est environ égale à $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ☐ b. À 18°C , le produit de solubilité, K_s , est égal à $[s(\text{CaC}_2\text{O}_4)]^2$.
- ☐ c. À 18°C , le produit de solubilité, K_s , est égal à $4 [s(\text{CaC}_2\text{O}_4)]^2$.
- ☐ d. À 18°C , le pK_s , est égal à 8,7.

19.3 La solubilité du fluorure de baryum BaF_2 dans l'eau pure est égale à $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à une température de 25°C . À cette température, du fluorure de sodium NaF ($M = 42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est ajouté à 200 mL d'une solution de fluorure de baryum, de

concentration égale à $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui abaisse la solubilité du fluorure de baryum à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont correctes :

- ☐ a. À 25°C , le produit de solubilité K_s de BaF_2 est égal à $1 \cdot 10^{-6}$.
- ☐ b. Après ajout de NaF , la concentration en ions Ba^{2+} dans la solution est égale à $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ☐ c. Après ajout de NaF , la concentration en ions Ba^{2+} dans la solution est égale à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ☐ d. La masse de fluorure de sodium ajoutée est environ égale à 0,27 g.

19.4 L'eau de mer contient entre autres, des ions Mg^{2+} à une concentration de $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des ions Ca^{2+} à une concentration de $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À de l'eau de mer, de l'hydroxyde de sodium NaOH est ajouté afin d'atteindre un pH égal à 12. Sachant que le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est égal à $1,82 \cdot 10^{-11}$ et celui de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à $5,5 \cdot 10^{-6}$, quelles affirmations sont correctes parmi les suivantes :

- ☐ a. À pH = 12, les deux hydroxydes précipitent.
- ☐ b. À pH = 12, seul l'hydroxyde de magnésium précipite.
- ☐ c. À pH = 12, la concentration en ions Mg^{2+} est augmentée d'un facteur $2,2 \cdot 10^4$ par rapport à l'eau de mer.
- ☐ d. À pH = 12, la concentration en ions Mg^{2+} est diminuée d'un facteur $3,3 \cdot 10^5$ par rapport à l'eau de mer.

19.5 Parmi les espèces suivantes, lesquelles peuvent être utilisées comme ligands pour la formation de complexes ?

- ☐ a. H_2O
- ☐ b. HO^-
- ☐ c. H^+
- ☐ d. NH_4^+
- ☐ e. Cl^-

19.6 Parmi les espèces suivantes à base de cuivre, lesquelles sont des complexes ?

- ☐ a. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$
- ☐ b. CuSO_4^-
- ☐ c. CuCl_2
- ☐ d. $\text{Cu}(\text{OH})_2$

19.7 Parmi les propositions suivantes concernant la structure électronique et géométrique des complexes, lesquelles sont exactes :

- ☐ a. Tous les ligands possèdent un doublet non liant.
- ☐ b. La structure électronique des complexes se déduit des règles de Gillespie.
- ☐ c. La structure de la majorité des complexes à ligands simples relève de quatre types géométriques.
- ☐ d. Les chélates sont des complexes particuliers.

19.8 Le bromure d'argent AgBr est un solide dont le produit de solubilité à 25°C est égal à $4,95 \cdot 10^{-13}$. Parmi les mélanges suivants, lesquels conduisent à la précipitation de bromure d'argent :

- ☐ a. 5 mL d'une solution d' AgNO_3 la concentration de $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 5 mL d'une solution de KBr à la concentration de $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- ☐ b. 5 mL d'une solution d' AgNO_3 la concentration de $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 5 mL d'une solution de KBr à la concentration de $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- ☐ c. 5 mL d'une solution d' AgNO_3 la concentration de $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 5 mL d'une solution de KBr à la concentration de $9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- ☐ d. 5 mL d'une solution d' AgNO_3 la concentration de $9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 5 mL d'une solution de KBr à la concentration de $9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

19.9 Dans un litre d'eau, 0,02 mole de nitrate d'argent AgNO_3 et 1 mole d'ammoniac NH_3 ont été dissoutes à 25°C . Puis, 1 g de bromure de sodium NaBr ($M = 102,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est ensuite ajouté à la solution. Sachant qu'à 25°C , la constante de complexation K_C de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ est égale à $1,6 \cdot 10^7$ et le produit de solubilité d' AgBr est égal à $4,95 \cdot 10^{-13}$, parmi les affirmations suivantes lesquelles sont exactes :

- ☐ a. En première approximation, 0,02 mole d' $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ a été formée avant l'ajout de NaBr .
- ☐ b. En première approximation, la concentration en ions Ag^+ avant l'ajout de NaBr est égale à $1,36 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ☐ c. Lorsque NaBr est ajouté, le bromure d'argent précipite.
- ☐ d. Lorsque NaBr est ajouté, le bromure d'argent ne précipite pas.

19.10 Parmi les propositions suivantes concernant les applications des complexes et des réactions de complexation, lesquelles sont exactes :

- ☐ a. En chimie analytique, la formation de complexes présentant une couleur particulière est souvent utilisée pour le dosage d'ions spécifiques.
- ☐ b. Dans les traitements de purification de l'eau, pour en éliminer certains ions métalliques, des ligands simples sont utilisés.

- c. En métallurgie, l'or des minerais est extrait par une complexation au moyen d'ions cyanure CN^- .
- d. Les intoxications au monoxyde carbone CO viennent du fait que l'ion fer de l'hémoglobine a plus d'affinité pour CO que pour O_2 empêchant ainsi la formation d'oxyhémoglobine.



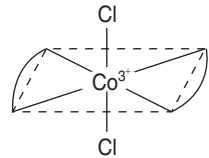
Entraînez-vous

Réponses p. 623

Une table de produits de solubilité se trouve dans l'Annexe 7.

- 19.a** Pour mesurer le produit de solubilité du bromure d'argent, on peut procéder de la manière suivante : on prépare une solution de bromure de sodium NaBr à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dans laquelle on ajoute lentement, goutte à goutte, une solution diluée de nitrate d'argent AgNO_3 , jusqu'à ce qu'un très léger trouble apparaisse, dû au début de la précipitation du bromure d'argent. On dose ensuite, dans cette solution, les ions Ag^+ , par exemple par potentiométrie.
- Comment le résultat de cet unique dosage permet-il de déterminer le produit de solubilité du bromure d'argent ?
 - Application : calculez le produit de solubilité de AgBr , sachant que la concentration des ions Ag^+ a été trouvée égale à $5 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 19.b** On peut dissoudre 0,47 g d'oxalate de magnésium MgC_2O_4 dans 500 mL d'une solution contenant déjà de l'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à la concentration de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle est la valeur du produit de solubilité de l'oxalate de magnésium (ce dernier se dissocie en Mg^{2+} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).
- 19.c** Dans une solution de nitrate d'argent à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ on introduit, dans une série d'opérations successives et indépendantes, les quantités suivantes, par litre, de chromate de potassium : $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$; $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$; $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$; $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. Calculez, dans chaque cas, la concentration résiduelle des ions Ag^+ dans la solution, après précipitation du chromate d'argent. Calculez ensuite la proportion que représente ce résidu (en %) par rapport à la concentration initiale. Que peut-on en conclure quant à l'utilité d'employer un très grand excès de réactif pour éliminer par précipitation des ions présents dans une solution ?
- 19.d** Écrivez les formules des complexes formés à partir des ions métalliques et des ligands suivants :
- | | |
|---|---|
| a. Co^{3+} et 6NO_2^- | c. Hg^{2+} et 4Cl^- |
| b. Hg^{2+} et 2CN^- | d. Cr^{3+} , $5\text{H}_2\text{O}$ et 1HO^- |
- 19.e** Quel est le degré d'oxydation du métal dans chacun des deux composés suivants :
- | | |
|---|---|
| a. $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ | b. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$ |
|---|---|

- 19.f** Combien de stéréoisomères peut-il exister du complexe représenté ci-contre dans l'une de ses géométries possibles (les traits courbes symbolisent chacun une molécule d'éthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ [19.3.1]. Distinguez les diastéréoisomères et les énantiomères.



- 19.g** Le chlorure de cobalt CoCl_3 forme avec l'ammoniac trois composés dont les formules globales sont :

a. $\text{CoCl}_3, 4\text{NH}_3$ b. $\text{CoCl}_3, 5\text{NH}_3$ c. $\text{CoCl}_3, 6\text{NH}_3$

En présence de nitrate d'argent, une mole de a. donne une mole de AgCl , une mole de b. en donne deux et une mole de c. en donne trois. Comment peut-on expliquer ces faits ?

- 19.h** Quelle est la concentration minimale en ammoniac nécessaire pour éviter la précipitation de chlorure d'argent AgCl , si l'on dissout 0,01 mole de chlorure de sodium NaCl dans un litre de solution contenant déjà 0,1 mole de nitrate d'argent ?

- 19.i** Les alcools, de formule générale $\text{R}-\text{OH}$, sont de moins en moins solubles dans l'eau lorsque leur chaîne hydrocarbonée R augmente de longueur (CH_3OH et $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$ sont totalement miscibles avec l'eau ; la solubilité de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ vaut seulement $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Comment peut-on interpréter cette variation ?

Réponses aux QCM

Énoncés p. 466

- 19.1** b et c- $[\text{Ag}^+] = [\text{ClO}_3^-] = 0,275 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Ag}^+] [\text{ClO}_3^-] < K_s$

Se référer à la section 19.2 Limite de solubilité : équilibre de précipitation.

- 19.2** a, b et d- $\text{p}K_s = -\log K_s$ *Se référer à la section 19.2 Limite de solubilité : équilibre de précipitation.*

- 19.3** a, c et d- $K_s = 4s_{\text{BaF}_2}^3$, $[\text{F}^-]_{\text{NaF}} = 4,47 \cdot 10^{-2} - 2 \times 6,3 \cdot 10^{-3} = 3,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$n_{\text{NaF}} = 6,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = 0,27 \text{ g}$$

Se référer à la section 19.2 Limite de solubilité : équilibre de précipitation.

- 19.4** b et d- $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 < K_s$, $[\text{Mg}^{2+}] = 1,82 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Se référer à la section 19.1 Limite de solubilité : équilibre de précipitation.

- 19.5** a, b et e- Tous les ligands possèdent un doublet libre (non liant). *Se référer à la section 19.3 Équilibres de complexation.*

- 19.6** a, c et d- H_2O , HO^- et Cl^- sont des ligands et la charge électrique globale du complexe est égale à la somme algébrique des charges de l'ion métallique central (Cu^{2+}) et de celles des ligands. *Se référer à la section 19.3 Équilibres de complexation.*

- 19.7** a, c et d- *Se référer à la section 19.3 Équilibres de complexation.*

19.8 c et d- Le bromure d'argent précipite si $[Ag^+][Br^-] > K_S$, pensez à la dilution. *Se référer à la section 19.3 Équilibres de complexation.*

19.9 a, b et c- La constante K_C est très élevée, $[NH_3] = 1 - 2 \times 0,02 = 0,96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[Ag^+] = (0,02) / (1,6 \cdot 10^7 \times 0,96^2) = 1,36 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[Ag^+][Br^-] = 1,32 \cdot 10^{-11} > K_S$$

Se référer à la section 19.3 Équilibres de complexation.

19.10 a et d- *Se référer à la section 19.3 Équilibres de complexation.*

Réactions électrochimiques et réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse

Introduction

Comme les réactions acide-base, les réactions d'oxydoréduction constituent une grande catégorie de réactions chimiques. L'oxydation, dans sa définition initiale de combinaison avec l'oxygène, a joué un rôle important dans l'histoire de la chimie : c'est une étude expérimentale de l'oxydation du mercure qui a conduit Lavoisier à énoncer la loi de conservation de la matière et à identifier le dioxygène. Dans une définition élargie, les réactions d'oxydation et de réduction englobent actuellement des domaines d'applications importants et variés. Citons dans le domaine de l'énergie, la production d'énergie propre (pile à combustible) et le stockage d'énergie pour les applications portables (piles et accumulateurs, accumulateur Li-ions par exemple). Dans le domaine de la métallurgie, citons la synthèse à partir de minerais et la purification des métaux par électrolyse (aluminium, cuivre) ainsi que la protection des métaux contre la corrosion. Citons en chimie, la synthèse par électrolyse de composés de base (dichlore, soude, hydrogène, ammoniaque, eau de javel). Dans le domaine de l'environnement les applications concernent la détection et le dosage d'espèces chimiques par le biais de capteurs électrochimiques (comme une électrode à pH par exemple) ainsi que des procédés par électrolyse de traitement de l'eau. Enfin, en biologie, les réactions d'oxydo-réduction jouent un rôle important dans les mécanismes de respiration et de métabolisme cellulaire.

Nous commencerons d'abord par rappeler les définitions fondamentales : oxydant, réducteur, oxydation et réduction, réaction d'oxydoréduction, ainsi que la notion très utile de degré d'oxydation.

Puis nous aborderons l'étude quantitative des équilibres auxquels conduisent les réactions entre couples redox. Les lois générales de la thermodynamique leur sont pleinement applicables (critère de l'équilibre, définition de la constante d'équilibre, etc.). Toutefois ces réactions présentent la particularité d'être associées à des manifestations électriques : les échanges d'énergie avec l'extérieur comportent un travail électrique. C'est la raison pour laquelle ce sujet appartient à une branche particulière de la chimie : l'électrochimie.

La notion de potentiel d'oxydoréduction est importante. Elle permet notamment une prévision facile des réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement possibles grâce au calcul des grandeurs thermodynamiques qui les caractérisent. Enfin nous illustrerons les notions développées par quelques applications importantes liées au stockage de l'énergie, à la corrosion et à la synthèse en chimie.

Préalables

- Formation des ions, positifs ou négatifs [1.2.3].
- Covalence, structures de Lewis [5.2].
- Polarisation des liaisons, électronégativité [4.4.7].
- Équations stœchiométriques [15] ; dosages [15.3.4].
- Enthalpie libre ; énergie utilisable [12].
- Loi des équilibres ; constante d'équilibre [17].
- Travail électrique [11.2.3].
- Notions élémentaires d'électricité : différence de potentiel, force électromotrice d'un générateur, sens et intensité d'un courant, quantité d'électricité.

1 Oxydants et réducteurs : rappels

Les termes oxydation et réduction sont très anciens. Antérieurement, ils désignaient, de façon restrictive, la combinaison d'un élément avec l'oxygène, pour former un oxyde, et la réaction opposée consistant à enlever l'oxygène d'un oxyde.

Mais les combinaisons avec l'oxygène ne constituent pas une catégorie à part de réactions. Ainsi, le cuivre réagit de façon très comparable avec le dioxygène, le dichlore, le soufre, etc. Ces réactions ont un point commun : le cuivre s'y lie avec un élément plus électronégatif que lui, auquel il cède des électrons. Pour désigner toutes les réactions où cela se produit, le mot oxydation a été conservé mais, dans le sens où on l'emploie, on peut dire que la réaction avec l'oxygène n'est qu'une oxydation parmi les autres.

1.1 Oxydation et réduction

Nous donnerons ici les définitions actuelles.

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

⋮ **Exemple** La transformation du fer métallique (Fe) en ions Fe^{2+} est une oxydation (perte de deux électrons : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) ; celle de Fe^{2+} en Fe^{3+} en est également une (perte d'un électron : $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$).

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

⋮ **Exemple** La transformation des ions Ag^+ d'une solution de nitrate d'argent en argent métallique Ag est une réduction (gain d'un électron : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$).

1.2 Oxydants et réducteurs, analogie avec les acides et les bases

Un **oxydant** est un réactif capable de provoquer une oxydation. C'est donc une espèce (atome, ion ou molécule) capable de recevoir d'une autre espèce un ou plusieurs électron(s).

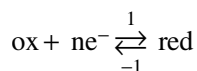
⋮ **Exemples** $\text{I}_2 (\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-)$; $\text{H}^+ (\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2)$.

Un **réducteur** est un réactif capable de provoquer une réduction. C'est donc une espèce (atome, ion ou molécule) capable de céder à une autre espèce un ou plusieurs électron(s).

⋮ **Exemples** $\text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-)$; $\text{Cu} (\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-)$.

Ces pertes ou ces gains d'électron(s) sont en fait des processus opposés. Toutes les transformations qui viennent d'être prises comme exemples pourraient donc aussi être lues à l'envers. Il en résulte que, si I_2 et H^+ sont des oxydants, I^- et H_2 sont des réducteurs. De même, si Fe^{2+} et Cu sont des réducteurs, Fe^{3+} et Cu^{2+} sont des oxydants.

Autrement dit, à chaque oxydant correspond un réducteur, et inversement. Ils forment ensemble un **couple d'oxydoréduction** ou **couple redox**. Exemples : I_2/I^- , ou $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (par convention, on fait figurer en premier l'oxydant). D'une manière générale, on peut représenter un couple redox par les réactions suivantes :



« ox » désignant l'oxydant (ou la forme oxydée) et « red » désignant le réducteur (ou la forme réduite), n est la quantité d'électrons (e^-) captés par l'oxydant (sens 1) ou cédés par le réducteur (sens - 1). Ces réactions correspondent à un transfert d'électrons entre deux entités chimiques qui forment un couple redox. Ce sont des **réactions électrochimiques**.

Certaines espèces peuvent se comporter, selon les circonstances (c'est-à-dire selon le partenaire), comme oxydant ou comme réducteur. Ainsi l'ion Fe^{2+} est l'oxydant dans le couple Fe^{2+}/Fe et le réducteur dans le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

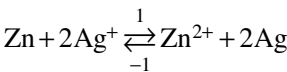
Un oxydant qui a une forte tendance à capter un ou plusieurs électrons, et à se réduire, est un oxydant fort. Mais dans ce cas le réducteur du même couple cède difficilement ses électrons et c'est un réducteur faible. Un couple fortement oxydant est un couple faiblement réducteur, et inversement. La façon dont cette force peut être mesurée et caractérisée sera envisagée par la suite.

Remarque On note un parallélisme entre les définitions concernant l'acidobasicité [18.1] et l'oxydo-réduction : notion de donneur, d'accepteur et de couple, réaction entre deux couples qui échangent des particules, conduisant aux espèces les plus faibles. Mais la nature des particules échangées constitue une différence fondamentale entre les deux types de réaction : protons dans les réactions acidobasiques, électrons dans les réactions d'oxydoréduction. Les mécanismes de ces deux types de réactions sont en fait totalement différents comme nous le verrons par la suite.

1.3 Réactions d'oxydoréduction

Sur la base des définitions précédentes, une réaction entre un oxydant et un réducteur consiste en un échange d'électron(s), cédé(s) par le réducteur à l'oxydant.

⋮ **Exemple** Entre le zinc métallique (forme réduite du couple Zn^{2+}/Zn) et les ions Ag^+ (forme oxydée du couple Ag^+/Ag) d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 se produit la réaction :



Cette réaction peut se décomposer (sur le papier) en deux demi-réactions correspondant aux réactions électrochimiques impliquant chaque couple redox : l'oxydation du zinc, qui passe en solution ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$) et la réduction de l'argent, qui se dépose à la surface du zinc ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$). Le bilan quantitatif (un atome de zinc oxydé pour deux ions argent réduits) résulte de la règle de conservation des électrons : il y a nécessairement le même nombre d'électrons cédés par le réducteur et reçus par l'oxydant.

Plus généralement, si deux couples redox (1) et (2) échangent respectivement n_1 et n_2 électrons l'équation caractérisant la réaction qui s'effectue entre les espèces constituant ces deux couples s'obtient à partir de leurs réactions électrochimiques de la façon suivante :

$$\begin{array}{c} (\text{ox}_1 + n_1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}_1) \times n_2 \\ (\text{red}_2 \rightleftharpoons \text{ox}_2 + n_2 \text{e}^-) \times n_1 \\ \hline n_2 \text{ox}_1 + n_1 \text{red}_2 \rightleftharpoons n_2 \text{red}_1 + n_1 \text{ox}_2 \end{array} \tag{A}$$

La réaction (A) est toujours possible dans les deux sens (1 et -1), mais elle évolue spontanément dans le sens de réaction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort. On appelle communément cette règle, la **règle du gamma** (fig. 20.1).

Il n'existe donc pas de réactions électrochimiques isolées d'oxydation, ou de réduction, mais seulement des réactions d'oxydoréduction (ou réactions redox). Par contre au cours de ces dernières réactions, il se produit nécessairement, de façon simultanée, une oxydation et une réduction.

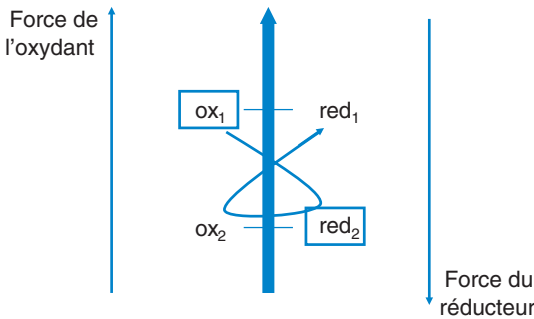


Figure 20.1 – Règle du gamma – Détermination du sens spontané d'une réaction d'oxydoréduction

Le langage courant semble parfois contredire ce point de vue. Ainsi la réaction $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$, qui se produit dans les hauts-fourneaux, est désignée comme réaction de réduction de l'oxyde ferrique. Elle ne fait cependant pas exception à la règle : la réduction de l'oxyde de fer s'accompagne de l'oxydation du carbone. Le langage qu'on tient dans de tels cas provient de l'intérêt prioritaire qu'on porte à l'une des deux demi-réactions ; on ne fait pas cette réaction pour obtenir CO_2 mais pour obtenir du fer.

QUESTION 20.A

L'affirmation qui précède suppose que l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort soient dans le même membre de l'équation stœchiométrique de la réaction. En est-il vraiment toujours ainsi ? Pourquoi ?

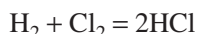
Dans l'exemple précédent, le couple Ag^+/Ag est plus fortement oxydant que le couple Zn^{2+}/Zn . Cela signifie que l'oxydant le plus fort est Ag^+ et que le réducteur le plus fort est Zn . On peut vérifier expérimentalement que la réaction dans le sens 1 a lieu si on plonge une lame de zinc dans une solution de nitrate d'argent, alors qu'on n'observe pas de réaction si on plonge une lame d'argent dans une solution de nitrate de zinc (pas de dépôt apparent de zinc sur l'argent).

De telles observations ne contredisent pas l'affirmation que ces réactions sont possibles dans les deux sens 1 et -1 . Mais la réaction non spontanée (ici sens -1) ne peut avoir lieu que si on apporte de l'énergie au système : c'est alors une électrolyse [20.4.3b].

Une réaction telle que (A) possède une constante d'équilibre [17.4]. Plus celle-ci est grande, plus la différence entre le pouvoir oxydant (ou le pouvoir réducteur) des deux couples est grande. La valeur de cette constante pourrait donc être utilisée pour mesurer la force d'un couple par rapport à l'autre, et ainsi classer tous les couples par rapport à l'un d'eux choisi comme référence (comme on le fait pour les couples acidobasiques). Mais en fait, pour réaliser cela, on préfère utiliser le potentiel électrique qui est la grandeur directement mesurable. Nous verrons, par la suite, comment celui-ci est relié aux constantes d'équilibre.

1.4 Degré d'oxydation**a) Transferts d'électrons**

Les définitions qui précèdent sont fondées sur l'idée d'un échange effectif (transfert) d'électron(s), du réducteur à l'oxydant. On a trouvé logique, et utile, de les étendre à des cas où le gain ou la perte d'électron(s) sont seulement partiels. Ainsi dans la réaction :



les atomes des molécules H_2 et Cl_2 sont dans l'état de neutralité électrique (molécules homonucléaires) alors que la liaison $\text{H}-\text{Cl}$ est polarisée [5.2.2]. Dans HCl , H est déficitaire en densité électronique (charge δ^+) et Cl est au contraire excédentaire (charge δ^-). Donc, lors de la formation de la molécule HCl , H a subi une oxydation (perte de densité électronique) et Cl a subi une réduction (gain de densité électronique), bien qu'il ne s'agisse pas de l'échange total d'un électron.

La notion de degré d'oxydation permet de faire entrer ce cas, en même temps que le précédent, dans une description unifiée du transfert d'électrons.

b) Définition du degré d'oxydation D.O.

Un élément peut se trouver dans divers états d'oxydation (ou de réduction). Par exemple, le fer peut être sous la forme d'atomes Fe (métal), d'ions Fe^{2+} (sels ferreux) ou d'ions Fe^{3+} (sels

ferriques) ; le chlore peut être plus ou moins appauvri en électrons (donc oxydé), selon le nombre d'atomes d'oxygène, plus électronégatifs que lui, qui lui sont liés (HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4).

Dans chacun de ces états, on attribue à l'élément un **degré d'oxydation**, dénommé aussi **nombre d'oxydation**. C'est un nombre entier positif ou négatif (représenté dans la suite par l'abréviation D.O., qui indique l'importance de la perte ou du gain d'électron(s) de l'élément, par rapport à l'atome neutre. On l'indique en chiffres romains, à droite du symbole, comme dans les exemples suivants (l'absence de signe équivaut au signe +) : pour le cuivre dans CuO : $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$; pour l'azote dans NH_3 : $\text{N}^{-\text{III}}\text{H}_3$; pour Fe dans l'ion hexacyanoferrate (III) : $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$. À la suite du nom complet de l'élément, on indique le degré d'oxydation entre parenthèses : chrome (III), mercure (II).

c) Détermination du degré d'oxydation

- atomes isolés neutres : par définition, leur D.O. est nul.
- ions simples : leur D.O. est égal à la valeur algébrique de leur charge.

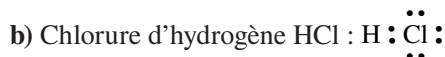
Exemples

- Pour Na^+ , D.O. = + I (Na^{I}) ; pour Al^{3+} : D.O. = + III (Al^{III}) ; pour O^{2-} , D.O. = - II ($\text{O}^{-\text{II}}$).
- Molécules et ions complexes (édifices covalents) : le D.O. de chaque élément est égal à la charge qu'il porterait, par comparaison avec la couche externe de l'atome neutre, si on attribuait arbitrairement les électrons des liaisons selon les règles suivantes :
 - entre deux atomes du même élément, on attribue à chacun l'un des électrons du doublet (ou des doublets) de liaisons ;
 - entre deux atomes différents, on attribue les électrons de liaison au plus électronégatif.

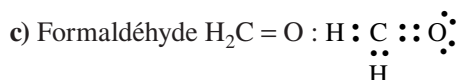
Exemples



Chaque atome de brome se voit attribuer sept électrons externes, comme dans sa configuration normale. Son D.O. est donc nul. Ce résultat est du reste général : dans les espèces chimiques appelées encore corps simples [1.2.5] l'élément a toujours un D.O. nul.

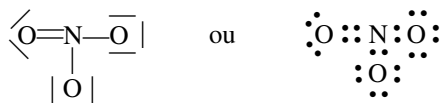


Le chlore se voit attribuer huit électrons externes, soit un de plus que dans sa configuration normale ; son D.O. est donc - I. L'hydrogène perd son électron et son D.O. est + I.



Entre C et H les électrons sont attribués à C, mais entre C et O ils sont attribués à O. Les deux hydrogènes ont donc le D.O. + I, C a le D.O. 0 (il se retrouve avec quatre électrons, comme dans sa configuration normale) et O a le D.O. - II (avec huit électrons).

d) Ion nitrate NO_3^- :



Les électrons des liaisons sont tous attribués aux oxygènes, plus électronégatifs que l'azote. L'azote perd ainsi tous ses électrons et son D.O. est + V ; chaque oxygène fait le plein de sa couche externe et possède un D.O. égal à - II.

Il n'est pas toujours nécessaire de connaître la structure électronique (structure de Lewis) des molécules et des ions. S'ils ne comportent pas plus de trois éléments, et si le D.O. de deux d'entre eux est connu *a priori*, celui du troisième peut être déterminé par simple différence. En effet, pour une molécule la somme algébrique des D.O. de tous les atomes est nulle, et pour un ion elle est égale à sa charge réelle (par exemple, dans l'ion nitrate ci-dessus, cette somme est $1 \times \text{D.O. (N)} + 3 \times \text{D.O. (O)} = 5 + 3 \times (-2) = -1$

Exemple H_2SO_4 . L'oxygène est, dans cette molécule, l'élément le plus électronégatif. Quel que soit son état de liaison, les électrons des liaisons auxquelles il participe lui seront attribués et il fera ainsi le plein de sa couche externe, avec huit électrons, au lieu de six pour l'atome neutre. Son D.O. est donc - II. L'hydrogène est l'élément de la molécule le moins électronégatif ; qu'il soit lié à O ou à S, les électrons de sa liaison seront attribués à l'autre élément. Son D.O. est donc + I. Le D.O. du soufre (x) peut alors se calculer par différence ; en effet :

$$(2 \times (+1)) + (4 \times (-2)) + x = 0 \text{ d'où } x = +6 \text{ (+ VI)}$$

Le même type de raisonnement à propos de l'ion HCO_3^- , la somme des D.O. étant alors égale à - 1, conduirait à H^{I} , $\text{O}^{-\text{II}}$ et C^{IV} .

QUESTION 20.B

Déterminez, par ce raisonnement global, les D.O. de chaque élément dans H_2O_2 et dans Fe_3O_4 . Que pensez-vous des résultats obtenus ? (commentaire dans la suite du texte).

Remarque L'application de ce mode de raisonnement global conduit parfois à des résultats anormaux. Ainsi, dans le cas du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) H_2O_2 , si on attribue le D.O. - II à l'oxygène et le D.O. + I à l'hydrogène (n'ayant qu'un seul électron, il ne peut en perdre deux !), on constate que la somme algébrique des D.O. pour la molécule est - 2 et non 0. La raison en est que la structure de cette molécule est $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, et que les électrons de la liaison centrale doivent être partagés entre les deux oxygènes ; le D.O. de chaque oxygène est donc - I et non - II.

Pour Fe_3O_4 , l'attribution (normale) du D.O. - II à l'oxygène conduit à donner la valeur - 8/3 à celui du fer. Or les D.O. sont des nombres entiers. L'origine de cette anomalie est que les trois atomes de fer ne sont pas dans le même état d'oxydation, et que - 8/3 est la moyenne de leurs D.O. L'oxyde de fer Fe_3O_4 peut s'écrire aussi FeO , Fe_2O_3 , ce qui fait apparaître qu'il contient un Fe^{II} et deux Fe^{III} .

Les divers procédés d'attribution des D.O. décrits ci-dessus conduisent à définir des charges qui, sauf dans le cas des ions simples (Na^+ , Cl^- , O^{2-} ...), sont fictives ou formelles. Dire, par exemple, que le manganèse a le degré d'oxydation + VII dans le permanganate de potassium KMnO_4 ne signifie pas qu'il s'y trouve sous la forme d'un ion Mn^{7+} . Cela signifie seulement que le manganèse perdrait sept électrons, par rapport à sa configuration électronique normale, si on procédait à une attribution des électrons des liaisons qu'il forme, selon les règles énoncées plus haut.

1.5 Utilisation des degrés d'oxydation

a) Identification d'une réaction d'oxydoréduction

Le calcul des D.O., avant et après réaction, pour les éléments qui y participent permet de donner une définition de l'oxydation et de la réduction plus générale que la première [20.1.1], valable en cas de transfert électronique partiel comme en cas de transfert total :

- toute augmentation (en valeur algébrique) du D.O. est une oxydation ;
- toute diminution (en valeur algébrique) du D.O. est une réduction.

Si au cours d'une réaction, aucun élément ne subit une variation de son D.O., cette réaction n'est pas une réaction d'oxydoréduction.

Exemples La chloration du méthane $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ est une réaction d'oxydoréduction : le carbone est oxydé ($\text{C}^{-\text{IV}} \rightarrow \text{C}^{-\text{II}}$) et les deux atomes de chlore sont réduits ($\text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}^{-\text{I}}$). Par contre, la réaction $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ n'en est pas une : aucun des éléments qui y participe n'est oxydé ou réduit.

Dans une réaction d'oxydoréduction, le même élément peut être à la fois l'oxydant et le réducteur : une partie de cet élément oxyde l'autre, et est réduite par elle. Une telle auto-oxydoréduction est une **dismutation**.

Exemple $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$: le carbone, au début entièrement au D.O. + II, est en partie oxydé au D.O. + IV (CO_2) et en partie réduit au D.O. 0 (C).

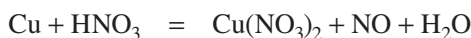
b) Détermination de l'équation stœchiométrique d'une réaction d'oxydoréduction

La prise en compte des variations de D.O. permet d'ajuster les nombres stœchiométriques des réactions redox, souvent assez compliquées, sans qu'aucune hypothèse ne soit nécessaire quant au mécanisme des transferts électroniques. Ce procédé est simplement fondé sur la conservation de la somme des degrés d'oxydation (qui repose sur les principes de conservation des charges électriques pour une réaction redox) : les électrons sont simplement transférés du couple le plus oxydant au couple le plus réducteur.

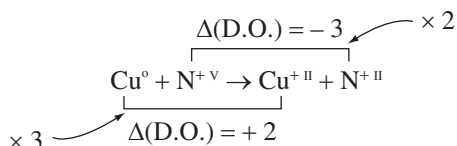
L'étape essentielle est donc le repérage, dans les formules des réactifs et des produits, de l'élément qui est réduit et de celui qui est oxydé. Pour chaque couple redox, la variation totale de D.O., c'est-à-dire le produit de la variation de D.O. pour un atome par le nombre d'atomes concernés, doit être la même en valeur absolue ; les nombres stœchiométriques de l'oxydant et du réducteur dans l'équation stœchiométrique en résultent.

Exemples

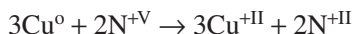
a) Soit à ajuster les nombres stœchiométriques de la réaction décrite qualitativement par :



L'élément oxydé est le cuivre : $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{+II}$. L'élément réduit est l'azote (mais seulement l'azote qui se retrouve dans NO, celui du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ n'a pas changé de nombre d'oxydation) : $\text{N}^{+V} \rightarrow \text{N}^{+II}$. On peut donc écrire, plus schématiquement :



Pour assurer la conservation de la somme des D.O. ($\sum \Delta(\text{D.O.}) = 0$), il faut rechercher le plus petit commun multiple des deux $\Delta(\text{D.O.})$, ici 6, et multiplier par 3 la demi-réaction électrochimique d'oxydation, et par 2 la demi-réaction électrochimique de réduction. L'oxydation de 3Cu ($\Delta(\text{D.O.}) \text{ total} = +6$) s'accompagne donc de la réduction de 2N ($\Delta(\text{D.O.}) \text{ total} = -6$).

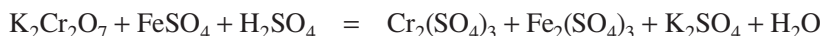


La somme des D.O. dans chaque membre de l'équation est ainsi la même : + 10.

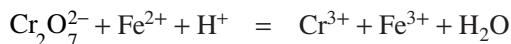
Ce résultat étant acquis, la suite relève de la technique habituelle d'ajustement des nombres stœchiométriques. Avec 3Cu, il se forme $3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans lesquels il se trouve 6N. Compte tenu des 2N qui sont en outre réduits, il faut donc au total 8N dans le premier membre, c'est-à-dire 8HNO_3 . Ayant ainsi 8H à gauche, on obtient $4\text{H}_2\text{O}$ à droite. L'équation ajustée est donc :



b) Soit à équilibrer la réaction suivante, ayant lieu en solution aqueuse et en milieu acide :

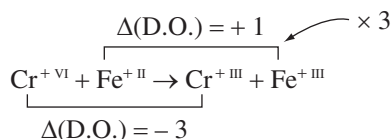


Sous forme ionique, en éliminant les ions spectateurs SO_4^{2-} et K^+ , qui ne sont ni oxydés ni réduits, l'équation non équilibrée devient :

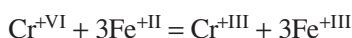


Cr est réduit : $\text{Cr}^{+VI} \rightarrow \text{Cr}^{+III}$, et Fe est oxydé : $\text{Fe}^{+II} \rightarrow \text{Fe}^{+III}$.

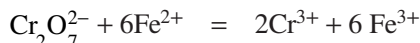
Schématiquement :



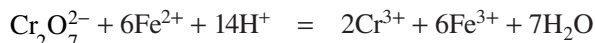
L'équivalence entre les deux réactifs est donc : 3Fe oxydés pour 1Cr réduit :



En revenant aux espèces ioniques réelles, et compte tenu que l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ contient 2Cr :

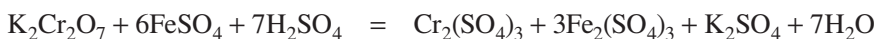


Les 7O du premier membre permettent de former, au second membre, $7\text{H}_2\text{O}$, et il faut pour cela 14H^+ dans le premier membre :



(on pourrait remplacer H^+ par H_3O^+ ($= \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$), car on est en solution aqueuse ; il y aurait alors, au second membre, $21\text{H}_2\text{O}$).

L'équation stœchiométrique complète s'établit alors sans difficultés particulières ($1\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+$) :



L'équilibre des charges et des atomes d'oxygène pourrait s'obtenir aussi en ajoutant $7\text{H}_2\text{O}$ dans le premier membre et 14HO^- dans le second membre (formellement : $7\text{O}^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 14\text{HO}^-$). Mais il s'agit alors de la réaction en milieu basique et non acide.

c) Classification des composés d'un élément

Certains éléments, en particulier les métaux de transition, forment un très grand nombre de composés dans lesquels ils ont des degrés d'oxydation différents. Ainsi le manganèse peut se trouver aux degrés d'oxydation 0 (métal pur), 2, 3, 4, 6 et 7. Il est pratique de classer ces composés en fonction du degré d'oxydation du métal ; c'est un critère d'organisation souvent utilisé en chimie, surtout en chimie minérale.

1.5 Dosages par oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction ont souvent des constantes d'équilibre très grandes, de sorte qu'elles sont pratiquement totales. On peut donc les utiliser pour effectuer des dosages.

Le principe est le même que celui de tous les dosages « volumétriques » ; il s'agit de déterminer dans quel rapport de volumes réagissent exactement une solution de concentration connue et une solution de concentration inconnue. L'une des solutions contient un oxydant et l'autre un réducteur.

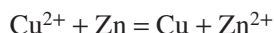
L'instant où est atteint le point d'équivalence peut souvent être repéré par un changement de teinte. Ainsi dans le dosage du fer (II) par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 , fortement colorée en rouge violacé, la première goutte de cette dernière qui se trouve en excès, tout le fer (II) ayant été oxydé en fer (III), donne à la solution une teinte rose très visible. Nous verrons qu'il est possible également de suivre ces réactions redox par une mesure de potentiel électrique [20.4.1].

Le calcul de la concentration inconnue nécessite, comme dans tout dosage, la connaissance du bilan de la réaction.

2 Réaction électrochimique

2.1 Séparation des réactions d'oxydation et de réduction : cellule électrochimique

Une réaction d'oxydoréduction, par exemple :



peut se réaliser de deux façons. La première consiste à mettre directement en présence les réactifs, en plongeant un morceau de zinc dans une solution électrolytique de sulfate de cuivre CuSO_4 (ionisé en Cu^{2+} et SO_4^{2-}). Le zinc se recouvre d'un dépôt de cuivre, et les ions Zn^{2+} formés passent dans la solution, en même temps que la concentration des ions Cu^{2+} y diminue. L'énergie libérée par la réaction apparaît sous forme de chaleur.

La seconde utilise le dispositif expérimental de la figure 20.2, où les deux couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu sont séparés. Ce dispositif constitue une **cellule électrochimique** ; il permet, contrairement à la réaction effectuée par voie chimique, de réaliser aussi la réaction opposée. Il peut en effet fonctionner soit en générateur d'énergie électrique (cellule voltaïque¹), soit en récepteur (cellule d'électrolyse).

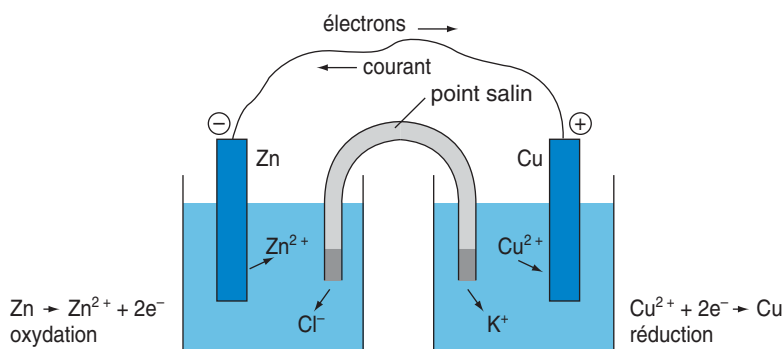
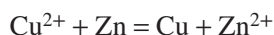


Figure 20.2 – Cellule électrochimique fonctionnant en générateur : pile Daniell.

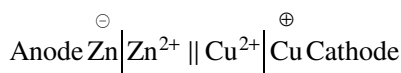
Le bilan chimique du fonctionnement de la pile est le même que celui de la réaction réalisée par voie chimique directe :



Mais ici les deux demi-réactions électrochimiques, d'oxydation ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$) et de réduction ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$), ont lieu séparément. Les électrons cédés par le couple Zn^{2+}/Zn au couple Cu^{2+}/Cu sont échangés par l'intermédiaire du circuit extérieur. Ils vont, dans ce circuit, du zinc au cuivre (du pôle - au pôle +) soit dans le sens inverse du courant qui par convention va du pôle + au pôle -).

On représente symboliquement une pile par un schéma tel que :

1. Du nom d'Alessandro Volta, physicien italien (1745-1827), qui réalisa en 1800 la première pile électrique.



Conventionnellement, le pôle positif de la pile est alors à droite et le pôle négatif à gauche. L'électrode à laquelle se produit l'oxydation est l'**anode** (les deux mots commencent par une voyelle) et celle à laquelle se produit la réduction est la **cathode** (les deux mots commencent par une consonne). Chaque couple, et chaque compartiment de la pile, constituent une **demi-pile**.

Un trait vertical simple indique un contact direct entre les constituants de chaque demi-pile et un trait vertical double représente un pont ionique (ou salin) ou une membrane qui permet de fermer le circuit (cf. encadré « le point sur le pont ionique»). Celui-ci permet d'assurer la migration des ions et donc d'assurer l'électroneutralité dans les deux compartiments de la pile.

Le point sur ... Le fonctionnement d'une pile

On peut déjà faire sur une pile comme celle de la figure 20.2 un certain nombre d'observations :

- on peut constater, avec un voltmètre, qu'il existe une différence de potentiel entre les deux électrodes de cuivre et de zinc (1,1 volt, à 298 K, si la concentration des solutions est $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ;
- si on réunit ces deux électrodes par un fil métallique, il y passe un courant électrique, qui peut allumer une petite ampoule ou faire tourner un petit moteur. Ce courant va du cuivre au zinc ;
- pendant que la pile débite un courant, il se produit une réaction chimique dans chacun des compartiments. Dans celui de gauche, l'électrode de zinc se dissout : sa masse diminue et la concentration des ions Zn^{2+} dans la solution augmente. Dans celui de droite, la masse de l'électrode de cuivre augmente et la concentration des ions Cu^{2+} diminue ;
- l'intensité du courant débité diminue au cours du temps (l'ampoule éclaire de moins en moins). Lorsqu'elle est devenue nulle, ainsi que la différence de potentiel entre les électrodes, le système n'évolue plus chimiquement.

L'affaiblissement progressif de la différence de potentiel entre les électrodes sera justifié plus loin. Mais on peut déjà observer que la tendance à l'égalisation de ces deux potentiels répond à un principe très général, le même qui fait que spontanément la température d'un corps froid et celle d'un corps chaud, ou les niveaux d'un liquide dans des vases communicants, tendent à s'égaliser. C'est une manifestation du deuxième principe de la thermodynamique.

2.2 Réaction hétérogène : notion d'interface électrode/électrolyte

a) Demi-pile

La cellule électrochimique est ainsi constituée de deux demi-piles, chacune correspondant à un conducteur électronique, l'électrode, qui est généralement un métal en contact avec une solution électrolytique qui conduit les ions (appelée plus simplement électrolyte). Dans l'exemple précédent, la demi-pile associée au pôle plus est constituée par le cuivre qui trempe dans une

solution de sulfate de cuivre. Dans ce cas, la réaction électrochimique correspond à la réaction entre les électrons et les atomes de cuivre de l'électrode de cuivre et les ions Cu^{2+} de l'électrolyte comme cela est schématisé sur la figure 20.3.

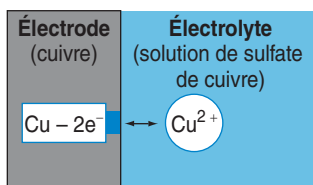


Figure 20.3 – Schéma de la demi-pile Cu^{2+}/Cu .

De façon plus générale, la réaction électrochimique $\text{red} = \text{ox} + n\text{e}^-$ ne peut avoir lieu qu'à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, il s'agit donc d'une réaction hétérogène entre un matériau conducteur électronique (l'électrode) et un matériau conducteur ionique (l'électrolyte).

b) Origine du potentiel et notion de double couche électrochimique

Dans un matériau homogène, les interactions entre les atomes et/ou les molécules qui le constituent assurent la cohésion physique de celui-ci. Ces interactions peuvent être de différente nature : coulombienne, de van der Waals... [5] ; elles génèrent en leur sein un potentiel électrostatique interne caractéristique du matériau. Celui-ci ne peut pas être mesuré expérimentalement. Ainsi, lorsqu'on met une électrode (supposons un métal) dans un électrolyte, il existe spontanément à l'interface métal/solution (M/Sol) une différence de potentiel (ddp), $\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{Sol}}$, correspondant à la différence des potentiels internes des phases Métal et Solution.

Le point sur ... La double couche électrochimique

Avant d'exprimer cette ddp dans le cas des équilibres électrochimiques, nous nous attacherons sur les conséquences de cette ddp interfaciale. En effet, sous l'action de celle-ci, les charges mobiles qui existent dans l'électrode et dans l'électrolyte vont se réorganiser de part et d'autre de l'interface (en l'absence de transfert de charge électrochimique) comme dans un condensateur électrique. La charge accumulée d'un côté de l'interface est contrebalancée par celle qui est accumulée de l'autre côté $q_{\text{M}} = -q_{\text{Sol}}$. On appelle cette distribution de charge à l'interface M/Sol, **double couche électrochimique**. La charge portée par l'électrode elle-même (q_{M}) est localisée à sa surface ; elle est constituée, soit d'un excès d'électrons (charge négative), soit d'un déficit d'électrons (charge positive), selon le signe de la ddp $\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{Sol}}$. La charge compensatrice du côté de la solution (q_{Sol}) est composée d'un excès de cations (charge négative portée par l'électrode) ou d'un excès d'anions (charge positive portée par l'électrode). La structure microscopique de cette couche d'excès de charge du côté de la solution est complexe et peut être décrite succinctement (fig. 20.4). Helmholtz (1821-1894) a tout d'abord proposé un modèle très simple, analogue à un condensateur plan où l'excès de charge du côté de la solution est réparti uniformément sur un plan situé à une certaine distance fixe x_{H} ($\sim 1-0,5$ nm) de l'interface M/Sol (fig. 20.4A). Cette distance correspond à la distance minimale

d'approche des ions solvatés qui forment ainsi une couche compacte de charges. Plus tard, Gouy (1854-1926) et Chapman (1869-1958) ont eux imaginé un modèle de couche diffuse où l'excès de charges ioniques se répartit de façon progressive sur une certaine distance à partir de l'interface M/Sol (fig. 20.4B). Cette distance caractéristique est appelée longueur de Debye, l_D . Finalement, une description plus réaliste correspond à la superposition de ces deux modèles, avec une couche compacte de charge à proximité de l'interface et une couche diffuse plus en profondeur dans l'électrolyte (fig. 20.4C).

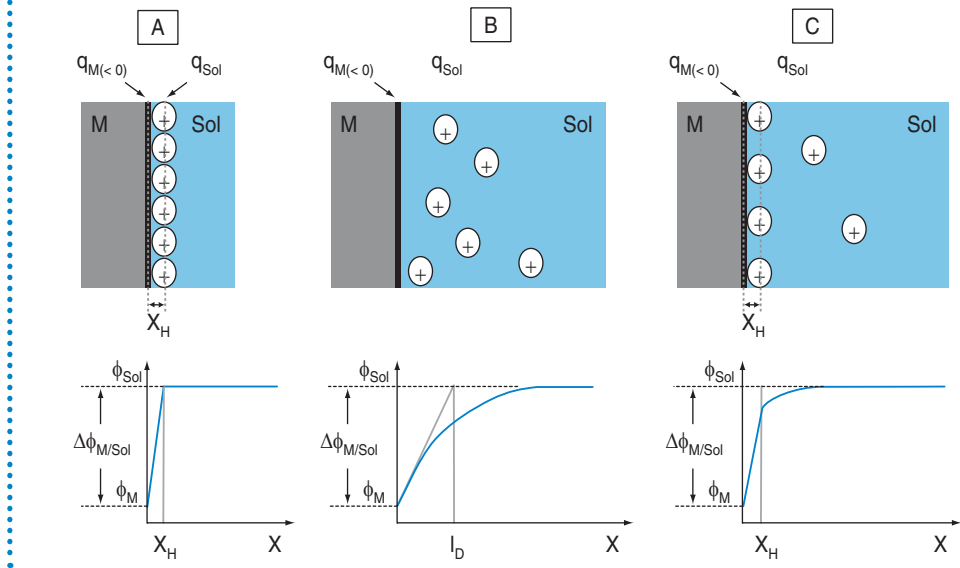


Figure 20.4 – Représentation schématique de la distribution de charge au sein de l'électrolyte lorsque $\Delta\phi_{M/Sol} < 0$, A/ couche compacte de Helmholtz, B/ couche diffuse de Gouy-Chapman, et C/ superposition de A/ et B/. En dessous, la variation du potentiel de la solution en fonction de la distance à l'interface M/ solution est aussi représentée selon le type de distribution.

2.3 Équilibre électrochimique : définition du potentiel électrochimique

Une réaction électrochimique considérée isolément (cas d'une demi-pile) peut donner un équilibre. La condition thermodynamique de l'équilibre, $dG_{T,p} = 0$, s'exprime, comme pour les équilibres chimiques [17.4], par une relation qui lie les enthalpies libres molaires partielles des constituants (y compris celle de l'électron dans l'électrode). Ces grandeurs partielles, qui caractérisent des espèces chargées (ions, électron), notées I^Z_i , sont appelées **potentiels électrochimiques** et sont désignés par le symbole $\tilde{\mu}$. Ils sont définis par la somme du potentiel chimique de l'espèce I^Z_i , de charge z_i , qui est présente dans une phase α , et d'un terme d'énergie électrostatique. Ce dernier correspond au travail électrique nécessaire pour amener une mole de I^Z_i du vide où règne un potentiel nul jusqu'au sein de la phase α dont le potentiel interne est ϕ_α . On peut exprimer cette énergie électrostatique [11.2.3] par $z_i F \phi_\alpha$ (où F est le faraday). Finalement, le potentiel électrochimique d'une espèce chargée peut s'écrire :

$$\tilde{\mu}_i = \text{potentiel chimique} + \text{travail électrique} = \mu_i + z_i F \phi_\alpha$$

On peut alors exprimer la condition d'équilibre électrochimique $\text{ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$ en utilisant les potentiels électrochimiques :

$$\tilde{\mu}_{\text{ox}} - \tilde{\mu}_{\text{red}} + n\tilde{\mu}_{\text{e}^-} = 0$$

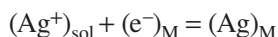
et, d'une façon plus générale, on peut écrire pour un équilibre électrochimique quelconque :

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}(C_i) + n\tilde{\mu}_{\text{e}^-} = 0$$

ν_i sont les nombres stœchiométriques correspondant aux différents constituants C_i .

2.4 Potentiel d'électrode absolu/potentiel d'électrode relatif

Pour illustrer ce qui précède, prenons le cas d'une demi-pile constituée par un fil d'argent (électrode) trempant dans une solution de nitrate d'argent (électrolyte). Dans ces conditions, la réaction électrochimique qui peut se réaliser à l'interface M/Sol est caractérisée par l'équation stœchiométrique suivante :



À l'équilibre nous savons que :

$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} - \tilde{\mu}_{\text{Ag}} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-} = 0$$

Si nous utilisons l'expression des potentiels électrochimiques et si nous considérons que le potentiel électrochimique de l'argent est simplement égal à son potentiel chimique (puisque'il n'est pas chargé), on peut écrire :

$$\mu_{\text{Ag}^+} + F\phi_{\text{Sol}} - \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{e}^-} - F\phi_{\text{M}} = 0$$

où ϕ_{Sol} est le potentiel interne de la solution, ϕ_{M} , celui de l'électrode d'argent et μ_{e^-} est le potentiel chimique de l'électron dans le métal. Pour exprimer la différence de potentiel $\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{Sol}}$, appelée **potentiel d'électrode absolu**, on peut séparer les termes électrostatiques et les termes chimiques :

$$\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{Sol}} = \frac{1}{F}(\mu_{\text{Ag}^+} - \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{e}^-})$$

Cette relation montre que l'équilibre électrochimique sera atteint pour une valeur particulière du potentiel absolu d'électrode (qui ne dépend que du potentiel chimique des constituants). D'une façon plus générale, on peut écrire pour un couple redox à l'équilibre :

$$\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{Sol}} = \frac{1}{nF}(\mu_{\text{ox}} - \mu_{\text{red}} + n\mu_{\text{e}^-})$$

Néanmoins, ce potentiel absolu d'électrode n'est pas mesurable car on ne sait mesurer, au moyen d'un voltmètre, qu'une différence de potentiel entre deux conducteurs électroniques, (deux électrodes par exemple). Pour cette raison, on doit associer à la demi-pile précédente une autre électrode, ou demi-pile, qui permet ainsi de mesurer une différence de potentiel ΔV . La

demi-pile supplémentaire sert ainsi d'**électrode de référence**. On détermine alors un **potentiel d'électrode relatif** (fig. 20.5). Nous reviendrons ultérieurement sur cette notion fondamentale d'électrode de référence.

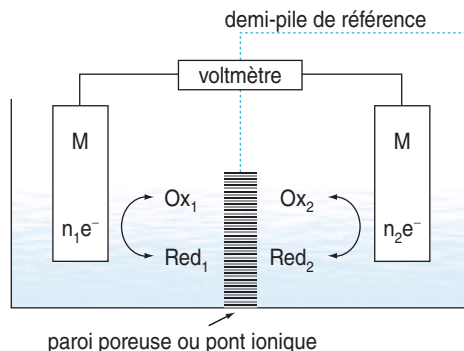


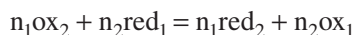
Figure 20.5 – Pile ou cellule électrochimique pour laquelle chaque demi-pile peut être considérée à l'équilibre. Ces deux demi-piles sont séparées par une paroi poreuse (appelée pont ionique) permettant le passage des ions.

Finalement, pour effectuer une mesure (de potentiel ou de courant) sur un système électrochimique, on doit associer au moins 2 demi-piles, l'ensemble formant une pile. Cela nous ramène à la définition de la cellule électrochimique que nous avons déjà proposée [20.2.1], qui permet de séparer une réaction redox en 2 demi-réactions électrochimiques, celles-ci n'ayant en définitive de réalité physique que dans cette configuration.

3 Cellules électrochimiques

3.1 Piles : Force électromotrice (fem)

La figure 20.5 représente la pile fonctionnant avec la réaction d'oxydoréduction représentée par la réaction stœchiométrique :



Habituellement, on schématise cette pile en écrivant :



Le point sur ... La réalisation matérielle des demi-piles

- Dans tous les cas, il faut parvenir à réaliser le contact entre les formes oxydée et réduite d'un couple et un conducteur électrique.
- Lorsqu'un couple est constitué par un métal et ses ions, il est facile de réaliser la demi-pile correspondante, en plongeant une pièce du métal dans la solution d'un de ses ions (voir

pile Daniell). Le potentiel ne dépend que de la concentration des ions (l'activité relative du métal pur vaut 1).

Si l'une des espèces du couple est un gaz, on doit recourir à un artifice, illustré ici par l'exemple de l'électrode à hydrogène (fig. 20.6). L'électrode proprement dite est constituée par une plaque de platine, recouverte d'une couche d'oxyde de platine. Une surface ainsi préparée a la propriété d'adsorber le dihydrogène et de se couvrir d'une couche de molécules H_2 adsorbées. En plongeant cette électrode dans une solution acide, contenant des ions H_3O^+ (c'est-à-dire des ions H^+ hydratés), on réalise une interface H^+/H_2 . Afin de maintenir la saturation de la couche adsorbée, on entretient un courant de dihydrogène gazeux autour de l'électrode, de sorte qu'en définitive le potentiel de l'électrode est fonction de la pression de l'atmosphère de dihydrogène qui l'entoure, et de la concentration des ions H_3O^+ .

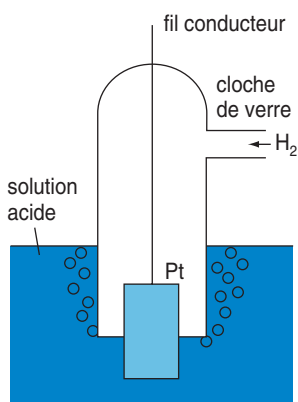


Figure 20.6 – Électrode à hydrogène.

Enfin, si le couple est formé de deux espèces ioniques, la demi-pile est constituée par une solution contenant les deux sortes d'ions (par exemple Fe^{3+} et Fe^{2+}) dans laquelle on plonge une électrode de platine. Le platine est un métal pratiquement inattaquable, qui ne participe pas aux équilibres redox, et cette électrode prend, par rapport à la solution, un potentiel qui est fonction du rapport des concentrations des deux espèces ioniques.

L'enthalpie libre molaire de cette réaction, $\Delta_r G_m$, s'écrit [13.2.5] :

$$\Delta_r G_m = n_1 \mu_{red_2} + n_2 \mu_{ox_1} - n_2 \mu_{red_1} - n_1 \mu_{ox_2}$$

Si celle-ci est négative, la réaction peut s'effectuer spontanément de la gauche vers la droite ; c'est ce qui se produit si on mélange directement les constituants.

Dans le cas d'une pile, deux cas se présentent.

- Le premier cas correspond à celui qui est représenté (fig. 20.5) pour lequel dans le circuit extérieur, un voltmètre a été utilisé¹.

1. Un voltmètre numérique est caractérisé par une impédance d'entrée « pseudo-infinie » (en général $\sim 10^6$ ohm) qui permet de rendre négligeable les courants qui pourraient circuler à travers celui-ci du fait de l'existence d'une ddp à ses bornes. On peut alors considérer que le courant dans le circuit extérieur de la pile est nul ; on dit que la pile est en circuit ouvert.

Si aucun courant ne circule dans le circuit extérieur, chaque demi-pile se trouve à l'équilibre électrochimique bien que l'enthalpie libre dG puisse diminuer du fait de la réaction d'oxydoréduction. On dit alors qu'on a une pile en circuit ouvert. Ce n'est que dans ce cas que la différence de potentiel ΔV mesurée aux bornes du voltmètre peut s'exprimer au moyen des potentiels absolus d'électrode :

$$\begin{aligned}\Delta V &= \Delta\phi_{\text{demi-pile 2}} - \Delta\phi_{\text{demi-pile 1}} = \phi_{\text{M(ox2/red2)}} - \phi_{\text{Sol}} - (\phi_{\text{M(ox1/red1)}} - \phi_{\text{Sol}}) = \phi_{\text{M(ox2/red2)}} - \phi_{\text{M(ox1/red1)}} \\ \Delta V &= \frac{1}{n_2 F} (\mu_{\text{ox}_2} - \mu_{\text{red}_2} + n_2 \mu_{e^-}) - \frac{1}{n_1 F} (\mu_{\text{ox}_1} - \mu_{\text{red}_1} + n_1 \mu_{e^-}) = \\ &= \frac{1}{n_2 F} (\mu_{\text{ox}_2} - \mu_{\text{red}_2}) - \frac{1}{n_1 F} (\mu_{\text{ox}_1} - \mu_{\text{red}_1})\end{aligned}$$

La différence de potentiel, ΔV , est appelée **force électromotrice**¹ ou **fem** de la pile et elle est usuellement notée E .

On reconnaît dans le membre de droite, à $n_1 n_2 F$ près, l'expression de l'enthalpie libre molaire de réaction, $\Delta_r G_m$, soit finalement :

$$E = -\frac{1}{n_1 n_2 F} \Delta_r G_m$$

Cette relation montre qu'il existe une relation simple de proportionnalité entre la différence de potentiel aux bornes d'une pile à courant nul et l'enthalpie libre molaire de réaction, $\Delta_r G_m$, de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans la pile. Lorsque les activités des constituants sont prises égales à 1, la pression étant fixée à $1 \cdot 10^5$ Pa (1 bar) et la température à 298 K (conditions de référence dites standard), la relation précédente s'écrit :

$$E^\circ = -\frac{1}{n_1 n_2 F} \Delta_r G_m^\circ$$

E° est appelée **fem de référence** (on trouvera aussi l'expression de fem standard) de la pile.

- Le deuxième cas a déjà été abordé dans le cas de la pile Daniell [20.2.1] où les bornes sont reliées par un fil électrique, une ampoule, un moteur² ... La pile débite alors un courant qui entraîne le déplacement de la réaction d'oxydoréduction dans le sens d'une évolution spontanée.

Le point sur ... Le pont ionique

- L'existence d'un courant à l'extérieur de la pile suppose que le circuit, dans son ensemble, soit fermé. En particulier, les deux solutions doivent être en contact électrique, mais sans pour autant pouvoir se mélanger. Le pont ionique qui les réunit assure cette double condition (qui peut être assurée aussi par une cloison poreuse séparant les deux solutions dans un même bac).

1. L'IUPAC recommande de parler de « différence de potentiel » car il ne s'agit pas d'une force.

2. Un fil électrique, une ampoule, un moteur... ont une faible impédance.

Pour comprendre le rôle de ce pont ionique, il faut connaître le mécanisme de la conduction électrique dans les solutions ioniques (solutions d'électrolytes). Elle n'y est pas assurée par un déplacement d'électrons, comme dans les métaux, car, contrairement aux métaux, les solutions ioniques ne contiennent pas d'électrons libres. C'est une migration des ions, sous l'influence du champ électrique créé par la différence de potentiel entre les électrodes, qui assure le transport des charges.

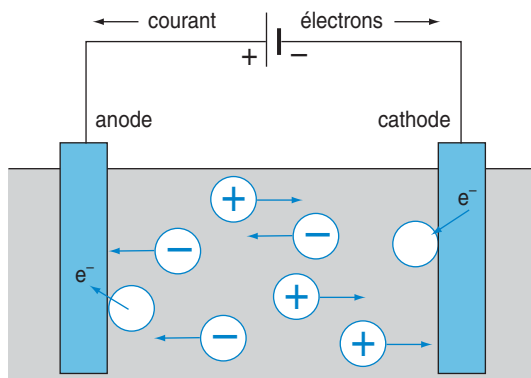


Figure 20.7 – Mécanisme de la conduction ionique.

La décharge simultanée d'un cation à la cathode et d'un anion à l'anode (portant tous deux une charge unitaire) équivaut au transport d'un électron de la cathode à l'anode à travers l'électrolyte. Supposons que la solution contienne des ions monovalents (porteurs d'une charge unitaire) A^+ et B^- participant aux réactions qui ont lieu aux électrodes. Les ions A^+ migrent vers la cathode (fig. 20.7), à laquelle ils prennent un électron, devenant ainsi des atomes neutres A. De même, les ions B^- migrent vers l'anode, à laquelle ils cèdent leur électron supplémentaire, devenant ainsi des atomes neutres B. Ce double mécanisme équivaut au transport d'un électron de la cathode qui en a perdu un, à l'anode, qui en a reçu un.

Cations et anions concourent donc à assurer la conduction. Un électron passe dans le circuit électrique si un anion et un cation parviennent aux électrodes et s'y déchargent. Quand une mole de cation A^+ et une mole d'anions B^- se sont déchargées, il est passé une mole d'électrons, c'est-à-dire une charge réelle égale au produit de la charge d'un électron par la constante d'Avogadro : $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette quantité d'électricité est égale à 1 Faraday (F). La décharge de 0,5 mole d'un ion bivalent (A^{2+} ou B^{2-}) assure un résultat équivalent.

Le pont ionique réalise, entre les deux solutions de la pile, la continuité de la conduction, tout en les empêchant de se mélanger trop rapidement. Il contient une solution concentrée d'un sel, tel que le chlorure de potassium KCl, immobilisée par deux tampons poreux placés aux extrémités du tube en U renversé. Pendant que la pile débite du courant, les ions Cl^- migrent vers le compartiment anodique (Zn), où ils neutralisent électriquement la charge positive des ions Zn^{2+} qui se forment. Simultanément, les ions K^+ migrent vers le compartiment cathodique (Cu) où leur charge compense la perte en charges + consécutive à la réduction des ions Cu^{2+} .

Le résultat précédent peut être retrouvé à partir d'un bilan d'énergie si on suppose que la pile fonctionne réversiblement, c'est-à-dire en ne produisant qu'un courant infiniment faible ; la variation d'enthalpie libre du système, $dG_{T,p}$ due à un avancement $d\xi$ de la réaction d'oxydoréduction, effectuée dans le sens 1, est égale au travail électrique [11.2.3] ; ce dernier s'exprime par le produit de la charge électrique transportée d'un pôle de la pile à l'autre, par la différence de potentiel existant entre ces pôles. Cette dernière est égale à la force électromotrice de la pile, E , puisque, par hypothèse, le courant débité est infiniment faible. En définitive, le travail électrique échangé par le système dans lequel la réaction chimique avance de $d\xi$ s'écrit :

$$dW_{\text{rev}} = -n_1 n_2 F E d\xi$$

où n_1 et n_2 sont les nombres d'électrons échangés dans les deux couples, F est la constante de Faraday ($= 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ce travail est négatif : il est fourni par le système.

Il en résulte que :

$$\Delta_r G_m = -n_1 n_2 F E$$

3.2 Potentiel d'électrode relatif : Loi de Nernst

Dans une pile, la réaction d'oxydoréduction :



s'effectue spontanément, avec une diminution de son enthalpie libre, qu'on peut exprimer selon [12.5] :

$$\left(\partial G / \partial \xi \right)_{T,p} = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \left[\frac{a_{\text{red}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{ox}_1}^{n_2}}{a_{\text{ox}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{red}_1}^{n_2}} \right] \quad (1)$$

À l'équilibre, $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} = -n_1 n_2 F E = 0$. Par ailleurs [17.4], à l'équilibre :

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \left[\frac{a_{\text{red}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{ox}_1}^{n_2}}{a_{\text{ox}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{red}_1}^{n_2}} \right] \quad (2)$$

où cette fois il s'agit des activités relatives de chaque constituant de la réaction correspondant à l'équilibre chimique.

$$\text{Avec [20.3.1]} : \quad \Delta_r G_m^\circ = -n F E^\circ \quad (3)$$

où E° est la force électromotrice de référence de la pile calculée pour les conditions de référence habituelles ($a = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p^\circ = 1 \text{ bar}$).

On peut alors écrire, à 298 K, et en remplaçant le logarithme népérien par le logarithme décimal ($\ln X = 2,303 \log_{10} X$) et $2,303 RT/F$ par 0,06 V :

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{0,06}{n_1 n_2} \right) \log_{10} \left[\frac{a_{\text{red}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{ox}_1}^{n_2}}{a_{\text{ox}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{red}_1}^{n_2}} \right] \quad (4)$$

Dans cette formule, E , E° et la constante 0,06 s'expriment en Volts.

Exemple L'application de cette dernière relation à la pile Daniell, [20.2.1], siège de la réaction spontanée $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$, prend la forme suivante :

$$E = E^{\circ} - (0,06/2) \log_{10} [(a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{Zn}}^{2+}) / (a_{\text{Cu}}^{2+} \cdot a_{\text{Zn}})]$$

L'activité relative des métaux purs est égale à 1 ; en solution suffisamment diluée, les activités relatives des ions en solution peuvent être prises égales à la valeur de leur concentration, exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La fem de la pile se simplifie selon :

$$E = E^{\circ} - 0,03 \log_{10} [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$$

La fem de la pile, E° , calculée dans les conditions standard ($[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1$) est égale à 1,10 V.

On peut alors calculer la fem, E , de la pile pour des valeurs quelconques de $[\text{Zn}^{2+}]$ et de $[\text{Cu}^{2+}]$. On peut aussi calculer la constante d'équilibre de la réaction puisque, à l'équilibre, $E = 0$. D'où $E^{\circ} = 0,03 \log_{10} [\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} / [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,03 \log_{10} K$.

On obtient ainsi : $K = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} / [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = 4,64 \cdot 10^{36}$.

Il est donc possible de considérer que la pile fonctionne jusqu'à ce que la réaction soit pratiquement totale (disparition totale du Zn et/ou des ions Cu^{2+}), et sa fem décroît progressivement jusqu'à la valeur zéro.

Mesurer E° constitue un bon moyen pour déterminer des constantes d'équilibre de cet ordre de grandeur, alors que le dosage de concentrations à l'équilibre, aussi faibles que celle de Cu^{2+} , dans l'exemple ci-dessus est pratiquement impossible.

On voit que la force électromotrice E d'une pile est égale à la différence entre les deux potentiels d'électrode E_1 et E_2 propres à chaque demi-pile ; on peut donc mettre son expression sous la forme d'une différence de deux termes, concernant chacun une demi-pile :

$$E = E_2 - E_1 = (E_2^{\circ} - E_1^{\circ}) - \left(\frac{0,06}{n_1 n_2} \right) \log_{10} \left[\frac{a_{\text{red}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{ox}_1}^{n_2}}{a_{\text{ox}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{red}_1}^{n_2}} \right] \quad (5)$$

ou $E = E_2 - E_1 =$

$$\left[E_2^{\circ} - \left(\frac{0,06}{n_2} \right) \log_{10} \left(\frac{a_{\text{red}_2}}{a_{\text{ox}_2}} \right) \right] - \left[E_1^{\circ} - \left(\frac{0,06}{n_1} \right) \log_{10} \left(\frac{a_{\text{red}_1}}{a_{\text{ox}_1}} \right) \right] \quad (6)$$

L'écriture de ces deux réactions suppose que $E_2 > E_1$, autrement dit que le couple 2 est plus oxydant que le couple 1 et que la réaction d'oxydo-réduction est spontanée dans le sens 1.

Pour chaque demi-pile correspondant aux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 , on peut exprimer le potentiel d'électrode sous la forme générale :

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \left(\frac{0,06}{n} \right) \log_{10} \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right)$$

où n correspond au nombre d'électrons échangés ($\text{ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{red}$).

Cette nouvelle relation constitue la **loi de Nernst** (physico-chimiste allemand (1864-1941), prix Nobel de chimie en 1920). Elle permet de calculer la valeur, à 298 K, du potentiel d'électrode $E_{\text{ox/red}}$, en fonction des activités relatives des deux espèces qui sont en équilibre électrochimique dans la demi-pile considérée.

Les deux constantes E_1° et E_2° sont les deux **potentiels standard d'électrode**, c'est-à-dire les valeurs du potentiel d'électrode calculées pour des activités relatives égales à 1 pour une pression égale à 1 bar et une température fixée (298 K).

Le potentiel standard d'électrode a une valeur particulière pour chaque couple redox. Sa valeur ne dépend pas de la façon dont est décrite la réaction ; il est, par exemple, indifférent à cet égard de représenter le couple Cl_2/Cl^- par la demi-réaction $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$, ou par $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^- = \text{Cl}^-$.

QUESTION 20.C

L'affirmation qui précède semble contredite par le fait que, dans l'expression des potentiels d'électrode, interviennent le nombre n d'électrons échangés ainsi que les nombres stœchiométriques attribués à la forme oxydée et à la forme réduite du couple. Pourquoi peut-on cependant l'énoncer ?

Exemples d'expression du potentiel d'électrode de demi-piles :

- a) Couple formé de deux espèces ioniques simples : $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ($n = 2$) : $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$

$$E(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,03 \log_{10}([\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}])$$

- b) Couple formé d'un métal et de ses ions : Al^{3+}/Al ($n = 3$) : $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$

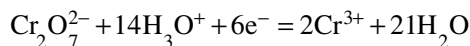
$$E(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) + 0,02 \log_{10}([\text{Al}^{3+}]/1)$$

- c) Couple formé d'un gaz et d'une espèce ionique : H^+/H_2 ($n = 2$) : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,03 \log_{10}([\text{H}^+]^2/p_{\text{H}_2}) \quad ([\text{H}^+]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+]^2)$$

- d) Si la demi-réaction fait intervenir des ions H_3O^+ ou HO^- , leur concentration intervient dans l'expression du potentiel.

Exemple Couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ ($n = 6$)



$$E_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})} = E_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})}^0 + 0,01 \log_{10} \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

3.3 Électrode de référence ; échelle des potentiels redox

Dans la mesure où les potentiels d'électrode ne sont définis qu'à une constante près non calculable, les potentiels absolus d'électrode ne sont pas mesurables [20.2.4] : on ne peut mesurer que la différence entre deux potentiels d'électrode en constituant une pile avec les deux demi-piles correspondantes et en mesurant sa fem. On peut alors mesurer le potentiel d'électrode de tous les systèmes redox par rapport à un autre couple choisi comme référence.

On a donc choisi un couple de référence, le couple H^+/H_2 , auquel on a attribué par convention un potentiel de référence nul c'est-à-dire que, dans les conditions standard, une demi-pile H^+/H_2 a un potentiel d'électrode nul. En effet, par convention, on écrit $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, ce qui implique $\mu_{\text{H}^+}^0 = 0$. Cela permet ainsi de classer les différents couples redox sur une échelle relative de potentiel. La force électromotrice d'une pile constituée par ce couple et un autre, tous deux dans les conditions de référence, est donc par convention égale au potentiel standard de ce dernier. Les potentiels ainsi déterminés peuvent être positifs ou négatifs selon que le couple étudié est plus oxydant ou moins oxydant que le couple H^+/H_2 . Tous les potentiels qui ont été ainsi mesurés sont consignés dans une table de potentiels standard d'électrode (par rapport à l'électrode de référence à hydrogène, ERH, dont un extrait figure dans l'Annexe 8. Par la suite, on utilisera la notation E° pour tous les potentiels de référence des couples déterminés par rapport à l'électrode de référence (standard) à hydrogène

Potentiel d'électrode et électronégativité

Un potentiel d'électrode élevé, en valeur algébrique, traduit un fort pouvoir oxydant de la forme oxydée, qui a une forte tendance à capter des électrons, et un faible pouvoir réducteur de la forme réduite, qui a une faible tendance à céder des électrons. Inversement, un potentiel bas, en valeur algébrique, traduit un faible pouvoir oxydant de la forme oxydée et un fort pouvoir réducteur de la forme réduite, donc une faible affinité de l'une et de l'autre pour les électrons.

Il y a donc une relation entre l'électronégativité [4.4.7] et le pouvoir oxydant ou réducteur. On peut constater d'ailleurs que le fluor et le lithium se situent à la fois aux extrêmes de la table des potentiels d'électrode et de celle des électronégativités.

Mais il n'y a pas une correspondance stricte entre les classements des éléments par électronégativité et par potentiel d'électrode. La raison en est que les électronégativités sont calculées à partir d'énergies de liaison ou d'énergies d'ionisation définies pour des atomes isolés à l'état gazeux, alors que les équilibres redox auxquels se réfèrent les potentiels d'électrode, concernent des solutions aqueuses, où les ions sont solvatés, et des métaux à l'état solide.

Le point sur ... Mesure du pH

Le potentiel d'une électrode à hydrogène (couple H^+/H_2) est donné par l'expression :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{p_{H_2} / p^\circ}{[H_3O^+]^2} \right)$$

E° est par définition égal à zéro, et si la pression du dihydrogène p_{H_2} est égale à p° , l'expression précédente peut alors s'écrire :

$$E = -0,03 \log_{10} \left(\frac{1}{[H_3O^+]^2} \right) = -0,06 \cdot \text{pH}$$

Si on associe, pour former une pile, une électrode standard à hydrogène (notée ERH ; $E^\circ=0$) et une autre électrode à hydrogène, dans laquelle la solution d'ions H_3O^+ est celle dont on veut mesurer le pH, la force électromotrice de cette pile est $E = E^\circ - E = 0 - (-0,06 \cdot \text{pH}) = 0,06 \cdot \text{pH}$.

Ceci constitue un principe de mesure potentiométrique du pH, beaucoup plus précise que la méthode des indicateurs colorés [18.2.3].

Dans la pratique, les électrodes à hydrogène (fig. 20.6) sont malcommodes à utiliser (nécessité de disposer d'une source de dihydrogène à pression constante, fragilité, sensibilité de la mesure à la présence d'autres substances dans la solution). On a donc d'abord cherché à remplacer l'électrode de référence par une autre demi-pile, plus pratique. On utilise dans ce rôle une électrode au calomel (Hg_2Cl_2), dont le potentiel de référence par rapport à l'électrode standard à hydrogène est 0,242 V. Les mesures de force électromotrice sont simplement décalées de cette valeur, par rapport à celles qu'on mesurerait en utilisant pour référence l'électrode à hydrogène. Puis on a également remplacé l'électrode de mesure de pH par un dispositif plus pratique, l'électrode de verre, qui ne peut être décrite ici. Son fonctionnement repose sur l'existence d'une différence de potentiel entre deux solutions de pH différents, séparées par une paroi de verre extrêmement mince et conductrice ionique.

3.4 Utilisation des potentiels d'électrode

Certains corps ne peuvent être qu'oxydants (exemple : l'ion permanganate MnO_4^- , dans lequel le manganèse a son degré d'oxydation maximal). D'autres ne peuvent être que réducteurs (exemple : l'ion I^- , dans lequel l'iode a son degré d'oxydation minimal).

Mais il n'existe pas des couples oxydants et des couples réducteurs. Un couple peut jouer l'un ou l'autre rôle, selon la nature de celui qui lui est opposé. Dans une liste de couples redox classés par valeur décroissante de leurs potentiels de référence, chacun peut oxyder tous ceux qui viennent après lui, mais chacun est oxydé par ceux qui le précèdent (seul le premier de la liste ne peut être que réduit, par tous les autres, de même que le dernier ne peut être qu'oxydé, par tous les autres).

Une table des potentiels d'électrode de référence peut être utilisée à plusieurs fins.

a) Prédiction du sens spontané des réactions d'oxydoréduction

Une façon très simple pour prédire le sens spontané d'une réaction d'oxydoréduction consiste à appliquer la règle dite du gamma précédemment citée. Pour cela, il est nécessaire de placer les potentiels des deux couples impliqués dans la réaction sur une échelle croissante de potentiels. Pour rappel, l'oxydant du couple qui a le potentiel le plus grand oxyde le réducteur du couple qui a le potentiel le plus petit.

Exemple Soient les couples $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$ avec $E(\text{Ox}_1/\text{Réd}_1) > E(\text{Ox}_2/\text{Réd}_2)$. L'oxydant 1 réagira spontanément sur le réducteur 2 pour donner l'oxydant 2 et le réducteur 1. Ce faisant, on s'aperçoit qu'on décrit bien la lettre gamma γ comme l'illustre la figure 20.1 :

La position relative de deux couples dans l'échelle des potentiels indique lequel peut oxyder l'autre. Il ne faut toutefois pas perdre de vue que les tables fournissent les valeurs des potentiels *de référence*. Dans des conditions différentes, les potentiels sont différents (voir relation (6)). Le classement relatif de deux couples peut même éventuellement se trouver inversé, surtout si leurs potentiels de référence sont proches (voir exercice 20.i). Il faut donc tenir compte des activités des constituants et recalculer E par la loi de Nernst.

Ces prévisions s'appliquent aux réactions réalisées par voie électrochimique (dans une cellule voltaïque), comme à celles qui sont réalisées par voie chimique directe.

Exemple Le dibrome (couple Br_2/Br^- , $E^\circ = +1,06 \text{ V}$) peut oxyder les ions iodure I^- (couple $\text{I}_2/2\text{I}^-$, $E^\circ = +0,54 \text{ V}$), dans les conditions standard. Cela signifie que, dans ces conditions, la réaction $\text{Br}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KBr} + \text{I}_2$ est possible. Mais Br^- et I_2 , qui appartiennent au second membre de l'équation stœchiométrique, ne peuvent pas réagir puisque Br^- est la forme (déjà) réduite du couple le plus oxydant et I_2 la forme (déjà) oxydée du couple le moins oxydant. D'une manière générale, entre deux couples, la seule réaction possible a lieu entre la forme oxydée du couple le plus oxydant et la forme réduite du couple le moins oxydant.

La force électromotrice d'une pile est égale à la différence algébrique des potentiels des deux couples (demi-piles) qui la constituent. Il existe toutefois une convention de signe :

$$E = E(\text{couple oxydant, qui est réduit}) - E(\text{couple réducteur, qui est oxydé})$$

ou encore :

$$E = E^{\oplus} - E^{\ominus}$$

les signes $\oplus$ et $\ominus$ désignant les pôles positif et négatif de la pile.

On obtient ainsi toujours une valeur positive pour E . Si on inversait les rôles assignés aux deux couples, on obtiendrait une force électromotrice négative qui signifierait que la réaction n'est pas spontanément possible dans le sens ainsi envisagé (E et $\Delta_r G_m$ étant liés par la relation

$\Delta_r G_m = -n_1 n_2 F E$, la condition $E > 0$ constitue ici un critère de spontanéité équivalent au critère général $(\partial G / \partial \xi)_{T, p} < 0$.

Exemple La force électromotrice de référence de la pile Daniell, qui vaut 1,10 V [20.3.2] est égale à la différence entre les potentiels standard des couples Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = +0,34$ V, le plus oxydant) et Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0,76$ V, le moins oxydant) : $0,34 - (-0,76) = 1,10$ V.

b) Détermination de grandeurs thermodynamiques par mesure de fem

► Détermination des grandeurs de référence des réactions redox

Dans le cas de la pile Daniell [20.3.2], nous avons vu que la connaissance de la fem de la pile, calculée dans les conditions de référence, E° , permettait de calculer, l'enthalpie libre molaire de réaction de référence, $\Delta_r G_m^\circ$, et d'en déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction qui s'effectue dans la pile par la relation :

$$E^\circ = -\frac{1}{n_1 n_2 F} \Delta_r G_m^\circ = \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln K$$

où n_1 et n_2 sont les nombres d'électrons échangés.

Par ailleurs, l'application du second principe de la thermodynamique [12] nous permet d'écrire :

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$$

et d'en déduire la relation :

$$E^\circ = -\frac{1}{n_1 n_2 F} (\Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ)$$

Ainsi la fem de référence de la pile varie-t-elle linéairement avec la température : la pente de la droite, obtenue en portant E° en fonction de la température, est égale à $\Delta_r S_m^\circ / n_1 n_2 F$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $-\Delta_r H_m^\circ / n_1 n_2 F$.

On peut alors faire des mesures de fem d'une pile en fonction de différentes températures T de fonctionnement et en déduire les valeurs des fem calculées pour les conditions de référence : cela permet de disposer d'un moyen très simple et unique pour séparer, dans l'enthalpie libre molaire de réaction de référence, $\Delta_r G_m^\circ$, la contribution due à l'enthalpie molaire de réaction de référence, $\Delta_r H_m^\circ$, de celle qui est due à l'entropie molaire de réaction de référence, $\Delta_r S_m^\circ$. C'est ainsi qu'on a pu déterminer les grandeurs thermodynamiques caractérisant l'ensemble des réactions d'oxydoréduction.

Il est intéressant de pouvoir comparer les valeurs des enthalpies molaires de réaction de référence, $\Delta_r H_m^\circ$, ainsi obtenues avec celles qu'on peut obtenir directement par calorimétrie [16.1.4].

► Détermination des constantes d'équilibre de précipitation et de complexation

Le potentiel d'électrode du couple redox M^{n+}/M qui donne lieu à l'équilibre 1 :



est donné par la loi de Nernst : $E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^\circ + \left(\frac{0,06}{n} \right) \log_{10} (a_{M^{n+}})$ ¹

S'il existe dans la solution des ions X^{m-} susceptibles de donner un composé peu soluble M_mX_n , ce dernier va donner un équilibre de précipitation 2 avec les ions métalliques présents dans la solution :



caractérisé par le produit de solubilité qui lie les concentrations des ions à l'équilibre [19.2.2] et peut s'écrire² :

$$K_s = (a_{M^{n+}})^m (a_{X^{m-}})^n$$

L'activité du cation M^{n+} peut alors être exprimée en fonction de l'activité de l'anion X^{m-} et du produit de solubilité K_s :

$$a_{M^{n+}} = \left(\frac{K_s}{(a_{X^{m-}})^n} \right)^{\frac{1}{m}}$$

En remplaçant l'activité des ions M^{n+} ainsi exprimée dans l'expression du potentiel d'électrode, il vient :

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^\circ + \left(\frac{0,06}{n} \right) \log_{10} \left(\frac{K_s}{(a_{X^{m-}})^n} \right)^{\frac{1}{m}}$$

soit :
$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^\circ + \left(\frac{0,06}{mn} \right) \log_{10} K_s - \frac{0,06}{m} \log_{10} (a_{X^{m-}})$$

Si plusieurs couples sont présents en solution, à l'équilibre, leurs potentiels, calculables par la relation de Nernst, sont égaux. On parle d'unicité du potentiel.

Cela signifie que pour l'équilibre $M_mX_n + n.m e^- = mM + nX^{m-}$ résultant des deux équilibres précédents (= (1) x m – (2)), on peut définir le potentiel $E_{M_mX_n/M}$ comme :

$$E_{M_mX_n/M} = E_{M_mX_n/M}^\circ + \frac{0,06}{mn} \log_{10} \left(\frac{1}{(a_{X^{m-}})^n} \right)$$

1. L'activité du métal pur a_M est égale à 1.

2. L'activité du sel précipité $a_{M_mX_n}$ (non solvaté) est égale à 1.

On peut alors introduire un nouveau potentiel d'électrode de référence, que nous noterons $E_{M_m X_n / M}^0$, différent de $E_{M^{n+} / M}^0$:

$$E_{M_m X_n / M}^0 = E_{M^{n+} / M}^0 + \left(\frac{0,06}{mn} \right) \log_{10} [K_s]$$

Connaissant la valeur du potentiel $E_{M^{n+} / M}^0$, obtenue dans les tables de données (cf. annexe 8), cette expression permet de calculer directement le produit de solubilité K_s ¹ à partir de la détermination de $E_{M_m X_n / M}^0$ ² obtenu en mesurant la fem d'une demi-pile, notée $M/M_m X_n/X^{m-}$. Celle-ci est constituée d'une électrode M recouverte de $M_m X_n$ et trempant dans une solution saturée de $M_m X_n$ dont la concentration en anion X^{m-} est connue (par exemple $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Nous reviendrons sur ce type d'électrode [20.4.1].

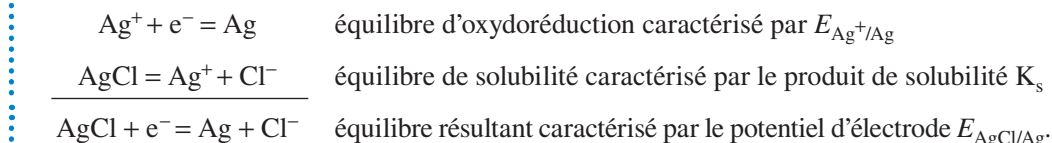
Cela peut être généralisé à tout équilibre chimique (complexation, précipitation) qui modifie la nature des espèces redox en équilibre et entraîne une modification de son potentiel de référence :

- Si l'espèce oxydante est stabilisée sous une autre forme (complexe ou solide), son pouvoir oxydant est diminué.
- Si l'espèce réductrice est stabilisée sous une autre forme, son pouvoir réducteur est diminué.

Exemple Électrode $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$

Dans AgCl , Ag est au D.O. + I ce qui correspond au couple Ag^+/Ag^0 .

L'équation stœchiométrique caractérisant l'équilibre électrochimique résulte de la superposition de deux équilibres :



La loi de Nernst appliquée au couple Ag^+/Ag donne :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log_{10} (a_{\text{Ag}^+})$$

L'activité des ions Ag^+ est gérée par l'équilibre de précipitation, soit : $(a_{\text{Ag}^+}) = K_s / (a_{\text{Cl}^-})$

À partir des deux équations précédentes, on obtient :

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log_{10} [K_s] - 0,06 \log_{10} (a_{\text{Cl}^-}) = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - 0,06 \log_{10} (a_{\text{Cl}^-})$$

Posons : $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log_{10} [K_s]$.

1. Le raisonnement pour un équilibre de complexation dû au cation M^{n+} aurait été exactement le même.

2. Lors de la précipitation, le cation, l'oxydant, est stabilisé sous une forme solide $M_m X_n$, Il n'est plus disponible en solution, son pouvoir oxydant est diminué de la quantité $(0,06 \text{ V/m n}) \log_{10} K_s$.

Avec $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8\text{V}$ et $\log_{10} [K_s] = -\text{p}K_s = -9,8$, on obtient donc :

$$E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,212 \text{ V}$$

4 Applications

4.1 Classification des électrodes à l'équilibre : notion de capteur et application aux dosages

La dépendance qui existe entre la concentration ionique et le potentiel d'une électrode permet d'effectuer de nombreux dosages grâce à la mesure de ce potentiel, c'est-à-dire à la mesure de la fem d'une pile obtenue en associant l'électrode de mesure avec une électrode de référence de potentiel connu, ou tout au moins stable.

C'est sur ce principe de mesure que fonctionnent les capteurs potentiométriques. Ce sont des électrodes analytiques. L'exemple le plus connu de ce type de capteur est l'électrode à pH. Du fait de la loi de Nernst, l'avantage des **capteurs potentiométriques** est qu'ils présentent un grand domaine de mesure qui s'étale sur plusieurs décades (puissances de 10) de concentration (par exemple 13 décades pour une électrode à pH). Leur sensibilité (qui est la pente de la droite de Nernst $E = f(\log_{10} [\text{concentration}])$) est constante quelle que soit la décade et vaut, à 25 °C, $(0,06 / n \text{ V})/\text{décade}$ (n est le nombre d'électrons).

Selon la nature chimique des espèces redox qui sont en jeu, on peut classer les électrodes selon trois types :

► Électrode de 1^{re} espèce

Elle correspond au cas d'une électrode constituée d'un métal M en équilibre avec ses cations M^{n+} en solution (M/M^{n+}), telle que Cu/Cu^{2+} , Ag/Ag^+ . Le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E_{M^{n+}/M} = E^\circ_{M^{n+}/M} + (0,06/n) \log_{10} (a_{M^{n+}})$$

C'est une électrode analytique qui permet de suivre directement l'évolution de la concentration des cations.

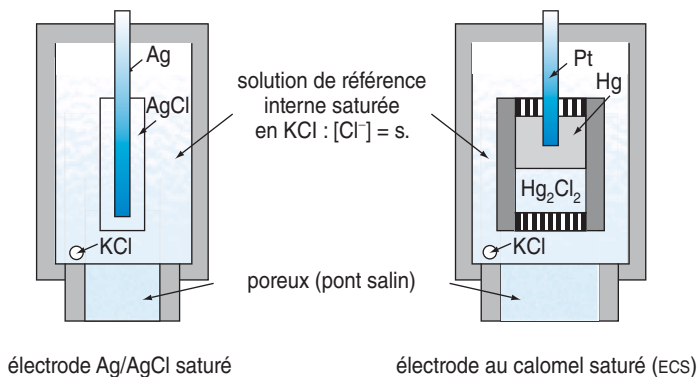
► Électrode de 2^e espèce

Il s'agit d'une électrode métallique recouverte d'un sel insoluble du cation métallique en contact avec une solution contenant les anions du sel ($M/\text{MX}_n/\text{X}^-$) du type $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ ou encore $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ (électrode au calomel). Nous avons vu précédemment que le potentiel d'une telle électrode s'écrivait :

$$E_{\text{MX}_n/M} = E^\circ_{\text{MX}_n/M} - 0,06 \log_{10}(a_{\text{X}^-})$$

Le point sur ... Les électrodes de référence usuelles

Constitution pratique d'une électrode de référence : électrode Ag/AgCl (sat)/KCl (sat) et électrode au calomel saturé (ecs).



La solution de référence interne est saturée en KCl, et tant qu'il reste une cristallite de KCl, la concentration en Cl⁻ reste constante au sein de la solution de référence interne malgré les échanges ioniques avec la solution de mesure à travers le poreux (pont ionique). Le potentiel de l'électrode ainsi constituée est constant dans le temps. Dans le cas de l'ECS, le mercure étant liquide, celui-ci est maintenu dans un tube de verre bouché à ses extrémités par un feutre de fibres de verre. Le contact électrique est assuré par un fil de platine plongeant dans le mercure.

Nous avons ainsi une électrode dont le potentiel est sensible à la concentration des anions. Les électrodes de référence modernes sont de ce type. En effet, il est très aisé de maîtriser et garder constante, la concentration en anions (inertes électrochimiquement). Dans ces conditions, le potentiel de cette électrode est constant et joue le rôle de référence.

➤ Électrode de 3^e espèce

Ce dernier type d'électrode est constitué d'un conducteur électrochimiquement inactif comme le platine, l'or ou encore le graphite (ce sont des conducteurs électroniques) trempant dans une solution contenant les espèces oxydantes et réductrices solvatées. Elles sont notées : Pt/Ox,Red comme par exemple Pt/Fe³⁺, Fe²⁺. Le potentiel de ce type d'électrode est donné par la relation : $E_{\text{ox/red}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + (0,06/n) \log_{10}(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}})$.

➤ Dosages potentiométriques

Supposons qu'on ait à doser une solution de sulfate de fer (II) (FeSO₄) par une solution de permanganate de potassium KMnO₄. On peut procéder comme expliqué précédemment [20.1.5] ou constituer une demi-pile avec une électrode de platine plongeant dans la solution où s'effectue la réaction d'oxydoréduction et l'associer avec une demi-pile de référence. Ce dispositif permet de suivre les variations du potentiel de la solution au cours du dosage.

Si on trace une courbe de la variation de ce potentiel en fonction du volume de solution oxydante ajouté, on obtient un graphe analogue à celui qui traduit la variation du pH au cours de la neutralisation d'un acide fort par une base forte [18]. Le passage par le point d'équivalence est marqué par une brusque variation du potentiel, et il peut donc facilement être repéré avec précision.

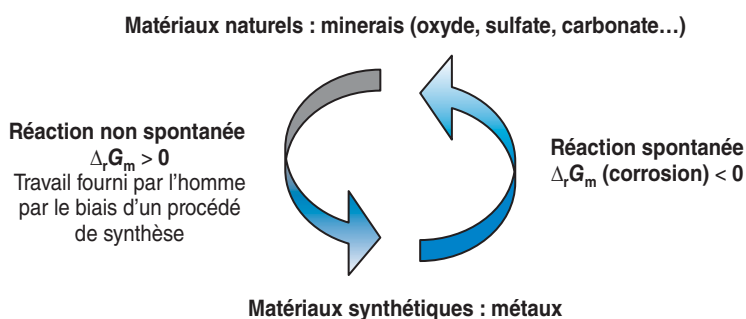
Le calcul de la concentration inconnue nécessite, comme dans tout dosage, la connaissance de l'équation stœchiométrique, mais il n'est pas nécessaire d'établir l'équation complète. Il suffit de connaître les variations du degré d'oxydation de l'élément qui est réduit et de l'élément qui est oxydé. Ainsi, dans le dosage du fer (II) par le permanganate de potassium, il suffit de savoir que l'équivalence est « 5 Fe oxydés pour 1 Mn réduit », ou encore « 5 moles de FeSO_4 pour une mole de KMnO_4 ».

4.2 Corrosion. Effet du pH sur les équilibres électrochimiques

Le terme de **corrosion** désigne les diverses formes d'attaque des métaux par des agents présents dans le milieu où ils se trouvent : agents atmosphériques (agents acides des atmosphères polluées, dioxygène en milieu humide), eau de mer, etc. La corrosion du fer représente le cas le plus important, en raison des innombrables utilisations des matériaux ferreux, fer, fontes et aciers (carrosseries, coques de navires, charpentes métalliques, pont, pylônes, etc.). On estime qu'environ 20 % de la production mondiale de fer, de fonte ou d'acier est utilisée à changer des pièces corrodées.

Le point sur ... La corrosion

Les métaux sont tous présents dans la nature sous une forme oxydée correspondant à un minerai, à quelques exceptions près comme le cuivre, l'or, l'argent (métaux nobles) ; exemples : hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour le fer, bauxite (contenant une grande proportion d' Al_2O_3) pour l'aluminium.



Les métaux sont donc des matériaux synthétiques obtenus à grand renfort d'énergie par le biais d'un procédé conçu par l'homme. Mais dans un environnement naturel, les métaux ont tendance à retourner vers leur forme oxydée (minerai) qui est la forme la plus stable thermodynamiquement. Ces processus de transformation spontanés constituent le domaine de la corrosion. Les principaux moteurs de la corrosion dans l'environnement naturel sont l'oxygène de l'air et l'eau.

Chimiquement, la corrosion consiste en une transformation spontanée des métaux en composés tels qu'oxydes, carbonates, sulfates, etc. Il s'agit donc d'un processus d'oxydation, au sens général défini précédemment [20.1.3], puisque dans tous ces composés les métaux ont un degré d'oxydation positif.

a) Stabilité des espèces redox en fonction du pH

L'eau joue un rôle corrosif important dans l'environnement. Dans de nombreux cas pratiques, des structures métalliques se trouvent en contact avec une solution aqueuse (exemples : carrosserie, coque des navires, casserole, boîte de conserve, container...). Dans ces conditions, il est fondamental pour la conception de ces structures métalliques de savoir comment elles se comporteront en présence d'eau : en effet, celles-ci peuvent être instables et spontanément oxydées par les couples redox associés à l'eau, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ qui sont les moteurs naturels de la corrosion.

➤ Réactions d'oxydoréduction concernant l'eau

L'eau est la forme oxydante du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ($2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{HO}^-$) et la forme réduite du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$).

Dans ce dernier cas, c'est l'oxygène de l'air dissous dans l'eau qui est le moteur de la corrosion. Les potentiels d'oxydoréduction de ces couples sont donnés par la loi de Nernst :

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = - (0,06 \cdot \text{pH})_{\text{ERH}} \text{ et } E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = (1,23 - 0,06 \cdot \text{pH})_{\text{ERH}}$$

Le pouvoir oxydant de ces couples dépend donc du pH, il diminue lorsque le pH augmente.

Par ailleurs, les cations métalliques peuvent passer de leur forme ionique solvatée à une forme solide précipitée (hydroxyde) lorsque le pH augmente. Ainsi, selon le pH, le pouvoir oxydant ainsi que la nature des espèces redox stables peuvent évoluer et modifier la résistance à la corrosion des métaux. Pour connaître le comportement thermodynamique d'un métal en présence d'eau et pour savoir sous quelle forme stable il se trouvera à l'équilibre, il convient de tracer un diagramme potentiel-pH ou E-pH.

b) Diagramme de Pourbaix : diagramme potentiel-pH

Pour construire un diagramme E-pH un certain nombre de données sont nécessaires :

- la nature des espèces généralement considérées : métal et ses cations aux différents D.O., et hydroxydes associés ;
- les constantes thermodynamiques correspondant aux équilibres électrochimiques et chimiques (E° et K_s) ;
- la concentration des ions électrochimiquement actifs (fixée à une valeur faible $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Pour étudier la stabilité thermodynamique d'une espèce redox en solution aqueuse, il est nécessaire de commencer par déterminer les limites de stabilité thermodynamique de l'eau (qui est le solvant). Les frontières entre l'eau et ses formes oxydée et réduite, sont tracées en — dans la figure 20.8, à partir des équations précédentes [20.4.2a].

À titre d'exemple, le diagramme potentiel-pH du fer, très important pour ses applications, est présenté dans la figure 20.8. Les espèces considérées sont : Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} et leurs formes précipitées $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

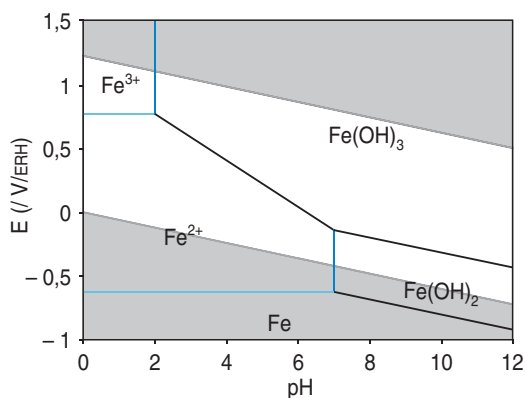


Figure 20.8 – Diagramme potentiel-pH du fer en considérant les espèces Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Les frontières — correspondent, en bas à la réduction de l'eau en H_2 , et en haut à l'oxydation de l'eau en O_2 . La zone (blanche) encadrée par ces deux frontières est le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau (solvant).

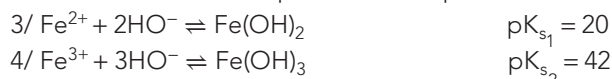
Le point sur ... Le diagramme de Pourbaix du Fer

Les équilibres qui s'établissent sont de deux types :

Équilibres électrochimiques



Équilibres chimiques



1. Déterminons les espèces stables selon la valeur du pH :

Pour l'équilibre 3, on peut écrire : $K_{s_1} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2$ soit $[\text{HO}^-] = (K_{s_1}/[\text{Fe}^{2+}])^{1/2} = 10^{-7} \text{ mol/L}$ soit $\text{pH} = 7$. (avec $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Pour l'équilibre 4, on obtient directement $[\text{HO}^-] = (K_{s_2}/[\text{Fe}^{3+}])^{1/3} = 10^{-12} \text{ mol/L}$ soit $\text{pH} = 2$. (avec $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

On peut alors conclure qu'en dessous de $\text{pH} = 2$, les espèces Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} peuvent exister. Pour un $\text{pH} = 2$, Fe^{+III} est sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et enfin pour un $\text{pH} = 7$, Fe^{+II} précipite à son tour sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Ces deux équilibres de précipitation sont représentés par des frontières verticales en — sur le diagramme E-pH fig 20.8.

2. Déterminons ensuite les espèces stables en fonction du potentiel : lorsque le potentiel augmente on passe des espèces réduites vers les espèces oxydées.

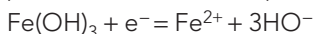
À partir de l'équilibre 1, la loi de Nernst permet d'écrire, pour la valeur de la concentration $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 + 0,03 \log_{10} [\text{Fe}^{2+}] = -0,62 \text{ V}$ qui ne dépend pas du pH. En dessous de cette valeur de potentiel et jusqu'à $\text{pH} = 7$, le fer est stable et au-dessus de $-0,62 \text{ V}$, Fe^{2+} est stable.

De même, à partir de l'équilibre 2, le potentiel d'électrode $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,03 \log_{10} ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = 0,77 \text{ V}$, ne dépend pas non plus du pH. En dessous de cette valeur de potentiel et jusqu'à $\text{pH} = 2$, Fe^{2+} est stable tandis qu'au-dessus de $0,77 \text{ V}$, Fe^{3+} est stable.

Ces deux équilibres électrochimiques, pour lequel le pH est indifférent dans un certain domaine, sont figurés par des frontières horizontales en  dans le diagramme.

À partir de ces 4 frontières, les zones de stabilité des 5 espèces chimiques du fer que nous avons considérées (Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) sont identifiées. Néanmoins, il reste à tracer les frontières correspondant aux équilibres électrochimiques (compte tenu de l'hydroxylation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} lorsque le pH augmente) entre Fe et $\text{Fe}(\text{OH})_2$, entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et enfin entre $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$: celles-ci sont tracées en noir dans la figure 20.8.

3. D'après ce qui a été dit en 1, pour $7 > \text{pH} > 2$, l'équilibre électrochimique à considérer pour $\text{Fe}^{+III}/\text{Fe}^{+II}$ correspond au couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$, soit :



D'après la loi de Nernst, pour une électrode de deuxième espèce :

$$E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log_{10} K_{s_2} - 0,06 \log_{10} ([\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^3)$$

soit en utilisant la constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$, il vient :

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} &= 0,77 + 0,06 \log_{10} (K_{s_2} / ([\text{Fe}^{2+}] \cdot K_e^3) + 0,18 \log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= 1,13 - 0,18 \text{ pH} \quad (\text{exprimé en volts}) \end{aligned}$$

Nous disposons de l'équation de la frontière entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pour pH compris entre 2 et 7.

4. Il reste à trouver les frontières pour les pH plus basiques entre, d'une part $\frac{\text{Fe}(\text{OH})_2}{\text{Fe}}$ et d'autre part entre $\frac{\text{Fe}(\text{OH})_3}{\text{Fe}(\text{OH})_2}$.

Dans le premier cas, on considère l'équilibre électrochimique : $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{HO}^-$, on a directement

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}} &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + 0,03 \log_{10} \left(\frac{K_{s_1}}{K_e^2} \right) + 0,06 \log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -0,2 - 0,06 \cdot \text{pH} \quad (\text{exprimé en volts}) \end{aligned}$$

Dans le deuxième cas on a $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HO}^-$ et

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log_{10} \left(\frac{K_{s_2}}{K_{s_1} K_e} \right) - 0,06 \cdot \text{pH} = \\ &= 0,29 - 0,06 \cdot \text{pH} \quad (\text{exprimé en volts}) \end{aligned}$$

Le diagramme potentiel-pH fait figurer autant de domaines de stabilité thermodynamique qu'il y a d'espèces considérées. En milieu acide (à gauche du diagramme) on trouve toujours les espèces les moins hydroxylées ou (oxydées) : le nombre de complexation par des hydroxyles augmentant lorsque le pH augmente (vers la droite). Les frontières verticales (en ) correspondent aux équilibres purement chimiques (3 et 4 qui ne dépendent pas du potentiel). Du bas

vers le haut, nous passerons des espèces réduites (donc à bas potentiel) vers les espèces oxydées. Les frontières horizontales (en ———), indépendantes du pH, correspondent aux équilibres électrochimiques (1 et 2) sans intervention d'espèces hydroxylées. On donne aux différents domaines des appellations spécifiques, selon la nature des espèces stables :

1. métal stable : **zone d'immunité** où le métal n'est pas oxydé ;
2. ions solvatés : **zone de corrosion** puisque le métal est sous une forme oxydée soluble. La réaction s'arrête lorsqu'il n'y a plus de métal à oxyder ;
3. espèces solides précipitées : **zone de passivation** où le métal est protégé de l'environnement corrosif par une couche solide qui précipite à sa surface au cours du processus d'oxydation. Celle-ci peut être très efficace et bloquer très fortement la corrosion, cas de l'aluminium avec l'alumine (Al_2O_3) par exemple. Au contraire cette couche peut être assez inopérante car elle ne recouvre pas parfaitement la surface du métal.

Pour étudier la stabilité du fer en milieu aqueux en utilisant un diagramme potentiel-pH, il faut considérer l'intersection du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau (diagramme potentiel-pH de l'eau) et de celui qui correspond aux différentes espèces du fer. On remarque tout d'abord que le potentiel redox du couple H^+/H_2 est toujours supérieur à celui du couple Fe^{2+}/Fe : le fer n'est donc jamais stable en milieu aqueux quel que soit le pH. En milieu acide le fer se dissoudra complètement sous sa forme ionique Fe^{2+} , et si la solution aqueuse est aérée (présence d'oxygène) l'oxydation se poursuivra alors jusqu'au D.O. + III. On verra à des pH supérieurs à 2 l'apparition de rouille ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Enfin en milieu basique le fer s'oxydera en hydroxyde de Fe^{II} , ce qui va passiver la surface du fer et donc la protéger d'une oxydation ultérieure. C'est la raison pour laquelle l'acier doux qui arme le béton (béton armé) est stable, car le béton est un milieu très alcalin.

Une première façon de protéger les métaux de la corrosion consiste à empêcher leur contact avec les agents agressifs, grâce à une couche protectrice (peinture, phosphatation, oxydation anodique et divers autres traitements).

Mais, dans certaines circonstances, on peut mettre en œuvre une protection électrochimique : un métal ne peut pas s'oxyder si on fait en sorte qu'il soit la cathode d'une pile. Ainsi, dans l'eau de mer, un objet en cuivre est protégé s'il est relié électriquement à une électrode de fer ; c'est le fer qui sera oxydé, puisqu'il constitue l'anode dans une pile associant les couples Cu^{2+}/Cu et Fe^{2+}/Fe (anode consommable). De même, un objet en fer (une coque de bateau, par exemple) est protégé par des anodes de zinc fixées sur lui ; c'est le zinc qui sera attaqué. De même encore, on peut protéger des canalisations en fonte enfouies dans le sol en les reliant, de loin en loin, à des électrodes d'un métal plus réducteur que le fer (Zn, Mg), également enterrées.

4.3 Retour sur l'équivalence entre énergie libre et fem

a) Cas des réactions spontanées : stockage et production électrochimique d'énergie électrique

En 1800, Volta réalisa la première pile électrique en empilant (d'où le nom de pile) en alternance des disques de zinc, des rondelles de feutre imprégnées de vinaigre et des disques de cuivre. C'était la première fois qu'on disposait d'un moyen pour entretenir dans un circuit un courant

électrique permanent, et étudier ses effets (chimiques, magnétiques, calorifiques, physiologiques...). Jusqu'alors on ne connaissait en effet que l'électricité statique.

Depuis lors, on s'est efforcé de réaliser des générateurs électrochimiques de plus en plus performants. Les perfectionnements obtenus ont porté sur les tensions et les intensités qu'ils peuvent fournir, ainsi que sur la quantité totale d'électricité qu'ils peuvent délivrer (par rapport à leur volume), avant de parvenir à leur équilibre thermodynamique, autrement dit sur leur durée d'utilisation dans des conditions données de débit.

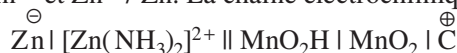
On dispose aussi maintenant d'autres sources d'énergie électrique (dynamos, alternateurs), mais l'utilisation des sources d'électricité autonomes que sont les piles et accumulateurs a connu un très grand développement, avec l'électronique miniaturisée (téléphone et ordinateur portables, jouets, prothèses, photo et cinéma, stimulateurs cardiaques, etc.).

Quelques exemples des très nombreux générateurs, piles ou accumulateurs, actuellement disponibles seront sommairement décrits ci-après.

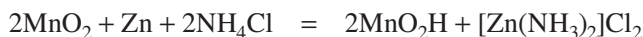
► Stockage d'énergie : piles et accumulateurs

Piles

La plus ancienne pile commercialisée est la **pile Leclanché** (1866). Les deux couples qui la constituent sont $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ et Zn^{2+}/Zn . La chaîne électrochimique est :



et l'équation stœchiométrique de la réaction globale qui accompagne son fonctionnement est :



La force électromotrice de cette pile est 1,5 V, mais on peut associer plusieurs éléments en série pour obtenir des piles fournissant 3 V, 4,5 V, etc. Sa capacité est d'environ 0,1 ampère · heure ($\text{A} \cdot \text{h}$) par cm^3 .

Plus récemment est apparue la **pile alcaline**, dont le schéma redox est le même, mais dans laquelle le chlorure d'ammonium NH_4Cl est remplacé par de la soude NaOH (d'où son nom). L'équation stœchiométrique de la réaction globale est :



Elle peut assurer un débit plus important que celui de la pile Leclanché, et sa capacité est d'environ 0,3 $\text{A} \cdot \text{h}$ par cm^3 .

La **pile au mercure** constitue l'un des types de pile-bouton miniaturisée, qu'on utilise par exemple dans les montres. L'équation stœchiométrique de la réaction redox globale qui s'y produit est :



Leur capacité atteint 0,4 $\text{A} \cdot \text{h}$ par cm^3 et d'autre part leur force électromotrice, au lieu de décroître régulièrement, reste sensiblement constante avant de chuter brusquement, lorsque la pile est usée. Mais les piles usagées de ce type, si elles ne sont pas récupérées et recyclées, peuvent être à l'origine d'une pollution par le mercure.

Les **piles au lithium** présentent l'intérêt d'utiliser comme anode le métal le plus réducteur (plus faible potentiel standard d'électrode) et de donner de ce fait des fem élevées (3 à 3,5 V) avec des cathodes diverses (Cu, Pb, Ag,...). Mais, en raison de la réactivité du lithium vis-à-vis de l'eau, elles ne peuvent utiliser qu'un électrolyte organique de type carbonate de propylène.

Accumulateurs

En principe, les réactions redox étant possibles dans les deux sens, une pile devrait pouvoir être rechargée, par une électrolyse qui la ramènerait dans son état initial. Si on veut, par exemple, recharger une pile Daniell [20.2.1], le cuivre déposé sur l'électrode de cuivre se redissout et du zinc se redéposera sur l'électrode de zinc, mais celle-ci ne retrouvera pas sa forme et ses propriétés mécaniques initiales.

Les accumulateurs (ou batteries) sont conçus de façon à assurer effectivement la possibilité d'un fonctionnement dans les deux sens, en permettant un régime alterné de charge (stockage d'énergie électrique convertie en énergie chimique) et de décharge (utilisation de cette énergie chimique convertie en énergie électrique).

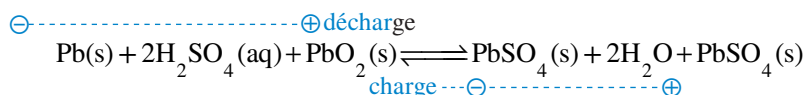
Exemple

L'accumulateur encore le plus utilisé, notamment pour le démarrage des voitures, est l'accumulateur au plomb, inventé par Planté (physicien français, 1834-1889), en 1859. Les deux couples redox sont $\text{Pb}^{\text{II}}/\text{Pb}^0$ et $\text{Pb}^{\text{IV}}/\text{Pb}^{\text{II}}$. Le plomb (II) se trouve sous forme de sulfate de plomb PbSO_4 et le plomb (IV) sous forme de dioxyde PbO_2 . L'électrolyte est de l'acide sulfurique concentré.

Au cours du fonctionnement en générateur (décharge), PbO_2 est réduit en PbSO_4 et Pb^0 (métal) est oxydé, en PbSO_4 également. À la fin de la décharge, les deux couples se trouvent donc à l'état de sulfate de plomb (tout le plomb est au degré d'oxydation + II).

Au cours du fonctionnement en récepteur (charge), le plomb (II) est dismuté : il est à la fois l'oxydant et le réducteur. Une partie est réduite en Pb^0 (métal) et l'autre est oxydée en Pb^{IV} (PbO_2).

Les deux modes de fonctionnement sont schématisés par l'équation suivante :



La concentration en H_2SO_4 diminue au cours de la décharge et augmente au cours de la charge. H_2SO_4 ayant une masse volumique plus grande que celle de l'eau, la densité de l'électrolyte augmente donc pendant la charge et ceci permet de juger de l'état de charge d'une batterie par une mesure de la densité de l'électrolyte.

Les électrodes solides sont formées par des grilles, en un alliage spécial, contenant dans des alvéoles du plomb spongieux ou du dioxyde de plomb (avant la décharge), ou du sulfate de plomb (après la décharge).

► Production d'énergie : piles à combustible

Les **piles à combustible** sont des dispositifs dans lesquels se réalise par voie électrochimique une réaction de combustion ; le combustible peut être le dihydrogène ou un hydrocarbure. Si on brûle directement du dihydrogène, selon l'équation stœchiométrique $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$, on ne peut récupérer que de la chaleur. Mais cette équation est la somme des équations stœchiométriques de deux demi-réactions :

- oxydation de l'hydrogène ($\text{H}^0 \rightarrow \text{H}^{\text{I}}$) ----- $\text{H}_2 + 2\text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- réduction de l'oxygène ($\text{O}^0 \rightarrow \text{O}^{-\text{II}}$) ----- $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{HO}^-$

équation stœchiométrique globale ----- $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$

Ces deux demi-réactions peuvent être réalisées dans une pile, chacune s'effectuant séparément dans l'une des demi-piles et, dans ces conditions, on peut en retirer de l'énergie électrique (avec des rendements supérieurs à 90 %). Il est possible de faire fonctionner la pile de façon continue, en l'alimentant en H_2 et O_2 et en retirant l'eau formée ; elle constitue donc un véritable transformateur d'énergie chimique en énergie électrique. La puissance fournie peut être de l'ordre du kilowatt. On utilise des piles à combustible sur les vaisseaux spatiaux.

b) Cas des réactions non spontanées : électrolyse

Le courant électrique fourni par une pile circule, dans le circuit extérieur, d'un point de potentiel élevé vers un point de potentiel bas. Cela correspond à l'écoulement naturel des électrons qui, eux, circulent en sens inverse. Mais, de même qu'on peut, avec une pompe, faire remonter l'eau qui s'écoule d'un réservoir haut dans un réservoir bas, on peut aussi forcer la circulation du courant dans le sens opposé. Il faut pour cela appliquer aux bornes de la cellule une force électromotrice externe, en opposition avec celle de la pile, et plus grande qu'elle. Tout le processus est alors inversé, y compris le signe de l'échange d'énergie avec l'extérieur, qui devient positif (énergie fournie au système et non plus fournie par le système). La cellule fonctionne en récepteur d'énergie électrique, il s'y produit une **électrolyse**.

Si, par exemple, on crée cette situation dans la cellule zinc-cuivre de la pile Daniell, il se produit une oxydation du cuivre (l'électrode se dissout) et une réduction du zinc (la masse de l'électrode augmente). Une électrolyse peut aussi se réaliser dans un dispositif plus simple : si on établit une différence de potentiel suffisante entre deux électrodes de graphite plongées dans une solution de chlorure de cuivre (II) CuCl_2 , il se dépose du cuivre à la cathode (reliée au pôle – du générateur) et il se dégage du dichlore gazeux à l'anode (reliée au pôle + du générateur).

QUESTION 20.D

Au cours de cette électrolyse, quelles sont les réactions qui se produisent aux électrodes ? Quelles sont les deux demi-piles qui constitueraient la pile dans laquelle se produirait spontanément la réaction opposée ?

► Prédiction des réactions prioritaires en électrolyse

Une solution soumise à une électrolyse peut contenir plusieurs espèces susceptibles d'être oxydées à l'anode (pôle +) ou réduites à la cathode (pôle -). L'une de ces espèces peut être le solvant lui-même.

Si on augmente progressivement, à partir de la valeur zéro, la tension appliquée entre les bornes de l'électrolyseur, les premières réactions aux électrodes qu'on observe sont celles qui se produisent le plus facilement :

- au pôle + : oxydation à l'anode de l'espèce oxydable appartenant au couple le plus réducteur (potentiel algébriquement le plus faible) ;
- au pôle - : réduction à la cathode de l'espèce réductible appartenant au couple le plus oxydant (potentiel algébriquement le plus élevé).

Exemple Une solution aqueuse d'iodure de sodium ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 7$) contient d'une part deux espèces réductibles : Na^+ ($\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$; $E^\circ = -2,71 \text{ V}$) et H_2O ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$; à $\text{pH} = 7$, $E = -0,42 \text{ V}$), H_2O étant l'espèce la plus facilement réductible. Elle contient d'autre part deux espèces oxydables : I^- ($2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$; $E^\circ = 0,54 \text{ V}$) et H_2O ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, à $\text{pH} = 7$, $E = 0,81 \text{ V}$), l'espèce la plus facilement oxydable étant I^- . L'électrolyse de cette solution exige donc une différence de potentiel minimale de $\text{fem} = 0,54 - (-0,42) = 0,96 \text{ V}$. Il se forme du diiode à l'anode (+) et il se produit un dégagement gazeux de dihydrogène à la cathode (-).

Ainsi, la thermodynamique nous permet de prédire les réactions électrochimiques possibles en fonction du potentiel imposé aux électrodes ; néanmoins, elle ne préjuge pas des problèmes de cinétique électrochimique associée aux vitesses de réaction.

Mots clés

- Cellule électrochimique
- Couple redox
- Électrolyse
- Électrolyte
- Force électromotrice, fem
- Générateur électrochimique
- Loi de Nernst
- Degré d'oxydation
- Oxydant
- Oxydation
- Pile ; demi-pile
- Potentiel d'électrode
- Réaction électrochimique
- Réaction redox
- Réducteur
- Réduction

Savoirs et savoir-faire

- 1 Définir les termes oxydant, réducteur, oxydation, réduction, couple redox.
- 2 Reconnaître si une réaction est une réaction d'oxydoréduction.
- 3 Déterminer le degré ou nombre d'oxydation d'un élément dans une molécule ou dans un ion, à partir de sa structure électronique, ou par différence, connaissant ceux des autres éléments.
- 4 Équilibrer l'équation stœchiométrique d'une réaction d'oxydoréduction en utilisant les degrés d'oxydation.
- 5 Décrire la constitution et le fonctionnement d'une pile simple (exemple : pile Daniell) ; identifier la cathode et l'anode.
- 6 Calculer, dans les conditions de référence ou non, un potentiel d'électrode et la force électromotrice d'une pile.
- 7 Prévoir les possibilités de réaction spontanée entre des espèces appartenant à deux couples, dans les conditions de référence ou non.
- 8 Calculer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels d'électrode.
- 9 Déterminer des constantes d'équilibre de réaction de précipitation et de complexation.
- 10 Définir la nature d'une électrode et donner le principe d'un dosage redox.
- 11 Construire et exploiter un diagramme potentiel-pH.



Testez-vous

Réponses p. 514

20.1 Quels sont les énoncés corrects :

- ☐ a. Une oxydation est une réaction qui ne concerne que les réactions avec l'oxygène.
- ☐ b. Une oxydation correspond à une augmentation du degré d'oxydation.
- ☐ c. Une oxydation correspond à un gain d'électron.
- ☐ d. L'oxydant gagne des électrons et est réduit.
- ☐ e. Une variation du degré d'oxydation n'est pas caractéristique d'une réaction redox.
- ☐ f. Le degré d'oxydation correspond à une charge virtuelle portée par un élément dans un complexe moléculaire.

20.2 Au cours d'une réaction d'oxydo-réduction, peut-on dire que :

- ☐ a. l'oxydant du couple subit une oxydation
- ☐ b. l'oxydant du couple subit une réduction
- ☐ c. l'oxydant du couple le plus fortement oxydant oxyde le réducteur du couple le plus fortement réducteur
- ☐ d. l'oxydant du couple le plus fortement oxydant oxyde le réducteur du couple le moins fortement oxydant

20.3 Déterminer le degré d'oxydation de chaque élément appartenant aux composés suivants :

☐ a. LiPF_6	☐ c. CaCO_3
☐ b. H_3PO_4	☐ d. HClO_4

- ☐ e. CCl_4 ☐ g. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$
☐ f. H_2O_2 ☐ h. Na_3VO_4

20.4 Parmi les réactions suivantes, lesquelles sont des réactions redox ? Le cas échéant préciser le nombre d'électrons échangés.

- ☐ a. $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{HO}^- = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$
☐ b. $\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{MgO}$
☐ c. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
☐ d. $\text{Cl}_2 + 2 \text{HO}^- = \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
☐ e. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
☐ f. $2 \text{Al} + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2$

20.5 En vous aidant des degrés d'oxydation, déterminer les coefficients stœchiométriques nécessaires pour ajuster les équations des réactions redox suivantes :

- ☐ a. $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
☐ b. $\text{ClO}_2^- = \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^-$
☐ c. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
☐ d. $\text{BrO}_3^- + \text{N}_2\text{H}_4 = \text{Br}^- + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

20.6 Parmi les affirmations suivantes, quelles sont celles qui sont correctes :

- ☐ a. Un couple redox associe un oxydant et un réducteur
☐ b. Une oxydation ne peut avoir lieu isolément, elle doit être couplée à une réduction
☐ c. Plus le potentiel de référence d'un couple redox est faible plus le réducteur est fort
☐ d. Plus le potentiel de référence d'un couple est élevé plus l'oxydant est fort
☐ e. Le réducteur le plus fort réduit l'oxydant le plus fort
☐ f. Le potentiel d'un couple est un potentiel d'électrode relatif

20.7 Concernant la pile Daniell $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$, déterminez quelles affirmations sont justes.

On donne $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}_{\text{ERH}}$ et $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}_{\text{ERH}}$.

- ☐ a. Le pôle positif correspond au couple Zn^{2+}/Zn .
☐ b. La tension de la pile en circuit ouvert est de 0,32 V.
☐ c. La tension de la pile en circuit ouvert est de 1,1 V.
☐ d. Lorsque la pile débite (réaction dans le sens spontané), l'anode est le pôle positif.
☐ e. Lorsque la pile débite, l'anode qui est le siège de l'oxydation est le pôle négatif.
☐ f. Lorsque la pile débite, le courant va du cuivre vers le zinc.

20.8 Écrire la loi de Nernst pour les électrodes constituées avec les couples redox ci-dessous :

- ☐ a. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
☐ b. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$
☐ c. Al^{3+}/Al

20.9 Dans l'accumulateur au plomb constitué par les deux couples caractérisés par les potentiels de référence suivants : $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1,65 \text{ V}_{\text{ERH}}$ et $E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,35 \text{ V}_{\text{ERH}}$ quelles sont les assertions correctes ?

- ☐ a. Au cours de la décharge, le PbO_2 est réduit par le Pb.
☐ b. Au cours de la recharge, le PbO_2 est réduit par le Pb.
☐ c. En circuit ouvert, la constante d'équilibre est $4,59 \cdot 10^{66}$.
☐ d. En circuit ouvert, la constante d'équilibre est $1,8 \cdot 10^{36}$.
☐ e. L'enthalpie libre de référence de la réaction est $207 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- f. L'enthalpie libre de référence de la réaction est $272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- g. L'enthalpie libre de référence de la réaction est $378 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

20.10 Soient les potentiels d'électrode de référence des couples redox : $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ V}$. Déterminer les propositions correctes :

- a. Dans une solution d'acide chlorhydrique, le fer peut être oxydé en Fe^{2+} .
- b. Dans une solution d'acide chlorhydrique, le fer peut être oxydé en Fe^{3+} .
- c. Les ions Cu^{2+} peuvent oxyder le fer en Fe^{2+} .
- d. Les ions Cu^{2+} peuvent oxyder le fer en Fe^{3+} .
- e. Dans une solution d'acide chlorhydrique, le cuivre peut être oxydé en Cu^{2+} .

- f. Les ions Fe^{3+} peuvent oxyder le cuivre.
- g. Les ions Ag^+ peuvent oxyder le fer.
- h. Les ions Ag^+ peuvent oxyder le cuivre.
- i. Les ions Fe^{3+} peuvent oxyder l'argent.

20.11 On mesure à 25°C la fem d'une pile constituée d'une électrode d'argent trempant dans une solution de nitrate d'argent à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et d'une électrode d'argent recouverte de chlorure d'argent et trempant dans une solution de KCl à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On obtient $0,465 \text{ V}$. À partir de cette mesure la valeur du pK_s de la réaction de précipitation du chlorure d'argent qu'on peut estimer, est-elle égale à :

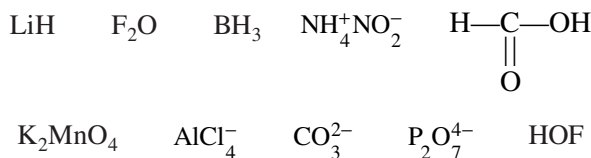
- a. 8,92
- b. 4,85
- c. 12,18
- d. 9,75



Entraînez-vous

Réponses p. 624

20.a Déterminez les degrés d'oxydation de chaque élément dans les composés suivants :



(Une table des électronégativités se trouve en annexe 4.)

20.b Les réactions suivantes sont-elles des réactions d'oxydoréduction ?

1. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	4. $\text{Cl}_2 + 2\text{HO}^- = \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	5. $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
3. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	6. $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{I}^- = \text{CH}_3\text{I} + \text{Cl}^-$

20.c Écrire les équations stœchiométriques des réactions suivantes, en utilisant les degrés d'oxydation :

1. $(\text{Zn} + \text{HNO}_3) (\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O})$
2. $(\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+) (\text{SO}_4^{2-} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O})$
3. $(\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{ClO}^- + \text{HO}^-) (\text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O})$
4. $(\text{P}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^-) (\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{PH}_3)$
5. $(\text{NaClO}) (\text{NaClO}_3 + \text{NaCl})$
6. $(\text{ClO}_3^- + \text{SO}_3^{2-}) (\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$
7. $(\text{Fe}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2) (\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{S})$
8. $(\text{KNO}_3 + \text{C}) (\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{N}_2)$

20.d Le permanganate de potassium KMnO_4 peut être réduit en sel de manganèse (II), en milieu acide, et en dioxyde de manganèse MnO_2 en milieu basique. La molarité d'une solution de permanganate de potassium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est-elle différente selon les conditions dans lesquelles on l'utilisera comme oxydant ? Quelle est la (ou quelles sont les) concentration(s) d'une solution molaire de KMnO_4 ?

20.e Les dentistes savent qu'on ne doit pas poser dans la bouche d'un patient des prothèses en métaux différents. Pourquoi ?

20.f Si on raccorde, dans une installation de chauffage central à eau chaude, une canalisation en cuivre et un radiateur en acier, que risque-t-il de se produire ? Comment l'éviter ?

20.g L'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) H_2O_2 peut se comporter soit comme un oxydant (couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$), soit comme un réducteur (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$). D'autre part, les ions Fe^{2+} participent aussi à deux couples : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et Fe^{2+}/Fe . Quelle réaction observe-t-on si on met en présence des ions Fe^{2+} et de l'eau oxygénée dans la même solution ?

20.h Une solution d'acide chlorhydrique attaque le zinc avec dégagement de dihydrogène, mais n'attaque pas le cuivre, qui est pourtant aussi un métal. D'autre part, l'acide nitrique HNO_3 attaque ces deux métaux, mais avec un dégagement de NO et non de dihydrogène [20.1.5]. Comment expliquer ces différences de comportement ?

20.i On constitue une pile en associant les deux couples Co^{2+}/Co et Ni^{2+}/Ni .

– Quelle est la force électromotrice de référence ?

– La concentration des ions Co^{2+} restant égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on fait varier celle des ions Ni^{2+} . Montrez que la force électromotrice de la pile peut devenir nulle. Comment peut-on interpréter cette situation du point de vue thermodynamique ?

Dans quels domaines de valeurs de $[\text{Ni}^{2+}]$ le nickel est-il l'anode ou la cathode de la pile ? Comment interpréter ce résultat du point de vue thermodynamique ?

20.j On peut imaginer de constituer une pile, ayant une force électromotrice non nulle, en associant deux demi-piles de même nature (correspondant au même couple). Comment peut-on réaliser une telle pile ? Comment évolue-t-elle chimiquement pendant son fonctionnement ?

- 20.k** On peut préparer du cuivre très pur (cuivre électrolytique) en électrolysant une solution aqueuse d'un sel de cuivre. Pourquoi ne peut-on pas obtenir de l'aluminium par le même procédé ? (revoyez éventuellement, l'exemple du paragraphe 20.5.3b).
- 20.l** Quelle masse de plomb doit contenir un accumulateur pour pouvoir débiter 50 A · h (c'est-à-dire par exemple, 1 ampère pendant 50 heures, ou 2 ampères pendant 25 heures), en ne perdant ainsi que 30 % de sa charge théorique maximale (rappel : 1 ampère = 1 coulomb par seconde).

Réponses aux QCM

Énoncés p. 510

20.1 b, d et f - *Se référer à la section 20.1 Oxydants et réducteurs.*

20.2 b, c et d - *Se référer à la section 20.1 Oxydants et réducteurs.*

20.3 -

a. Li^{+I} , F^{-I} et P^{+V}	e. C^{+IV} et Cl^{-I}
b. H^{+I} , O^{-II} et P^{+V}	f. H^{+I} et O^{-I}
c. Ca^{+II} , O^{-II} et C^{+IV}	g. H^{+I} , O^{-II} et C^{+III}
d. H^{+I} , O^{-II} et Cl^{+VII}	h. Na^{+I} , O^{-II} et V^{+V}

Se référer à la section 20.1 Oxydants et réducteurs.

20.4 b, d et f - Réponse **b** : 2 électrons, réponse **d** : 1 électron ; réponse **f** : 6 électrons. *Se référer à la section 20.1 Oxydants et réducteurs.*

20.5 -

a. 1, 2 = 1, 1, 2	c. 1, 2, 2 = 2, 2
b. 3 = 2, 1	d. 2, 3 = 2, 3, 6

Se référer à la section 20.1 Oxydants et réducteurs.

20.6 a, b, c, d, e et f - *Se référer à la section 20.1 Oxydants et réducteurs.*

20.7 c, e et f - *Se référer à la section 20.2 Réaction électrochimique.*

20.8 -

- a. $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + RT/6F \cdot \ln([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}/[\text{Cr}^{3+}]^2)$
- b. $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - RT/2F \cdot \ln([\text{Cl}^-]^2)$
- c. $E(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) + RT/3F \cdot \ln([\text{Al}^{3+}])$

Se référer à la section 20.2 Réaction électrochimique.

20.9 a, c et g - *Se référer à la section 20.2 Réaction électrochimique.*

20.10 a, c, f, g et h - *Se référer à la section 20.2 Réaction électrochimique.*

20.11 d - *Se référer à la section 20.2 Réaction électrochimique.*

Introduction à la thermodynamique appliquée aux organismes vivants

Introduction

Nous avons vu comment la thermodynamique s'intéresse à la transformation de la matière inerte, sous l'angle de ses échanges d'énergie avec son environnement, sous forme de travail et/ou de chaleur. Mais les échanges d'énergie concernent aussi les organismes vivants. La thermodynamique a donc toute sa place dans le monde vivant à condition de l'appliquer en tenant compte de sa spécificité.

En effet, la vie ne peut exister que si les cellules échangent avec leur environnement non seulement de l'énergie mais aussi de la matière. Les organismes vivants sont des systèmes ouverts qui se transforment en permanence et qui ne sont donc pas en équilibre chimique.

Il convient alors de préciser les conditions nécessaires à remplir pour pouvoir appliquer les principes de la thermodynamique en abordant les notions d'état stationnaire de non-équilibre et de conditions biologiques de référence.

Préalables

- Introduction à la thermodynamique [10].
- Conservation de l'énergie [11].
- Prédiction du sens des transformations spontanées [12].
- Caractérisation thermodynamique de la matière [13].
- Avancement de réaction [15].
- Équilibres chimiques [17].
- Notion de pH [18].
- Notion de potentiel d'électrode de référence [20].

1 Spécificité des organismes vivants

Les principes de la thermodynamique définis dans les chapitres précédents ont été énoncés pour des systèmes chimiques *isolés* ou *fermés* susceptibles d'atteindre un *état d'équilibre chimique*. Ils ne peuvent être appliqués aux organismes vivants qu'à condition de tenir compte de leur spécificité.

1.1 Les organismes vivants sont des systèmes ouverts dans un état stationnaire de non-équilibre

Les organismes vivants échangent en permanence avec leur environnement de la matière et de l'énergie qui leur permettent de se maintenir dans un état hautement organisé qui n'est pas un état d'équilibre chimique. Si les organismes vivants étaient des systèmes fermés, ils ne se renouvelleraient pas et ne resteraient pas en vie. Les organismes vivants constituent des **systèmes** qui évoluent de manière irréversible et que Prigogine a appelés **dissipatifs**.

QUESTION 21.A

De nombreux prix Nobel de chimie ont été décernés pour des contributions dans le monde vivant. Nous pouvons citer Prigogine. Qui pourriez-vous ajouter à cette liste ?

Dans l'étude thermodynamique des organismes vivants, il faut prendre soin de ne pas les séparer de leur environnement. Nous sommes alors amenés à définir un **système vivant** pour désigner *l'ensemble formé par l'organisme vivant impliqué et son environnement immédiat*. C'est ce système vivant, considéré comme un système isolé, qui évolue spontanément selon le deuxième principe de la thermodynamique dans le sens d'une augmentation de son entropie.

QUESTION 21.B

Les organismes vivants sont des systèmes ouverts qui échangent avec leur environnement de la matière et de l'énergie. Quelle est la nature des échanges de matière et d'énergie qui peuvent exister ?

Les organismes vivants échangent avec leur environnement de l'énergie et de la matière pour permettre le renouvellement incessant de leurs cellules et l'élimination des produits formés qui ne doivent pas s'accumuler dans l'organisme : la vitesse de consommation des constituants des cellules est compensée exactement par leur vitesse d'introduction et les produits de la transformation sont éliminés à la vitesse où ils sont formés. Il en résulte que toutes les concentrations restent constantes : Prigogine appelle l'état dans lequel se trouvent les organismes vivants **état stationnaire de non-équilibre** [10.5].

Envisageons la transformation de réactifs, notés A, en produits notés B. Supposons que dans des conditions données de température T et sous la pression p , la transformation opposée soit possible.

- Si ce système chimique est fermé, son évolution spontanée, à la température T et sous la pression p , le conduit vers un état d'équilibre qui correspond à l'obtention du minimum de son enthalpie libre G qui ne varie plus : $(\Delta G / \Delta \xi)_{T,p} = 0$ [17.2].
- Si ce système chimique est ouvert, lorsqu'il est à l'état stationnaire, les concentrations en A et B ne varient plus au cours du temps du fait que A est consommé et introduit à la même vitesse ; de même, l'apparition de B est compensée par son élimination (fig. 21.1). L'état du système ressemble à un état d'équilibre, mais ceci n'est qu'apparent car le système continue à se transformer : dans ces conditions, la valeur du rapport des concentrations $\frac{[B]_{\text{int}}}{[A]_{\text{int}}}$ est

constante mais reste différente de celle qui caractérise un état d'équilibre chimique. Notons toutefois que la stationnarité du système n'est pas atteinte instantanément mais au bout d'un temps suffisant.

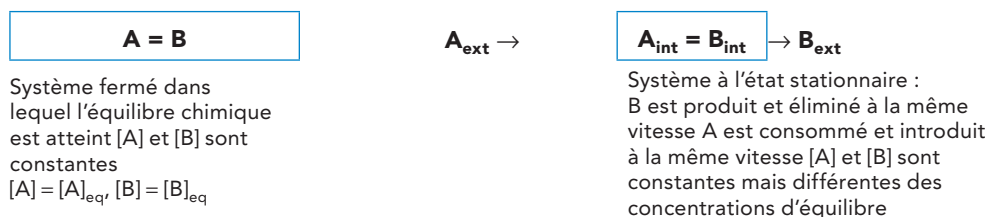


Figure 21.1 – Comparaison entre État d'équilibre et État stationnaire de non-équilibre.

1.2 Critère de spontanéité des réactions se produisant dans le monde vivant

Nous avons vu précédemment [17.3] que toute transformation effectuée de façon monotherme et monobare se faisait spontanément dans le sens où le potentiel thermodynamique du système étudié pouvait diminuer c'est-à-dire dans le sens où la dérivée $(\Delta G / \Delta \xi)_{T,p}$ était négative.

Rappelons que l'opérateur $\Delta / \Delta \xi$ est souvent noté par le symbole Δ_r . Toutefois pour bien préciser qu'il s'agit d'une grandeur dérivée par l'avancement de réaction exprimé en mole, nous préférons ajouter l'indice m à la grandeur concernée.

$$(\Delta G / \Delta \xi)_{T,p} = \Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\circ(T) + RT \ln[Q]$$

La valeur de cette dérivée partielle dépend de la valeur de Q qui, dans le cas d'un système fermé, dépend elle-même de la valeur de ξ .

Nous avons vu que les organismes vivants étaient dans un état stationnaire de non-équilibre [21.1.1], c'est-à-dire dans un état où les concentrations ne variaient pas au cours du temps. Il s'ensuit que le quotient de réaction reste constant. Dans ces conditions, l'enthalpie libre molaire de réaction $\Delta_r G_m(T)$, qui s'écrit en fonction de l'enthalpie libre molaire de référence de réaction, $\Delta_r G_m^\circ(T)$ et du quotient de réaction Q , ne varie pas au cours du temps. La recherche du sens dans lequel se fait spontanément une réaction chimique dans un système vivant donné, se fait en recherchant le sens dans lequel son enthalpie libre molaire de réaction, $\Delta_r G_m(T)$, est négative.

Nous appellerons **transformation exergonique** une **transformation** spontanée caractérisée par une variation négative d'**enthalpie libre** de réaction ($\Delta_r G_m < 0$) ; ce type de transformation fournit de l'énergie. Le contraire d'une transformation exergonique est une **transformation endergonique** ($\Delta_r G_m > 0$) ; cette dernière nécessite un apport d'énergie pour se réaliser.

1.3 Conditions biologiques de référence

Jusqu'à maintenant, en chimie-physique, nous avons considéré qu'en première approximation, pour les transformations chimiques se produisant en solution aqueuse diluée, l'eau pouvait être traitée comme un solvant pur : nous avons alors écrit que son activité était égale à 1. Ce n'est plus le cas en biologie où les solutions ne peuvent plus être supposées infiniment diluées. Toutefois, nous garderons en biologie cette référence à l'état pur de l'eau.

Par ailleurs, de nombreuses réactions chimiques se déroulant dans le monde vivant mettent en jeu des protons. Le quotient réactionnel Q de ces réactions est alors fonction de la concentration des ions H^+ . Le pH des milieux biologiques est habituellement de l'ordre de 7.

Nous définirons alors, pour les solutions aqueuses, un **état de référence biologique** dans lequel le pH est égal à 7 et l'activité de l'eau est égale à 1. Ces conditions particulières diffèrent des conditions thermodynamiques de référence que nous avons définies précédemment ($\Delta_r G_m^0, \Delta_r H_m^0$, et $\Delta_r S_m^0$) [13.1.1]. Nous les appellerons **conditions biologiques de référence** et nous les symboliserons à l'aide de l'exposant $0'$ ($\Delta_r G_m^{0'}, \Delta_r H_m^{0'}, \Delta_r S_m^{0'}$).

QUESTION 21.C

Citer deux réactions chimiques du monde vivant qui mettent en jeu des protons dans le contexte de la chaîne respiratoire.

Considérons la réaction générale symbolisée par l'équation stœchiométrique suivante :



La transformation des réactifs (A, B et H^+) en produits (C et D) est caractérisée par une enthalpie libre molaire de réaction [17.2] telle que :

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^0(T) + RT \cdot \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b [H^+]^q}$$

où [A], [B], [H^+], [C], [D] représentent les valeurs des concentrations de A, B, H^+ , C et D exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans les conditions biologiques de référence où le pH est fixé, on peut écrire :

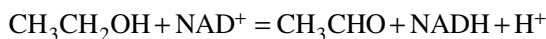
$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^{0'}(T) + RT \cdot \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

avec

$$\Delta_r G_m^{0'}(T) = \Delta_r G_m^0(T) - 2,303 \times q \cdot RT \cdot \log [H^+] = \Delta_r G_m^0(T) + 2,303 \times q \cdot RT \cdot pH$$

soit pour $pH = 7$: $\Delta_r G_m^{0'}(T) = \Delta_r G_m^0(T) + 2,303 \times 7 \times q \cdot RT$

Prenons par exemple l'élimination de l'alcool par l'organisme : celui-ci est oxydé afin de former l'acétaldéhyde selon l'équation de réaction suivante :



Dans ce cas,

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^{0'}(T) + RT \cdot \ln \frac{[CH_3CHO][NADH]}{[CH_3CH_2OH][NAD^+]}$$

avec

$$\Delta_r G_m^{0'}(T) = \Delta_r G_m^0(T) + 2,303 \times RT \cdot \log [H^+] = \Delta_r G_m^0(T) - 2,303 \times 7 \times RT$$

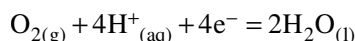
et où $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$, $[\text{NAD}^+]$, $[\text{CH}_3\text{CHO}]$, $[\text{NADH}]$, $[\text{H}^+]$ représentent les valeurs des concentrations de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, NAD^+ , CH_3CHO , NADH et H^+ exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Rappelons que $\Delta_r G_m^0(T)$, appelée enthalpie libre molaire de référence de réaction est la différence d'enthalpie libre, à la température T , de l'ensemble des produits purs pris dans leur état de référence et en proportions stœchiométriques et de l'ensemble des réactifs purs pris dans leur état de référence et en proportions stœchiométriques [16.3.2]. Dans ce contexte, nous appellerons $\Delta_r G_m^{0'}(T)$ l'enthalpie libre molaire de réaction correspondant aux conditions biologiques de référence (concentration des produits et réactifs égale à 1 mole par litre, pression de 10^5 Pascal, pH égal à 7, activité de l'eau égale à 1) et à la température T qu'il convient de préciser.

1.4 Potentiel biologique de référence

Un grand nombre de réactions qui se produisent dans le monde vivant sont des réactions d'oxydoréduction [20]. En effet, le transfert d'électrons joue un rôle majeur dans de nombreux processus biologiques, comme la dégradation oxydative des aliments ou la photosynthèse. Les potentiels d'électrode étant généralement dépendants de la concentration des ions H^+ , nous définissons alors un **potentiel biologique de référence** pour les solutions aqueuses dans lequel le pH est égal à 7 et l'activité de l'eau est égale à 1. Ce dernier est noté $E^{\circ'}$.

Par exemple, au cours de la phosphorylation oxydative dans les mitochondries, le dioxygène est réduit en eau selon la demi-réaction suivante :



Cette dernière est caractérisée par le potentiel d'électrode $E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}$ suivant :

$$E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}(T) = E^0_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}(T) + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

où R est la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday et T la température qu'il convient de préciser.

Dans les conditions biologiques de référence, on peut alors écrire, dans ce cas :

$$\begin{aligned} E^{0'}_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}(T) &= E^0_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}(T) + \frac{RT}{4F} \cdot \ln [\text{H}^+]^4 \\ \text{soit } E^{0'}_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}(T) &= E^0_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}(T) - 2,303 \times \frac{RT}{F} \cdot \text{pH} \\ \text{soit pour pH} = 7 : E^{0'}_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}(T) &= E^0_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}(T) - 2,303 \times 7 \times \frac{RT}{F} \end{aligned}$$

Le potentiel d'électrode $E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}$ s'écrit donc :

$$E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}(T) = E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}^{0'}(T) + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

On trouve dans les tables de données (Annexe 8), $E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}^0(298 \text{ K}) = 1,23 \text{ V}$

Il vient donc : $E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}^{0'}(298 \text{ K}) = 0,82 \text{ V}$

Rappelons que $E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}(T)$, appelé potentiel d'électrode de référence, est calculé pour les concentrations des produits et des réactifs égales à 1 mole par litre, pour la pression fixée à 10^5 Pascal et la température T qu'il convient de préciser.

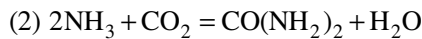
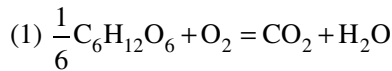
Dans ce contexte, nous appellerons $E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}^{0'}(T)$ potentiel biologique d'électrode de référence calculé dans les conditions biologiques de référence (concentration des produits et réactifs égale à 1 mole par litre, pression de 10^5 Pascal, pH égal à 7, activité de l'eau égale à 1) à la température T qu'il convient de préciser.

1.5 Couplage des réactions

Dans les systèmes vivants, le fonctionnement des cellules implique des transformations chimiques dont certaines sont endergoniques, c'est-à-dire des transformations qui ont besoin d'un apport d'énergie pour pouvoir se réaliser. Nous arrivons alors à la notion fondamentale en biologie qui est celle du couplage entre deux transformations.

Ainsi, la cellule peut-elle être le siège de deux transformations chimiques dont l'une satisfait à l'inéquation $\Delta_{r,1}G_{m,T,p} < 0$ et la seconde à $\Delta_{r,2}G_{m,T,p} > 0$. La première est dite couplante, la seconde couplée. L'énergie fournie par une réaction spontanée permet à une transformation non spontanée de se réaliser.

Prenons l'exemple de la synthèse de l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ qui s'effectue grâce à la combustion du glucose. Cette synthèse peut être schématiquement considérée comme issue du couplage des deux transformations suivantes :



en sachant que

$$\Delta_{r,1}G_m(310 \text{ K}, p_{\text{atm}}) = -481 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et que } \Delta_{r,2}G_m(310 \text{ K}, p_{\text{atm}}) = 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

QUESTION 21.D

Pourquoi peut-on considérer que le corps humain est un bon thermostat ?

2 Rôle central de l'adénosine triphosphate dans les échanges d'énergie

En 1941, Fritz Lipmann et Herman Kalckar mirent en évidence le rôle fondamental joué par l'**Adénosine Triphosphate (ATP)**, dans les échanges d'énergie au niveau cellulaire.

La molécule d'ATP (fig. 21.2) est formée :

- de l'adénosine caractérisée par deux groupements : le D-Ribose (sucre à cinq atomes de carbone) et l'adénine (base hétérocyclique purique),
- de trois groupements phosphate ou phosphoryle.

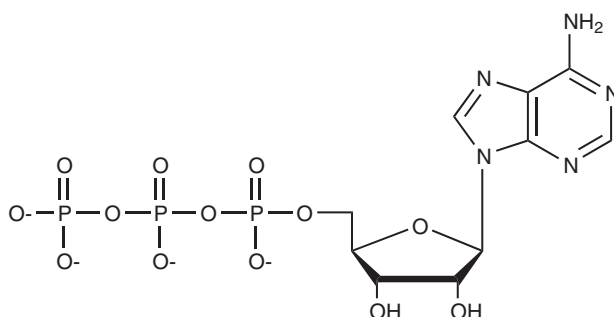


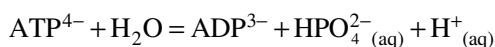
Figure 21.2 – Structure de l'Adénosine Triphosphate au pH de la cellule.

QUESTION 21.E

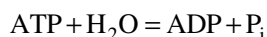
Dessiner la structure de l'Adénosine Triphosphate à pH acide.

La molécule d'ATP, à pH = 7 transfère facilement un groupement phosphoryle à une molécule acceptrice et ce transfert libère de l'énergie. C'est à ce titre que l'ATP est souvent dite énergétique.

Considérons le transfert du groupement phosphoryle de l'ATP sur une molécule d'eau, lorsque le groupement phosphoryle se détache de l'ATP, l'Adénosine Diphosphate (ADP^{3-}) est formée selon la réaction suivante :



Notons que la concentration en $\text{H}^+(\text{aq})$ qui est de l'ordre de $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pour un pH voisin de 7, est négligeable devant la concentration des ions $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ qui se trouvent dans les systèmes biologiques usuels. Ces ions sont généralement notés P_i . De même, bien souvent les charges portées par l'ATP et l'ADP ne sont pas précisées et l'équation stœchiométrique précédente est donc généralement écrite selon :



L'enthalpie libre molaire de cette réaction calculée dans les conditions biologiques de référence est égale à $\Delta_r G_m^0(298 \text{ K}) = -30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; elle est appelée **potentiel phosphate**. Le

potentiel énergétique d'une molécule est quantifié par la valeur de son potentiel phosphate, c'est-à-dire sa facilité à céder son groupement phosphoryle à l'eau.

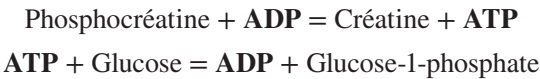
Nous pouvons rapprocher ce raisonnement de la notion de force développée dans le contexte des acides et des bases [18.2.3]. En effet, la force d'un acide est déterminée par sa facilité à céder un proton à la molécule d'eau. On sait que la valeur du pK_a mesure la force de chaque acide. De la même manière, nous pouvons relier le potentiel énergétique des composés phosphatés à la valeur de leur potentiel phosphate (tableau 21.1).

Tableau 21.1 – Potentiel phosphate de divers composés calculé dans les conditions biologiques de référence à 298 K.

Composés phosphorylés		Potentiel phosphate $\Delta_r G_m^{0'} (298\text{ K})$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Composé à potentiel énergétique faible	glycérol 3-phosphate	– 9,2
	fructose-6-phosphate	– 15,9
	glucose-1-phosphate	– 20,9
	$\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$	– 30,5
Composés à potentiel énergétique élevé	phosphocréatine	– 43,1
	3-phosphoglycérol-phosphate	– 49,3
	phosphoénolpyruvate	– 61,9

Les composés situés en bas du tableau perdent par transfert direct sur l'eau leur groupement phosphoryle terminal en libérant une énergie plus importante que ceux du haut du tableau. Ils sont donc considérés comme des **composés à potentiel énergétique élevé**. Inversement, le glycérol 3-phosphate, le fructose-6-phosphate et le glucose-1-phosphate sont considérés comme des **composés à potentiel énergétique faible**.

On a constaté expérimentalement qu'il n'existe pas d'enzyme capable de permettre le transfert direct d'un groupement phosphoryle d'un composé à potentiel énergétique élevé à un composé à potentiel énergétique faible sans passer par l'intermédiaire du système ATP/ADP. L'ATP joue donc un rôle central en tant que composé intermédiaire commun dans les échanges d'énergie. Ainsi, le transfert du groupement phosphoryle depuis la phosphocréatine vers le glucose fait appel aux deux réactions suivantes :



La phosphocréatine peut être considérée comme une réserve de liaisons phosphate. L'importance de ces réserves est cependant limitée. En effet, après une heure d'effort, un coureur à pied a consommé en énergie l'équivalent de ses réserves en ATP et commence à utiliser ses graisses pour maintenir son potentiel phosphate.

Il ressort donc que l'important n'est pas la quantité de phosphocréatine existant en réserve mais la vitesse à laquelle ces molécules permettent la régénération de l'ATP. C'est par cet ajustement entre vitesse d'utilisation et vitesse de synthèse de l'ATP que le potentiel phosphate peut être maintenu à une valeur compatible avec la vie de la cellule.

3 Conclusion

Nous souhaitons terminer ce chapitre consacré à l'introduction de la thermodynamique aux organismes vivants en soulignant que les transformations chimiques qui s'y produisent sont très complexes. Les systèmes vivants sont dans des états permanents hors équilibre ayant des propriétés originales et nécessitant, pour une description dynamique détaillée des outils différents de la thermodynamique.

Mots clés

- État stationnaire de non-équilibre
- Conditions biologiques de référence
- Potentiel biologique d'électrode de référence
- Réactions couplées
- Adénosine Triphosphate
- Potentiel phosphate
- Composé à potentiel énergétique élevé
- Composé à potentiel énergétique faible

Savoirs et savoir-faire

- 1 Définir l'état stationnaire de non-équilibre
- 2 Donner les conditions biologiques de référence
- 3 Calculer les enthalpies libres molaires dans les conditions biologiques de référence
- 4 Calculer les potentiels biologiques d'électrode de référence
- 5 Discuter de la notion de réactions couplées
- 6 Énoncer le concept de potentiel phosphate
- 7 Comprendre le rôle central joué par le couple ATD/ATP dans les échanges d'énergie

Testez-vous

Réponses p. 525

21.1 La thermodynamique est applicable :

- ☐ a. à tous les domaines sauf à celui des organismes vivants du fait de leur complexité
- ☐ b. à tous les domaines y compris à celui des organismes vivants malgré leur complexité
- ☐ c. uniquement à l'étude des systèmes fermés

- ☐ d. uniquement à l'étude des systèmes en équilibre chimique
- ☐ e. uniquement aux échanges d'énergie entre un système et son environnement

21.2 La valeur de l'enthalpie libre molaire liée à la transformation d'un système à l'état stationnaire de non-équilibre est :

- ☐ a. égale à zéro
- ☐ b. une fonction de l'avancement

- ☐ c. caractérisée par une seule valeur
- ☐ d. calculée dans les conditions biologiques de référence
- ☐ e. calculée dans les conditions thermodynamiques de référence

21.3 La fonction d'état $\Delta_r G_m^0(T)$ est définie comme l'enthalpie libre molaire de réaction calculée :

- ☐ a. à 298 K
- ☐ b. dans les conditions thermodynamiques de référence
- ☐ c. dans les conditions biologiques de référence
- ☐ d. à pH = 7

21.4 L'enthalpie libre molaire de la réaction $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NADH} + \text{H}^+ = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NAD}^+$

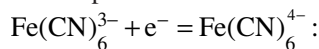
$\Delta_r G_m^0(T)$ calculée dans les conditions biologiques de référence est égale à :

- ☐ a. zéro
- ☐ b. $\Delta_r G_m^0(T)$
- ☐ c. $\Delta_r G_m^0(T) + 7RT$

☐ d. $\Delta_r G_m^0(T) - 2,303 \cdot 7RT$

☐ e. $\Delta_r G_m^0(T) + 2,303 \cdot 7RT$

21.5 La valeur du potentiel biologique de référence E° à 298 K du couple ferricyanure/ferrocyanure, dont l'équilibre redox est symbolisé par la demi-réaction



- ☐ a. est égale à zéro
- ☐ b. ne dépend pas du pH
- ☐ c. est une fonction croissante du pH
- ☐ d. est une fonction décroissante du pH
- ☐ e. est égale à $E^\circ(298 \text{ K})$

21.6 Sachant que le potentiel d'électrode de référence du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ est égal à 1,507 V, la valeur de son potentiel biologique de référence E° à 298 K est égale à :

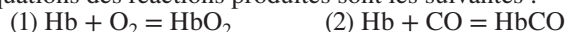
- ☐ a. 0 V
- ☐ b. 1,507 V
- ☐ c. 0,845 V
- ☐ d. 1,423 V
- ☐ e. 1,853 V



Entraînez-vous

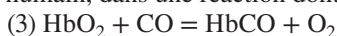
Réponses p. 625

21.a Le dioxygène et l'oxyde de carbone se dissolvent dans le sang et réagissent avec l'hémoglobine (Hb) pour former respectivement l'oxyhémoglobine (HbO_2) et la carboxyhémoglobine (HbCO). Les équations des réactions produites sont les suivantes :



1) Les constantes d'équilibre de ces deux réactions sont telles que $K_2 \gg K_1$. Comparer les concentrations de carboxyhémoglobine et d'oxyhémoglobine formées lorsque l'hémoglobine est en contact avec un mélange contenant des concentrations égales en O_2 et CO.

2) L'oxyde de carbone peut réagir avec l'oxyhémoglobine pour donner de la carboxyhémoglobine, seule toxique pour l'organisme humain, dans une réaction dont l'équation de réaction s'écrit :



La constante d'équilibre K_3 de cette réaction vaut 210 à 37 °C.

On effectue l'analyse de sang d'une personne ayant respiré pendant plusieurs heures de l'air pollué par de l'oxyde de carbone. Le dosage révèle que son sang contient, sous forme dissoute, 210 fois plus d'oxygène libre que de CO libre.

Calculer dans ces conditions le rapport $\frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{HbCO}]}$

- 3) Sachant que $K_2 = 225$ à 37 °C, quels sont les effets ressentis par un malade dont l'analyse du sang a révélé une concentration en CO dissous dans le sang de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Données : effets correspondants à différentes valeurs du rapport $\frac{[\text{HbCO}]}{[\text{Hb}]}$

$\frac{[\text{HbCO}]}{[\text{Hb}]}$	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-1}$
Effets	seuil de toxicité	maux de tête	intoxication grave	mort rapide

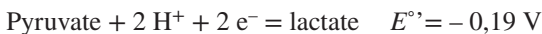
- 4) Indiquer brièvement le traitement simple qui permettrait de faire diminuer la concentration de HbCO par rapport à celle de HbO₂.

21.b Le lactate de sodium est fréquemment administré à des malades pour combattre l'acidose métabolique.

La première réaction métabolique est une oxydation, à pH = 7 et à 310 K, du lactate en pyruvate par DNP⁺.

Si le rapport $\frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}]} = \frac{1}{300}$ quel est le rapport minimal $\frac{[\text{lactate}]}{[\text{pyruvate}]}$ nécessaire pour que l'oxydation du lactate ait lieu ?

Données :



Réponses aux QCM

Énoncés p. 524

21.1 b- Se référer à la section 21.1 Spécificité des organismes vivants.

21.2 c- En effet, les concentrations ne variant pas au cours du temps, le quotient de réaction reste constant. Se référer à la section 21.1 Spécificité des organismes vivants.

21.3 c- Se référer à la section 21.1 Spécificité des organismes vivants.

$$\mathbf{21.4 \text{ e-}} \Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^0(T) + RT \cdot \ln \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] [\text{NAD}^+]}{[\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{NADH}] [\text{H}^+]}$$

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^{0'}(T) + RT \cdot \ln \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \cdot [\text{NAD}^+]}{[\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\text{NADH}]}$$

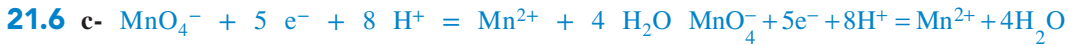
$$\Delta_r G_m^{0'}(T) = \Delta_r G_m^0(T) - 2,303 \cdot RT \cdot \log [\text{H}^+]$$

$$\Delta_r G_m^{0'}(T) = \Delta_r G_m^0(T) - 2,303 \cdot 7RT$$

Se référer à la section 21.1 Spécificité des organismes vivants.

21.5 b et c- La demi-réaction définissant le couple ferricyanure/ferrocyanure est indépendante des ions H^+ . La valeur du potentiel biologique de référence de ce couple est donc indépendante du pH et est égale au potentiel de référence.

Se référer à la section 21.1 Spécificité des organismes vivants.



$$E_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})}^{0'}(T) = E_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})}^0(T) + \frac{RT}{5F} \ln [\text{H}^+]^8$$

$$E_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})}^{0'}(T) = E_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})}^0(T) - \frac{8}{5} \times 2,303 \times \text{pH} \frac{RT}{F}$$

$$E_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})}^{0'}(T) = 0,845 \text{ V} / \text{ERH}$$

Se référer à la section 21.1 Spécificité des organismes vivants.

Cinétique chimique : Réacteurs et mesure de la vitesse - Lois de vitesse

Introduction

Nous abordons ici l'étude de la vitesse à laquelle s'effectuent les réactions, qui tient compte d'une nouvelle variable, le temps, pour décrire l'évolution de l'état d'un système qui se transforme chimiquement. C'est la cinétique chimique. Cette étude comprend deux parties :

- la mesure de la vitesse expérimentale d'une réaction qui passe par la réalisation d'un bilan de matière ;
- l'écriture des lois de vitesse qui vont permettre d'établir mathématiquement un lien entre les paramètres qui ont une influence sur la vitesse d'une réaction, telles la température, les concentrations ou pressions.

Ce chapitre ne concerne que l'étude cinétique macroscopique des réactions chimiques afin de trouver les facteurs dont dépend la vitesse des réactions et de montrer comment la contrôler. Après avoir défini la vitesse de réaction, nous établirons les lois de vitesse, c'est-à-dire la relation liant cette vitesse à des grandeurs telles que la concentration des réactifs et la température, et nous introduirons la notion d'ordre de réaction. Ce chapitre présente une grande importance pratique car il est toujours utile de pouvoir agir sur la vitesse des réactions chimiques, soit pour l'augmenter (accélération d'une production industrielle, cuisson des aliments, développement des photographies, etc.), soit pour la diminuer (conservation des aliments, corrosion, etc.).

Préalables

- Notion d'avancement [15.2.1].
- Notion de concentration [13.2.2b].
- Équation stœchiométrique, nombres stœchiométriques [15.2.2].
- Notion de dérivée et d'équation différentielle.
- Intégration de la fonction x^n .
- Fonctions logarithme et exponentielle.

1 Introduction : objet et intérêt de la cinétique chimique

Une réaction n'est pas un phénomène instantané. C'est un processus qui se déroule dans le temps, et qui a une durée. À tout moment de son déroulement, des molécules de réactifs disparaissent et des molécules de produits se forment.

Mais le temps nécessaire à la réalisation d'une réaction, qui dépend de la vitesse de cette transformation chimique, est très variable d'une réaction à une autre : de millions d'années pour la formation du pétrole dans l'écorce terrestre à une infime fraction de seconde pour les explosions, avec tous les cas intermédiaires possibles. Entre ces deux cas extrêmes, les réactions chimiques peuvent avoir des vitesses extrêmement variables. Connaître la vitesse d'une réaction a une grande importance pratique en particulier en génie des procédés.

1.1 Facteurs ayant une influence sur la vitesse d'une réaction

Des observations qualitatives ou quantitatives de réactions faciles à mettre en œuvre permettent de montrer que la vitesse d'une réaction donnée dépend d'un certain nombre de facteurs :

- *Température* : une élévation de température accélère les réactions (l'eau de javel se conservera moins longtemps à une température élevée qu'à basse température ; un morceau de cuivre chauffé se recouvre immédiatement d'une couche d'oxyde qui aurait mis longtemps à se former à froid).
- *Concentration, ou pression partielle des réactifs* : une réaction *peut être* d'autant plus rapide que la concentration des réactifs est élevée (l'eau de Javel concentrée est plus active que si elle est diluée ; les combustions dans le dioxygène pur sont beaucoup plus rapides que dans l'air, où le dioxygène est dilué par le diazote). Toutefois, il existe des réactions pour lesquelles l'augmentation de la concentration d'un réactif (ou sa pression partielle), n'aura aucune incidence sur la vitesse de réaction (voir Loi de vitesse – réactions d'ordre zéro).
- *Contact entre les réactifs* : les réactifs doivent pouvoir se rencontrer et, si la réaction fait intervenir plusieurs phases, la vitesse de réaction dépend de leurs possibilités de contact (le fer massif s'oxyde très lentement à l'air, mais à l'état de poudre très fine, dont les grains offrent une grande surface de contact avec les gaz, il s'oxyde si vite qu'il brûle). Dans le cas de deux liquides non miscibles, une bonne agitation qui les brasse et les disperse l'un dans l'autre accélère la réaction.
- *Nature du solvant* : la permittivité relative du milieu ou la force ionique du milieu réactionnel dans le cas des réactions qui ont lieu en phase liquide peuvent influencer la vitesse de réaction.
- *Catalyseur* : la présence de certains corps accélère les réactions (l'éthylène et le dihydrogène ne réagissent avec une vitesse appréciable, pour donner de l'éthane, qu'en présence de certains métaux, le nickel par exemple).
- *Lumière* : certaines réactions ne se produisent avec une vitesse appréciable qu'en présence de lumière, et souvent à des longueurs d'onde spécifiques (bronzage de la peau, réaction entre le dichlore et le dihydrogène pour donner le chlorure d'hydrogène).

1.2 Notion de vitesse de réaction

La vitesse de réaction est un débit de transformation chimique. Son unité est donc la mole rapportée à l'unité de temps. Par exemple, une vitesse s'exprimera en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ si l'unité de temps choisie est la seconde. Lorsqu'on rapporte la vitesse d'une réaction à une unité d'extensivité (surface, masse, volume...), on obtient une vitesse spécifique. On travaille préférentiellement avec des vitesses spécifiques.

- Si la vitesse est rapportée au volume, elle s'exprimera en $\text{mol} \cdot \text{volume}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}$, exemple $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Si elle est rapportée à la masse, elle s'exprimera en $\text{mol} \cdot \text{masse}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}$, exemple $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
- Si elle est rapportée à la surface, elle s'exprimera en $\text{mol} \cdot \text{surface}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}$, exemple $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$

Il faut donc bien maîtriser les conversions des unités de vitesse.

QUESTION 22.A

Convertir les vitesses suivantes :

50 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en :

$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$

$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$

$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

12 $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ en :

$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$\text{mol} \cdot \text{t}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

36 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ en :

$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

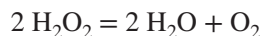
$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

$\text{mol} \cdot \text{nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

La vitesse d'une réaction est une grandeur locale instantanée. C'est une fonction d'état du milieu réactionnel. C'est-à-dire que la vitesse possède une valeur définie en un point et à un instant. Par la suite on notera les vitesses avec la lettre « r » en référence au mot *rate* (vitesse en anglais). Avant de pouvoir déterminer la vitesse d'une réaction, il faut commencer par définir cette réaction en écrivant *si possible* son équation stœchiométrique.

1.3 Stœchiométrie et vitesse de réaction

Prenons l'exemple de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dont la stœchiométrie s'écrit :



On commence par mesurer expérimentalement les vitesses de formation des produits ou les vitesses de consommation du réactif (nous verrons plus loin comment on mesure une vitesse expérimentale). On peut ensuite *calculer* la **vitesse globale** de la réaction, notée « r » à partir de la relation suivante où on divise la vitesse de chaque constituant (réactif ou produit) par son nombre stœchiométrique :

$$r = \frac{r_{\text{H}_2\text{O}_2}^c}{2} = \frac{r_{\text{H}_2\text{O}}^f}{2} = \frac{r_{\text{O}_2}^f}{1}$$

où $r_{\text{H}_2\text{O}_2}^c$ est la vitesse de consommation du réactif H_2O_2 .

Et $r_{\text{H}_2\text{O}}^f$ et $r_{\text{O}_2}^f$ sont les vitesses de formation des produits, respectivement H_2O et O_2 .

Les vitesses de consommation des réactifs et de formation des produits, notées respectivement r_i^c et r_j^f sont des grandeurs expérimentales que l'on mesure. Elles sont indépendantes de la stœchiométrie, tandis que r est la vitesse globale de réaction ; on calcule cette vitesse, on ne la mesure pas directement. C'est une grandeur positive qui est unique dans le cas d'une unique stœchiométrie.

Remarque. Il suffit de mesurer la vitesse d'un seul des constituants de la réaction pour connaître les autres vitesses ainsi que la vitesse globale de la réaction.

Toutefois, il existe une infinité de manières d'écrire la stœchiométrie d'une réaction. En effet la stœchiométrie de la réaction précédente peut par exemple également s'écrire :



Si on applique la règle précédente, la vitesse globale de la réaction se calcule selon :

$$r' = \frac{r_{\text{H}_2\text{O}_2}^c}{6} = \frac{r_{\text{H}_2\text{O}}^f}{6} = \frac{r_{\text{O}_2}^f}{3}$$

Comme les vitesses mesurées (consommation ou formation) sont indépendantes de la stœchiométrie, on remarque alors $r' = \frac{r}{3}$. On se retrouve alors avec deux valeurs différentes de la vitesse globale de la réaction. Il faut donc choisir une convention d'écriture des équations stœchiométriques. On utilise ainsi, *en général*, la plus petite valeur absolue entière pour définir un des coefficients stœchiométriques.

2 Les réacteurs de laboratoire

Les **réacteurs chimiques** sont les enceintes dans lesquelles se déroulent les réactions chimiques. Il convient de choisir convenablement le réacteur que l'on va utiliser en fonction des réactions qui sont à étudier (réaction en phase liquide ou gazeuse, réaction homogène ou hétérogène...). Il est important de connaître leurs spécificités afin de pouvoir ensuite mesurer la vitesse des constituants chimiques impliqués dans ces réactions. Idéalement en cinétique des réacteurs idéaux sont utilisés. Ces réacteurs sont dits idéaux car ils permettent de s'intéresser uniquement aux phénomènes cinétiques sans avoir à prendre en compte des phénomènes de transfert de chaleur ou de transport de matière. Il est de plus préférable d'utiliser des réacteurs idéaux isothermes dont le profil de température ne varie pas ni dans le temps, ni dans le volume du réacteur.

Les **réacteurs idéaux** peuvent être divisés en quatre grandes catégories : le réacteur fermé et parfaitement agité, le réacteur semi-fermé et parfaitement agité, le réacteur ouvert et parfaitement agité et enfin le réacteur ouvert et à écoulement piston.

2.1 Les réacteurs fermés, semi-fermés ou ouverts

En observant le moyen par lequel les réactifs sont introduits dans le réacteur en début de réaction et les produits recueillis à la fin de la transformation chimique on distingue trois catégories de réacteurs.

a) Réacteur fermé ou réacteur discontinu

Dans un réacteur fermé, les réactifs sont introduits en début de réaction en une seule fois dans le réacteur qui est vidé en fin de réaction de sorte à récupérer les produits de réactions (et les réactifs susceptibles de ne pas avoir réagi). Il n'y a donc pas d'échange de matière avec l'extérieur. Ce réacteur peut être par exemple un bécher, un ballon, un erlenmeyer et il sera très bien adapté par exemple à l'étude des réactions en phase liquide.

b) Réacteur ouvert ou réacteur continu

Dans un réacteur ouvert, les réactifs sont introduits en continu et les produits sont extraits en continu. Il y a donc un **flux molaire** (c'est-à-dire un courant de matière) qui traverse le réacteur. Ce flux se note F et s'exprime en moles rapportées à une unité de temps. Ce flux peut par exemple s'exprimer en mole par seconde ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$). Le réacteur ouvert est particulièrement adapté à l'étude des réactions en phase gazeuse.

c) Réacteur semi-fermé ou réacteur semi-discontinu

Dans ce type de réacteur, il existe un flux d'échange de matière avec l'extérieur mais au moins une des espèces impliquées dans la réaction chimique n'est ni ajoutée, ni retirée. On distingue les réacteurs **semi-fermés à sortie ouverte** où un ou plusieurs produits de la réaction peuvent être éliminés en continu pour des raisons de sécurité (en raison d'un dégagement gazeux par exemple) ou pour maintenir une réaction à l'équilibre par exemple. Les réacteurs **semi-fermés à entrée ouverte** sont quant à eux des réacteurs dans lesquels on ajoute progressivement un des réactifs au milieu réactionnel. À nouveau ce réacteur peut être par exemple un bécher, un ballon, un erlenmeyer... Il est utilisable tout aussi bien pour des réactions en phase gazeuse ou liquide, homogène (une seule phase en présence) ou hétérogène (plusieurs phases en présence). Un bécher dans lequel est placé simultanément du zinc en contact d'acide chlorhydrique est un exemple de réacteur semi-fermé à sortie ouverte car la réaction génère du dihydrogène gazeux qui va s'échapper du bécher. Un erlenmeyer dans lequel est réalisé un dosage est un exemple de réacteur semi-fermé à entrée ouverte puisqu'une solution titrante y est ajoutée progressivement.

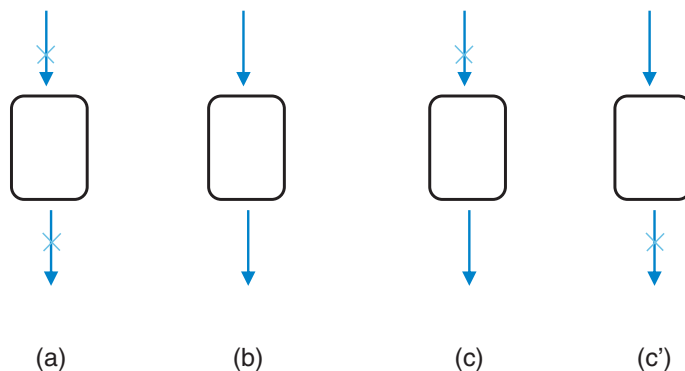


Figure 22.1 – Différents types de réacteurs.

(a) fermé (b) ouvert (c) semi-fermé à sortie ouverte (d) semi-fermé à entrée ouverte.

2.2 La notion de régime transitoire et régime permanent

On s'intéresse maintenant à savoir comment les différents paramètres (température, concentrations, pressions...) du réacteur peuvent évoluer dans le temps.

a) Régime transitoire

Un réacteur fonctionne en **régime transitoire**, quand au moins un de ses paramètres varie en fonction du temps. Cela peut être par exemple la concentration ou la pression des réactifs et produits, les flux molaires,... Les réacteurs fermés et semi-fermés fonctionnent ainsi en régime transitoire puisqu'ils voient par exemple leur composition chimique évoluer au cours du temps.

b) Régime permanent

À l'inverse, en **régime permanent**, aucun paramètre de fonctionnement du réacteur ne dépend du temps ; les paramètres sont qualifiés de stationnaires. Les réacteurs ouverts fonctionnent ainsi en régime permanent. En déterminant par exemple le flux molaire ou la concentration d'un constituant chimique en sortie d'un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent au bout de 5, 10, 15, 500 minutes, les valeurs obtenues doivent être identiques. Toutefois lors de l'arrêt ou du démarrage d'une réaction en réacteur ouvert, ce dernier passe par une phase de régime transitoire.

2.3 Évolution de la composition dans le réacteur

L'évolution de la composition du mélange du milieu réactionnel dans un réacteur est très importante car on rappelle que la vitesse de réaction est une grandeur locale instantanée. On va ainsi distinguer deux catégories de réacteurs en fonction de l'évolution du mélange qu'ils contiennent.

a) Réacteur parfaitement agité

Dans un réacteur parfaitement agité, la composition (concentration) de chaque constituant du milieu réactionnel est uniforme dans tout le volume réactionnel. Le réacteur parfaitement agité peut ainsi être fermé, semi-fermé ou ouvert.

Le réacteur fermé parfaitement agité est par exemple adapté à l'étude des réactions en phase liquide. Par exemple un erlenmeyer muni d'un barreau aimanté et placé sur un agitateur magnétique avec une agitation suffisante pourra être assimilé à un réacteur fermé parfaitement agité.

Le réacteur ouvert parfaitement agité est adapté à l'étude des réactions en phase liquide mais également des réactions en phase gazeuse. À l'échelle du laboratoire, ce réacteur destiné aux réactions en phase liquide peut être un réacteur cylindrique muni d'une entrée et d'une sortie et contenant un barreau aimanté placé sur un agitateur magnétique par exemple. Dans le cas du réacteur ouvert parfaitement agité fonctionnant en phase gazeuse, il s'agit souvent d'une pièce très technique, de forme sphérique et munie d'une croix d'agitation qui permet le brassage de tout le volume gazeux.

b) Réacteur ouvert à écoulement piston

Dans un réacteur à écoulement piston, les réactifs et les produits progressent par tranches parallèles et indépendantes sans qu'il y ait d'échange de matière entre ces tranches. La composition du mélange réactionnel et par conséquent la vitesse de la réaction varient le long de l'axe du réacteur et il n'y pas de dispersion axiale. La progression des espèces chimiques se fait donc à la manière d'un piston dans un cylindre, d'où le nom de ce réacteur.

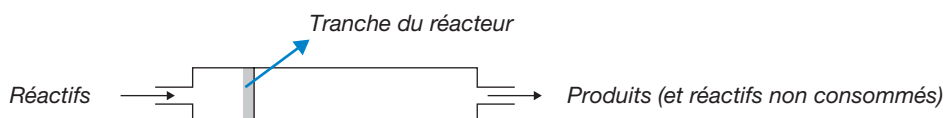


Figure 22.2 – Le réacteur à écoulement piston.

2.4 Du réacteur idéal de laboratoire aux réacteurs industriels

Les réacteurs précédemment décrits sont des **réacteurs idéaux de laboratoire**, ce sont donc des outils qui permettent de réaliser des études cinétiques et de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours d'une réaction. Lorsqu'on se projette à une échelle beaucoup plus grande (échelle industrielle), les réacteurs rencontrés ne sont pas aussi simples que ces réacteurs idéaux et nécessitent de prendre en compte de nombreux autres phénomènes (présence de gradient de température ou de concentration, pertes de charges, dispersion axiale...). L'étude de ces réacteurs réels relève des compétences du génie des procédés. Dans la suite de cet ouvrage, on se placera dans le cas d'un réacteur idéal de laboratoire isotherme.

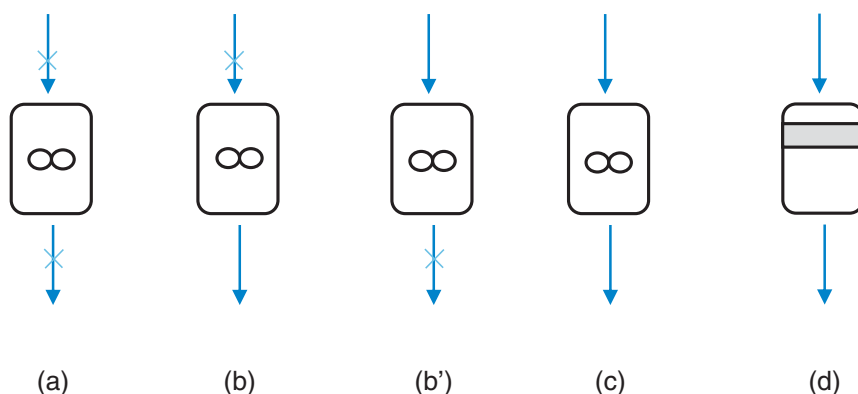


Figure 22.3 – Rappels des différents types de réacteurs idéaux.

(a) fermé parfaitement agité (b) semi-fermé parfaitement agité à sortie ouverte (b') semi-fermé parfaitement agité à entrée ouverte (c) ouvert parfaitement agité (d) ouvert à écoulement piston.

3 Mesure de la vitesse d'une réaction

Comme expliqué précédemment, afin de connaître la vitesse globale d'une réaction, il faut d'abord mesurer la vitesse d'un de ses constituants chimiques (réactif ou produit). La mesure de la vitesse s'obtient en faisant un bilan instantané de flux molaire sur un des constituants du réacteur puis en le simplifiant en fonction des conditions de fonctionnement du réacteur. La vitesse mesurée est donc une grandeur expérimentale ; et comme on le verra, elle dépend du type de réacteur utilisé et de ses conditions de fonctionnement.

3.1 Équation générale - Bilan de flux instantané dans un réacteur quelconque idéal isotherme

a) Schéma du réacteur

Avant d'écrire un bilan, on commence par faire un schéma détaillé du réacteur. Sur ce schéma, sont indiquées toutes les informations utiles dont on dispose. Ici « j » représente une espèce chimique quelconque. Le réacteur est pour le moment un réacteur quelconque, son volume est noté « V » et « dV » représente un élément de volume du réacteur.

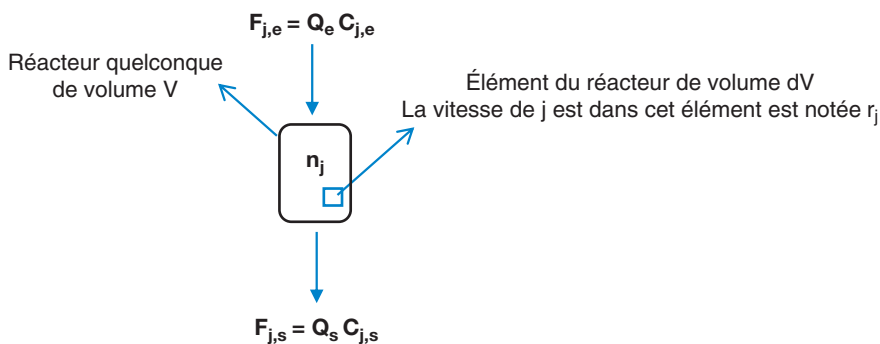


Figure 22.4 – Schéma du réacteur quelconque.

$F_{j,e}$, $F_{j,s}$ sont respectivement les flux molaires (appelés aussi débits molaires) d'entrée et de sortie de l'espèce « j » dans le réacteur. Le flux molaire correspond au nombre de moles de « j » entrant ou sortant du réacteur par unité de temps. Le flux molaire ne se mesure pas, il se calcule. Q_e , Q_s sont les débits volumiques en entrée et en sortie du réacteur. Le débit volumique est le volume de fluide entrant ou sortant du réacteur par unité de temps. Attention, ce débit est le même pour tous les constituants du réacteur. Ainsi, si le réacteur est alimenté par trois espèces A, B et C, il y aura trois flux d'entrée différents ($F_{A,e}$, $F_{B,e}$, $F_{C,e}$) mais un unique débit volumique d'entrée (Q_e). Le débit volumique est une grandeur qui se mesure facilement comme nous le verrons plus loin.

$C_{j,e}$, $C_{j,s}$ sont les concentrations de « j » dans le courant de matière en entrée et en sortie du réacteur. Les concentrations d'entrée sont en général connues car elles sont imposées, les concentrations de sortie sont quant à elles mesurées grâce à des techniques analytiques adaptées (dosage acidobasique, dosage d'oxydoréduction, conductimétrie, chromatographie...). n_j est le nombre de moles de « j » dans le réacteur de volume V à l'instant considéré.

La relation qui permet de calculer le flux molaire à partir du débit volumique et de la concentration s'écrit :

- pour un constituant « j », en entrée de réacteur : $F_{j,e} = Q_e C_{j,e}$
- pour un constituant « j », en sortie de réacteur : $F_{j,s} = Q_s C_{j,s}$

b) Bilan de quantité de matière – cas général

Pour déterminer la vitesse d'un des constituants engagés dans une réaction chimique, il est nécessaire d'effectuer un bilan instantané de flux de matière sur ce constituant qui peut être soit un réactif ou un produit. De manière générique le bilan de matière se retiendra par l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} \text{Flux molaire qui ENTRE dans le réacteur} + \text{Flux molaire qui se FORME dans le réacteur} \\ = \\ \text{Flux molaire qui SORT du réacteur} + \text{Flux molaire qui s'ACCUMULE dans le réacteur} + \\ \text{Flux molaire qui est CONSOMMÉ dans le réacteur} \end{aligned}$$

Mathématiquement, le bilan s'écrit différemment si le constituant est un réactif ou un produit.

c) Bilan matière - cas d'un réactif

Le bilan précédent est appliqué à l'espèce « A » qui est un réactif qui entre dans le réacteur quelconque. Les hypothèses suivantes sont émises : A est un réactif impliqué dans une unique stœchiométrie et la vitesse de consommation de A s'écrit r_A^c . Les différents termes du bilan s'exprimeront par :

- « Flux molaire qui entre dans le réacteur » : c'est le débit molaire d'entrée de A ; on le note $F_{A,e}$
- « Flux molaire qui se forme dans le réacteur » : c'est le débit molaire de formation de A, il est nul car on ne forme pas A dans le réacteur puisque A est un réactif.
- « Flux molaire qui sort du réacteur » : c'est le débit molaire de sortie de A ; on le note $F_{A,s}$
- « Flux molaire qui s'accumule dans le réacteur » : c'est le débit molaire d'« accumulation » de A, on le note $\frac{dn_A}{dt}$
- « Flux molaire qui est consommé » : c'est le débit molaire de consommation de A, on le note : $\iiint_V r_A^c dV$

On rappelle que dV est un petit élément de volume du réacteur à l'intérieur duquel la vitesse de consommation de A vaut r_A^c . On remarque également que le produit de la vitesse r_A^c par un volume a bien les dimensions d'un flux.

On aboutit finalement au bilan de matière suivant :

$$F_{A,e} + 0 = F_{A,s} + \frac{dn_A}{dt} + \iiint_V r_A^c dV$$

d) Bilan de de matière - cas d'un produit

On applique le bilan précédent à l'espèce « B » qui est un produit qui sort du réacteur quelconque (on supposera que le réacteur n'est pas alimenté en B). Les hypothèses suivantes sont émises :

B est un produit impliqué dans une unique stœchiométrie et la vitesse de formation de B s'écrit r_B^f . Le même raisonnement que précédemment permettra d'aboutir au bilan de matière suivant :

$$0 + \iiint_V r_B^f dV = F_{B,s} + \frac{dn_B}{dt} + 0$$

e) Remarque sur le sens du terme « accumulation »

Il faut faire attention à ne pas prendre le terme « accumulation » au sens propre, car si :

- $\frac{dn_j}{dt} > 0$ Il y a effectivement une accumulation de l'espèce « j » dans le réacteur.
- $\frac{dn_j}{dt} = 0$ La quantité de l'espèce « j » est en fait constante dans le réacteur.
- $\frac{dn_j}{dt} < 0$ Il y a en fait un appauvrissement en « j » dans le réacteur.

QUESTION 22.B

On considère un réacteur (quelconque) à l'intérieur duquel se déroule une réaction entre du dihydrogène et du diazote. Cette réaction produit de l'ammoniac gazeux. La charge (c'est-à-dire le flux entrant) du réacteur est constituée uniquement de diazote, de dihydrogène et d'un gaz inerte l'argon. Ecrire les bilans de flux de matière pour les quatre différentes espèces.

f) Cas limite de fonctionnement et cas des réacteurs idéaux

Les bilans que nous venons d'écrire traduisent uniquement la conservation de la matière mais aucune hypothèse n'a été faite sur le type de réacteur utilisé et sur son mode de fonctionnement.

Quand des précisions sur le réacteur choisi pour étudier la cinétique de la réaction sont apportées, les bilans précédents peuvent en général se simplifier. Deux simplifications principales vont alors intervenir.

► Cas d'un réacteur quelconque fonctionnant en régime permanent

On rappelle qu'en régime permanent aucun paramètre de fonctionnement du réacteur ne dépend du temps et que ce régime s'établit dans le cas des réacteurs ouverts. Si tous les paramètres sont

constants, le terme dit « d'accumulation » figurant dans le bilan de matière est nul $\left(\frac{dn_j}{dt} = 0 \right)$.

► Cas d'un réacteur parfaitement agité

Dans un réacteur parfaitement agité, la concentration d'un constituant est identique dans tout le volume du réacteur ce qui implique que sa vitesse est également la même en chaque point du réacteur. Mathématiquement, il est alors possible d'isoler la vitesse dans l'expression du flux de consommation ou de production du constituant. La simplification suivante dans le cas du réactif « A » puis du produit « B » est ainsi obtenue :

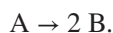
$$\iiint_V r_A^c dV = r_A^c \iiint_V dV = r_A^c V$$

$$\iiint_V r_B^f dV = r_B^f \iiint_V dV = r_B^f V$$

Ces simplifications vont maintenant être appliquées pour déterminer la vitesse de réaction (**mesure de la vitesse**) dans des réacteurs idéaux de laboratoire de type fermé parfaitement agité puis ouvert parfaitement agité.

3.2 Mesure de la vitesse en réacteur fermé parfaitement agité

Pour illustrer la notion de mesure de la vitesse en réacteur fermé parfaitement agité, on considère une réaction chimique modèle :



a) Cas des réactifs

Il a été montré précédemment que le bilan de matière général sur le réactif A, s'écrit :

$$F_{A,e} + 0 = F_{A,s} + \frac{dn_A}{dt} + \iiint_V r_A^c dV$$

En réacteur fermé, les réactifs sont introduits et récupérés en une seule fois (fig. 22.3.a). Il n'y a donc pas de courant de matière dans le réacteur, les flux molaires d'entrée et de sortie de A sont donc nuls, soit $F_{A,e} = F_{A,s} = 0$. Le réacteur est par ailleurs parfaitement agité, la vitesse est la même en tout point du réacteur ; le terme de débit de transformation chimique peut être remplacé par $\iiint_V r_A^c dV = r_A^c V$. Le bilan se simplifie sous la forme :

$$0 = \frac{dn_A}{dt} + r_A^c V$$

La vitesse de consommation de A dans un réacteur fermé parfaitement agité s'exprime finalement sous la forme :

$$r_A^c = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

b) Cas des produits

En simplifiant le bilan de matière général réalisé sur B de manière identique, la vitesse de formation du produits B s'exprime sous la forme :

$$r_B^f = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}$$

c) Cas particulier du réacteur fermé parfaitement agité à volume constant

Si le volume du réacteur est constant, les relations précédentes deviennent :

$$r_A^c = -\frac{d\left(\frac{n_A}{V}\right)}{dt} = -\frac{dC_A}{dt}$$

et

$$r_B^f = \frac{d\left(\frac{n_B}{V}\right)}{dt} = \frac{dC_B}{dt}$$

où C_A et C_B sont respectivement les concentrations de A et B à un instant donné.

d) Expression de la vitesse globale de la réaction

Après avoir mesuré la vitesse de consommation de A ou de formation de B, la vitesse globale de la réaction $A \rightarrow 2 B$ peut se calculer à partir de la relation suivante :

$$r = \frac{r_A^c}{1} = \frac{r_B^f}{2}$$

d'où

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{2V} \frac{dn_B}{dt}$$

Cette relation devient dans le cas du réacteur fermé parfaitement agité et à volume constant :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt}$$

e) Remarque importante sur la rigueur des notations en réacteur fermé

Il est important de retenir qu'en réacteur fermé le système évolue avec le temps. En toute rigueur les équations précédentes devraient s'écrire :

$$r_A^C(t) = -\frac{1}{V} \frac{dn_A(t)}{dt} \quad \text{et} \quad r_B^F(t) = \frac{1}{V} \frac{dn_B(t)}{dt}$$

et

$$r(t) = -\frac{dC_A(t)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_B(t)}{dt}$$

Toutefois pour alléger les écritures des différentes équations, on ne fait pas systématiquement apparaître la variable temps (t) dans les équations.

g) Mesure expérimentale de la vitesse en réacteur fermé parfaitement agité et à volume constant

Rappel : dans le cas de la réaction $A \rightarrow 2 B$, il a été montré que dans le cas du réacteur fermé parfaitement agité et à volume constant que la vitesse la réaction s'exprime sous la forme :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt}$$

Pour connaître la valeur expérimentale de la vitesse globale de la réaction (« r ») en un instant « t », l'évolution de la concentration du réactif A ou du produit B est mesurée expérimentalement en fonction du temps en utilisant une technique analytique appropriée. Dans le cas du réactif

« A », le profil d'évolution de la concentration de A en fonction du temps est tracé à partir d'un tableur sous la forme d'un nuage de points expérimentaux (losanges bleus sur la figure 22.5).

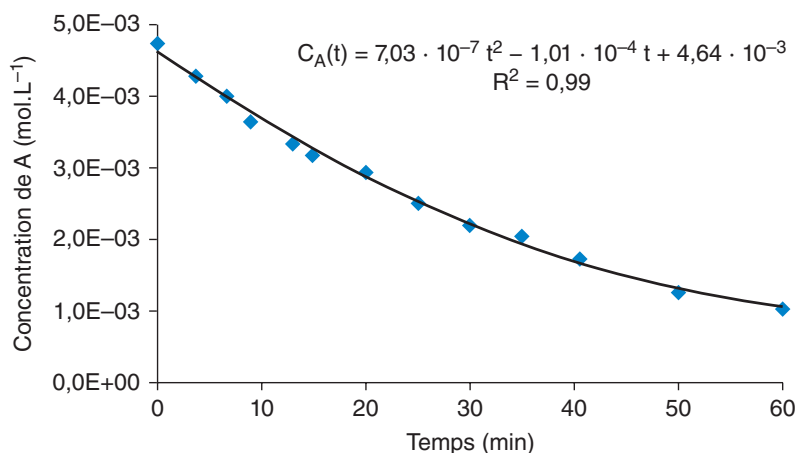


Figure 22.5 – Exemple de modélisation d'un profil de concentration.

La courbe suivie par le nuage de points expérimentaux est modélisée sous forme d'un polynôme d'ordre deux (ou trois) à l'aide d'un tableur. La vitesse globale instantanée de la réaction s'obtient en chaque instant à partir de la dérivée de l'équation de $C_A(t) = f(t)$.

$$r(t) = -\frac{dC_A(t)}{dt} = -14,06 \cdot 10^{-7} t + 1,01 \cdot 10^{-4}$$

Une valeur instantanée de la vitesse de la réaction peut ainsi être calculée en chaque instant mais il faut bien entendu que le profil modélisé représente au mieux le nuage de points expérimentaux.

3.3 Mesure de la vitesse en réacteur ouvert parfaitement agité en régime permanent

Pour illustrer la notion de mesure de la vitesse en réacteur ouvert parfaitement agité, on considère à nouveau la réaction chimique modèle $A \rightarrow 2 B$. Cette réaction est conduite dans un réacteur ouvert parfaitement agité de volume V .

a) Mesure de la vitesse dans le cas des réactifs

Il a été montré précédemment que le bilan de matière général sur un réactif A, s'écrit :

$$F_{A,e} + 0 = F_{A,s} + \frac{dn_A}{dt} + \iiint_V r_A^c dV$$

En réacteur ouvert, les réactifs sont introduits en continu dans le réacteur et récupérés en continu en sortie de réacteur s'ils n'ont pas complètement réagi. Le réacteur est par ailleurs parfaitement agité, la vitesse est la même en tout point du réacteur ; le flux de consommation de A peut donc s'écrire $\iiint_V r_A^c dV = r_A^c V$. Enfin, puisque le réacteur fonctionne en régime permanent, $\frac{dn_A}{dt} = 0$.

Le bilan se simplifie finalement sous la forme :

$$F_{A,e} = F_{A,s} + r_A^c V$$

La vitesse de consommation de A dans un réacteur ouvert parfaitement agité peut ainsi se calculer grâce à l'équation :

$$r_A^c = \frac{F_{A,e} - F_{A,s}}{V}$$

b) Cas des produits

En simplifiant le bilan de matière général réalisé sur B de manière identique, il peut être démontré que la vitesse de consommation du produit B peut s'écrire :

$$r_B^f = \frac{F_{B,s}}{V}$$

Remarque. Cela suppose que le flux de B en entrée de réacteur ($F_{B,e}$) est nul puisque B est un produit de réaction.

c) Expression de la vitesse globale de la réaction

Après avoir mesuré la vitesse de consommation de A ou de formation de B, la vitesse globale de la réaction $A \rightarrow 2 B$ peut se calculer à partir de la relation suivante :

$$r = \frac{r_A^c}{1} = \frac{r_B^f}{2}$$

d'où

$$r = \frac{F_{A,e} - F_{A,s}}{V} = \frac{F_{B,s}}{2V}$$

d) Mesure expérimentale de la vitesse en réacteur ouvert parfaitement agité

L'expression de la vitesse globale de la réaction peut se développer sous la forme :

$$r = \frac{F_{A,e} - F_{A,s}}{V} = \frac{F_{B,s}}{2V} = \frac{Q_e C_{A,e} - Q_s C_{A,s}}{V} = \frac{Q_s C_{B,s}}{2V}$$

En mesurant par exemple la concentration du produit B ainsi que le débit volumique en sortie de réacteur, la valeur expérimentale de la vitesse de la réaction (« r ») peut ainsi être déterminée.

QUESTION 22.C

On étudie la pyrolyse de l'éthane en réacteur ouvert parfaitement agité fonctionnant en régime permanent à 660 °C et à pression atmosphérique dans un réacteur de 100 mL. La pyrolyse de l'éthane à faible avancement génère de l'éthylène et du dihydrogène. En sortie de réacteur, on mesure une concentration d'éthylène de $4,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ainsi qu'un débit en sortie de réacteur de $1,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Quelle est la vitesse de pyrolyse de l'éthane dans les conditions de la réaction ?

3.4 Mesure des différentes grandeurs expérimentales

Concernant les concentrations, que l'on soit en réacteur fermé ou ouvert, en phase liquide ou en phase gazeuse, il faut partir du principe qu'il existe toujours une technique expérimentale qui permet de déterminer une concentration. C'est avec l'expérience acquise en chimie et plus particulièrement en chimie analytique que l'on est en mesure de déterminer quelle technique sera la plus appropriée. Pour mesurer une concentration, on peut avoir recours par exemple à un dosage acide-base, un dosage redox, un dosage par spectrophotométrie, un dosage par conductimétrie, un dosage par chromatographie...

Concernant les débits, la technique de mesure d'un débit va dépendre de la nature du fluide (gaz ou liquide). Pour mesurer le débit d'un fluide liquide, la technique de l'empotage qui consiste à chronométrer le temps de remplissage d'un récipient de volume connu par ce fluide peut par exemple être utilisée. Le débit d'un fluide gazeux en laboratoire peut par exemple être mesuré en utilisant un débitmètre à lame de savon.

4 Loi de vitesse courante d'une réaction

4.1 Introduction

Une **loi de vitesse** est une expression mathématique qui relie la vitesse d'une réaction et les paramètres qui peuvent influencer sur cette vitesse. C'est donc une modélisation de la vitesse. Elle ne dépend pas de la nature du réacteur (ouvert ou fermé...). Les paramètres qui ont une influence sur la vitesse peuvent être par exemple : les concentrations (réactifs, produits, catalyseurs), la température, la pression pour une réaction en phase gazeuse, l'intensité lumineuse pour une réaction photochimique, le solvant pour une réaction en phase liquide... On se limitera par la suite au cas des réactions (en phase gaz ou liquide) activées thermiquement et homogènes en température.

La loi de vitesse d'une réaction peut être déterminée après avoir mesuré la vitesse d'une réaction. Elle peut être décrite comme le produit de deux fonctions l'une dépendant uniquement de la température et l'autre dépendant des concentrations :

$$r = k(T) \cdot f(C)$$

« k » est appelée constante de vitesse ; elle ne dépend que de la température. Son unité dépend de la fonction « f ».

« f » est une fonction qui ne dépend que des concentrations des réactifs (et éventuellement des produits) impliqués dans la réaction étudiée.

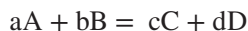
On va s'intéresser ici uniquement à l'écriture de la loi de vitesse dans un réacteur fermé parfaitement agité. On rappelle qu'en réacteur fermé le système évolue en fonction du temps car il fonctionne en régime transitoire. On va regarder comment s'exprime la fonction « f ». De sorte à n'avoir qu'une seule fonction qui varie, la réaction se déroule à température constante (milieu isotherme). La constante de vitesse « k » est donc une valeur « figée », elle n'évolue pas avec le temps.

4.2 Expression de la loi de vitesse courante

Dans certains cas, les lois de vitesse s'écrivent simplement comme une loi de proportionnalité telle que :

$$r = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad **$$

où les réactifs A, B, interviennent dans une réaction caractérisée par l'équation stœchiométrique suivante :



- a, b, c, d sont les nombres stœchiométriques de la réaction ;
- r est la vitesse de réaction ;
- k est la **constante de vitesse**, elle est caractéristique de chaque réaction et dépend de la température ; **son unité dépend de la valeur des exposants α , β . Il faut donc faire une analyse dimensionnelle pour la trouver.**
- C_A et C_B sont les concentrations des réactifs A, B à l'instant temps t ;
- α , β sont appelés **ordres partiels** de la réaction respectivement par rapport à chaque réactif (A, B) ;
- la somme $\alpha + \beta$ est appelée **ordre global** de la réaction.

Remarque 1. Rigoureusement, dans le cas d'une réaction réalisée dans un réacteur fermé parfaitement agité, on devrait écrire :

$$r(t, T) = k(T) C_A^\alpha(t) C_B^\beta(t)$$

car r dépend à la fois de t et de T. Et il ne faut par ailleurs pas oublier que le réacteur fermé fonctionne en régime transitoire, et que par conséquent les concentrations varient avec le temps. Mais souvent par commodité on utilise l'expression ** ; tout en gardant à l'esprit cette dépendance à t et T.

Remarque 2. Certaines réactions n'admettent pas de loi de vitesse, et il ne sera par conséquent pas possible d'exprimer l'évolution de leur vitesse sous la forme d'une simple loi de proportionnalité. Cela concerne par exemple les réactions pour lesquelles un produit de réaction va inhiber ou accélérer la vitesse de la réaction.

Les ordres partiels α , β ne sont pas prévisibles. Leur valeur est obtenue à partir du traitement des données expérimentales [22.3]. **Ils peuvent être entiers ou décimaux, positifs ou nuls.**

Lorsque la concentration d'un constituant de la réaction n'a pas d'influence sur la vitesse de réaction, son ordre est nul. Les autres valeurs indiquent l'importance de l'influence de la concentration sur la vitesse, ainsi plus un ordre partiel sera élevé, plus la concentration de l'espèce considérée augmentera la vitesse de réaction.

QUESTION 22.D

Comment évolue la vitesse d'une réaction si on double la concentration d'un réactif dont l'ordre partiel a l'une des valeurs suivantes : 1, 2, 0, 1/2 ?

4.3 Détermination des ordres courants - Méthode différentielle

a) Cas d'une réaction avec un unique réactif

Prenons l'exemple de la réaction :



La loi de vitesse *supposée* s'écrira selon la loi de proportionnalité suivante :

$$r = k C_A^\alpha$$

Afin de déterminer la valeur de l'ordre par rapport à A (α), la méthode « différentielle » va être appliquée après avoir mesuré la vitesse de la réaction :

$$\ln r = \ln k + \alpha \ln C_A$$

Il convient ensuite de tracer « $\ln r$ » en fonction de « $\ln C_A$ ». Si le tracé correspond à une droite alors l'ordre courant (α) existe et il est égal à la pente de la droite tracée. Cette valeur de α est une valeur expérimentale souvent décimale (on peut la noter α_{exp}) ; il n'y a aucune raison pour que cette valeur soit un entier, si ce n'est le hasard. L'ordonnée à l'origine ($\ln k$) permet de déterminer la valeur de la constante de vitesse expérimentale à la température de réaction.

Remarques. En général les points obtenus ne sont pas toujours très bien alignés ; cela dépend surtout de la qualité des expériences. La constante k obtenue par cette méthode est expérimentale. L'ordre courant α n'est pas lié à la valeur du nombre stœchiométrique de A.

b) Cas d'une réaction avec plusieurs réactifs

Dans le cas d'une réaction engageant plusieurs réactifs (par exemple A et B), la loi de vitesse s'écrit :

$$r = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

Il n'est pas possible de déterminer simultanément les ordres partiels (α et β) par la méthode différentielle. Expérimentalement, il convient alors de réaliser deux expériences distinctes afin de mesurer la vitesse de la réaction où dans un premier cas B sera en large excès par rapport à A, puis dans un second temps A sera en large excès par rapport à B.

Si B est introduit en large excès par rapport à A, on peut considérer que C_B restera quasi constante au cours de l'expérience tandis que C_A évoluera avec le temps. La loi de vitesse pourra alors se simplifier sous la forme :

$$r = k' C_A^\alpha$$

avec $k' = k C_B^\beta$ qui est une *constante apparente* (ou *pseudo-constante*).

Cette méthode s'appelle la méthode de la dégénérescence de l'ordre. Il convient ensuite d'appliquer la méthode différentielle comme dans le cas du réactif unique afin de déterminer la valeur de α :

$$\ln r = \ln k' + \alpha \ln C_A$$

Il convient ensuite de tracer « $\ln r$ » en fonction de « $\ln C_A$ ». Si le tracé correspond à une droite alors l'ordre courant (α) existe et il est égal à la pente de la droite tracée. À nouveau cette

valeur de α est une valeur expérimentale souvent décimale (on peut la noter α_{exp}). L'ordonnée à l'origine ($\ln k'$) permet de déterminer la valeur de la *pseudo-constante apparente* de vitesse expérimentale à la température de réaction.

Ensuite afin de déterminer β , la vitesse de la réaction est mesurée en plaçant à son tour le réactif A en large excès et en suivant la concentration de B, puis en appliquant à nouveau la méthode différentielle.

4.4 Détermination des ordres courants – Méthode intégrale

La méthode intégrale va permettre de modéliser la loi de vitesse avec des ordres partiels qui seront des nombres entiers ou demi-entiers et qui varient souvent entre zéro et trois, ce qui rend les lois de vitesse plus facilement exploitables qu'avec des ordres expérimentaux et donc décimaux. Deux possibilités vont se dessiner pour déterminer ces ordres :

- soit la méthode différentielle a déjà été appliquée, et elle a permis de déterminer un ordre expérimental (α_{exp}). Cet ordre expérimental est alors arrondi à l'entier (ou demi-entier) le plus proche et on applique ensuite la méthode intégrale pour vérifier que la correction apportée sur l'ordre mène à une loi de vitesse toujours en accord avec les résultats expérimentaux ;
- soit une valeur arbitraire de l'ordre est fixée. La méthode intégrale permet ensuite de vérifier si ce choix arbitraire est en accord avec l'expérience. Il convient donc dans ce cas de tester plusieurs valeurs de l'ordre.

Le principe de la méthode intégrale est le suivant :

- L'expression de la mesure de la vitesse est égalée avec la loi de vitesse supposée :

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = k C_A^\alpha \text{ si la réaction comporte un unique réactif.}$$

Ou

$$-\frac{1}{a} \frac{dC}{dt} = k' C_A^\alpha \text{ si la réaction comporte plusieurs réactifs avec dégénérescence de l'ordre.}$$

Cette équation différentielle du premier d'ordre permet de trouver la concentration du réactif A, restant dans le milieu réactionnel à chaque instant, en fonction du temps.

- Les variables « temps » et « concentration » sont séparées

$$-\frac{dC_A}{C_A^\alpha} = a k dt \quad ***$$

- Cette égalité est ensuite intégrée entre l'instant initial ($t = 0$) pour lequel la concentration de A est notée C_A^0 et l'instant t pour lequel la concentration du réactif restant est C_A

$$\int_{C_A^0}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A^\alpha} = a k \int_0^t dt$$

- L'expression *mathématique* de la concentration de A obtenue est enfin confrontée aux mesures *expérimentales* de la concentration de A
- S'il n'y pas d'accord avec l'expérience, une nouvelle valeur de l'ordre est testée.

a) Cas d'une réaction d'ordre 0 par rapport à un réactif

L'équation différentielle à résoudre est obtenue en remplaçant α par 0 dans *** :

$$\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{1} = -a k \int_0^t dt$$

L'intégration de cette égalité mène à la nouvelle égalité :

$$C_A = C_A^0 - akt$$

Ou plus rigoureusement :

$$C_A(t) = C_A^0 - akt$$

On vérifie ensuite la compatibilité de cette expression mathématique avec l'expérience, en traçant l'évolution de la concentration expérimentale de A en fonction du temps. Si le tracé obtenu est compatible avec un segment de droite, on peut alors conclure que la réaction est bien d'ordre zéro ($\alpha = 0$). L'opposé de la valeur de la pente divisée par le nombre stœchiométrique (a) permet de connaître la constante de vitesse k de la réaction (ou la pseudo-constante). La constante de vitesse d'une réaction d'ordre 0 s'exprime en $\text{mol} \cdot (\text{unité de volume})^{-1} \cdot (\text{unité de temps})^{-1}$; par exemple en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

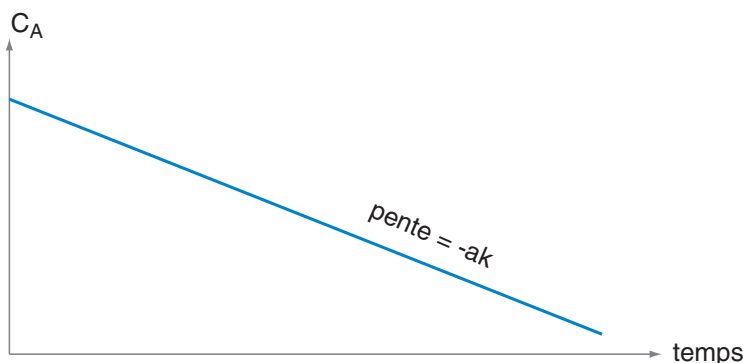


Figure 22.6 – Représentation de l'évolution de C_A pour une réaction d'ordre 0 par rapport au réactif A.

Le temps nécessaire à la consommation de la moitié de la concentration initiale du réactif A est appelé **temps de demi-vie de A** et noté $t_{1/2(A)}$. Lorsque A est le seul réactif, on peut dire que $t_{1/2(A)}$ est aussi le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$, puisque la réaction s'arrête lorsque tout le réactif A a été consommé. La valeur de $t_{1/2(A)}$ se calcule facilement, à partir de l'équation cinétique précédemment intégrée, en écrivant qu'à l'instant $t_{1/2(A)}$, il ne reste que la moitié de la concentration initiale :

$$\frac{C_A^0}{2} = C_A^0 - akt_{1/2(A)}$$

Soit :

$$t_{1/2(A)} = \frac{C_A^0}{2 ak}$$

b) Cas d'une réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif

L'équation différentielle à résoudre est obtenue en remplaçant α par 1 dans *** :

$$\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -a k \int_0^t dt$$

L'intégration de cette égalité mène à la nouvelle égalité¹ :

$$\ln \frac{C_A}{C_A^0} = -akt \quad \text{ou} \quad \ln C_A = \ln C_A^0 - akt$$

Ou plus rigoureusement :

$$\ln \frac{C_A(t)}{C_A^0} = -akt$$

À nouveau on vérifie ensuite la compatibilité de cette expression mathématique avec l'expérience, en traçant l'évolution de $\ln C_A$ en fonction du temps. Si le tracé obtenu est compatible avec un segment de droite, on peut alors conclure que la réaction est bien d'ordre un ($\alpha = 1$). L'opposé de la valeur de la pente divisée par le nombre stœchiométrique (a) permet de connaître la constante de vitesse k de la réaction (ou pseudo-constante). La constante de vitesse d'une réaction d'ordre 1 possède la dimension de l'inverse d'un temps : elle s'exprime, selon l'unité choisie pour le temps, en s^{-1} , $\min^{-1}$, h^{-1} , etc.

La valeur du **temps de demi-vie de A** ($t_{1/2(A)}$) se calcule à nouveau facilement, à partir de l'équation cinétique précédemment intégrée :

$$\ln \frac{C_A^0}{2 C_A^0} = -akt_{1/2(A)}$$

Soit :

$$t_{1/2(A)} = \frac{\ln 2}{ak}$$

Dans le cas d'une réaction d'ordre un, on remarque donc que $t_{1/2(A)}$ est indépendant de la concentration initiale de A (C_A^0) : il ne dépend que de la valeur de la constante de vitesse k et donc aussi de la température. La décroissance de la concentration de A avec le temps, à partir de la valeur initiale (C_A^0), est caractérisée par le fait que la concentration de A est toujours divisée par un même facteur au bout de temps égaux, quelle que soit sa valeur initiale.

1. Notons qu'on ne peut prendre que le logarithme d'un nombre. C'est pourquoi nous chercherons à exprimer le logarithme d'un rapport de deux concentrations, qui est un nombre pur. Dans le cas où cela n'est pas possible, nous prendrons le rapport de la grandeur physique à l'unité utilisée pour exprimer sa valeur : $\ln [c/\text{mol} \cdot L^{-1}]$. Nous proposons de noter C_A la valeur de la concentration molaire exprimée en $\text{mol} \cdot L^{-1}$ et nous écrirons plus simplement $\ln C_A$.

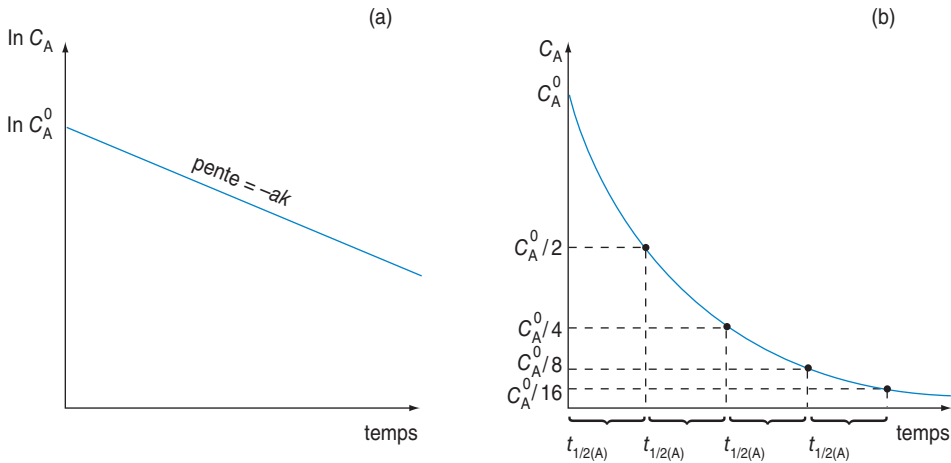


Figure 22.7 – Représentations de l'évolution de C_A pour une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A.

(a) $\ln C_A$ est une fonction linéaire du temps, et sa pente a pour valeur $-ak$ (où a est le nombre stœchiométrique de A). Son tracé peut donc constituer un moyen de déterminer la constante de vitesse.

(b) La consommation du réactif A diminue au cours du temps selon une loi exponentielle. L'intervalle de temps au cours duquel disparaît la moitié de la quantité présente à un instant t quelconque est toujours le même ; c'est le temps de demi-vie de A.

QUESTION 22.E

L'expérience montre que la vitesse de la réaction étudiée est d'ordre 1 par rapport au réactif A. Lorsque cette réaction est effectuée avec une concentration initiale en A égale à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on observe que la concentration de A n'est plus que $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ au bout de 150 min. Quel est le temps de demi-vie de A ? Quelle est la valeur de la constante de vitesse ? Combien de temps faudrait-il attendre pour consommer 99 % de la concentration initiale du réactif A ?

c) Cas d'une réaction d'ordre 2 par rapport à un réactif

L'équation différentielle à résoudre est obtenue en remplaçant α par 2 dans *** :

$$\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = -a k \int_0^t dt$$

L'intégration de cette égalité mène à la nouvelle égalité :

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_A^0} + akt$$

Ou plus rigoureusement :

$$\frac{1}{C_A(t)} = \frac{1}{C_A^0} + akt$$

À nouveau on vérifie ensuite la compatibilité de cette expression mathématique avec l'expérience, en traçant l'évolution de l'inverse de C_A en fonction du temps. Si le tracé obtenu est compatible avec un segment de droite, on peut alors conclure que la réaction est bien d'ordre deux ($\alpha = 2$). La valeur de la pente divisée par le nombre stœchiométrique (a) permet de connaître la constante de vitesse k de la réaction (ou la pseudo-constante). La constante de vitesse d'une réaction d'ordre 2 s'exprime en (unité de volume) $\cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{unité de temps})^{-1}$; par exemple en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

La valeur du **temps de demi-vie de A** ($t_{1/2(A)}$) se calcule à nouveau facilement, à partir de l'équation cinétique précédemment intégrée :

$$\frac{2}{C_A^0} = \frac{1}{C_A^0} + akt_{1/2(A)}$$

Soit :

$$t_{1/2(A)} = \frac{1}{akC_A^0}$$

À nouveau la décroissance de la concentration de A avec le temps, à partir de la valeur initiale C_A^0 , est caractérisée par le fait que la concentration de A est toujours divisée par un même facteur au bout de temps égaux, quelle que soit sa valeur initiale.

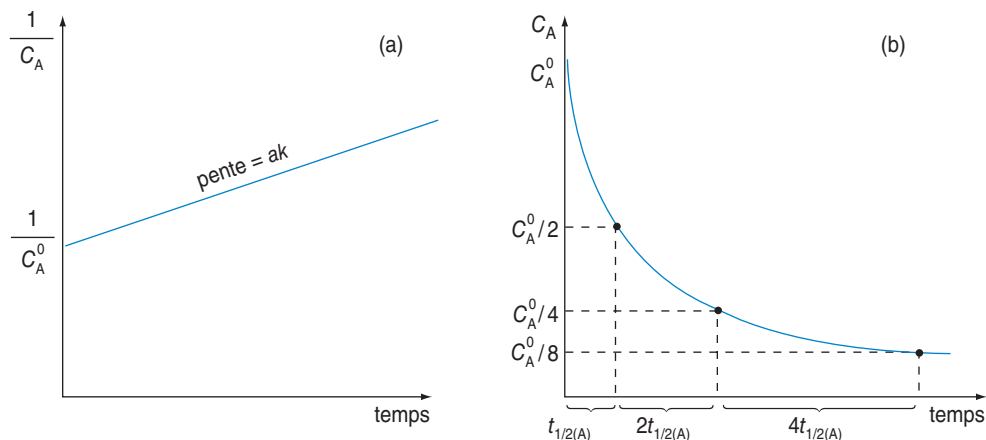


Figure 22.8 – Représentations de l'évolution de C_A pour une réaction d'ordre 2 par rapport au réactif A.

(a) La quantité $1/C_A$ augmente linéairement en fonction du temps et la pente de la droite représentative est égale à ak (où a est le nombre stœchiométrique de A).

(b) La vitesse de disparition de A décroît au cours du temps. Mais, contrairement au cas des réactions d'ordre 1, le temps de demi-réaction n'est pas constant ; il est double lorsque la concentration initiale a été divisée par 2, triple lorsqu'elle a été divisée par 3, etc.

4.5 Conclusion et sens physique des ordres

Une loi de vitesse est donc un modèle mathématique qui va relier la vitesse d'une réaction à la concentration des réactifs à un instant « t » et à une constante de vitesse qui dépend de la

température. Les ordres peuvent être des nombres décimaux et expérimentaux lorsqu'ils sont obtenus à partir de la méthode dite « différentielle ». Toutefois, à l'utilisation de valeurs décimales, on préfère souvent l'utilisation d'ordres entiers ou demi-entiers (0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3 et rarement au-delà) plus facilement intégrables. Ces ordres sont alors déterminés par la méthode dite « intégrale ». Plus la valeur de l'ordre partiel d'un réactif sera grande, plus la concentration de ce réactif aura d'influence sur la vitesse de la réaction. Ainsi si on multiplie la concentration initiale d'un réactif A par deux et en fonction de l'ordre :

ordre 0	pas d'influence de A sur la vitesse en doublant la concentration initiale de A
ordre 1	la vitesse est doublée en doublant la concentration initiale de A
ordre 2	la vitesse est quadruplée en doublant la concentration initiale de A
ordre 3	la vitesse est octuplée en doublant la concentration initiale de A

Par ailleurs la loi de vitesse ne dépend pas du réacteur utilisé, autrement dit les ordres suivis par une réaction restent les mêmes lorsqu'on étudie une réaction dans différents types de réacteurs (ouverts ou fermés).

4.6 Influence de la température sur la vitesse d'une réaction

a) Loi d'Arrhenius

Dans la très grande majorité des cas, une élévation de température augmente la vitesse des réactions. En moyenne, la vitesse est multipliée par un facteur 2 (coefficient de température) si la température de réaction augmente de 10 K. C'est pourquoi les mesures cinétiques doivent être faites à une température maintenue constante. L'influence de la température sur la vitesse s'exerce par l'intermédiaire de la constante de vitesse k qui figure dans la loi de vitesse.

L'expérience montre que la constante de vitesse k d'une réaction varie avec la température thermodynamique (K) suivant la relation établie par Arrhenius en 1889 :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où le facteur préexponentiel A et l'énergie d'activation E_a sont supposés constants et caractéristiques d'une réaction donnée. E_a est exprimé en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ tandis que l'unité de A est la même que l'unité de k (on rappelle que cette dernière dépend de l'ordre de la réaction). R est la constante des gaz parfaits. La signification des constantes (A et E_a) sera précisée ultérieurement [23].

b) Mesure de l'énergie d'activation

La loi d'Arrhenius peut s'écrire sous la forme logarithmique :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

En déterminant expérimentalement plusieurs valeurs de k à différentes températures, on peut déterminer la valeur des paramètres (A ; E_a) de la loi d'Arrhenius. Pour cela on trace $\ln k$

en fonction de $\frac{1}{T}$. En effet si la loi d'Arrhenius s'applique, la pente de la droite obtenue permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation E_a et l'ordonnée à l'origine permet de calculer la valeur du facteur préexponentiel A .

On peut aussi calculer les valeurs de E et de A à partir de deux valeurs de la constante de vitesse (k_1 et k_2) déterminées à deux températures différentes (T_1 et T_2). En effet, on peut écrire :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

soit :

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Dans cette relation, E_a est exprimée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; T_1 et T_2 en K ; R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Il est important de noter que k augmente toujours avec la température et que par conséquent E_a est toujours positive.

5 Cas particulier des désintégrations radioactives

Nous avons vu que certains isotopes naturels pouvaient être radioactifs [2.1], c'est-à-dire émettre spontanément un rayonnement qui résulte de la transformation d'un élément en un autre. La modification spontanée des nucléides est connue sous le nom de désintégration radioactive.

5.1 Étude cinétique

Chaque nucléide se désintègre comme s'il était seul, indépendamment des autres nucléides présents.

Au niveau macroscopique, on peut dire que la probabilité de désintégration est la même pour tous les nucléides ayant la même structure nucléaire, ce qui peut s'écrire sous la forme :

$$-\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = \lambda$$

où N est le nombre de nucléides présents à l'instant t , et λ est une constante caractéristique d'un nucléide donné. $-\frac{dN}{N}$ est la proportion de nucléides désintégrés à chaque instant pendant la durée dt .

L'intégration de cette relation, entre le début de la désintégration (soit N_0 le nombre d'atomes présents à l'instant t_0) et la fin de celle-ci (soit N le nombre d'atomes présents à l'instant t), conduit à l'équation cinétique intégrée :

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda (t - t_0) \quad \text{ou} \quad N = N_0 \exp(-\lambda (t - t_0))$$

La diminution du nombre d'atomes radioactifs, non désintégrés, suit une loi exponentielle en fonction du temps.

Le temps nécessaire à la disparition de la moitié des atomes présents, à un instant donné, est toujours le même quel que soit le nombre initial d'atomes (voir figure 22.4). Ce temps est la **période** T du nucléide, analogue au temps de demi-vie d'une espèce A [22.4] et, comme lui, lié à la constante λ par la relation :

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Sur le plan macroscopique, la loi de vitesse relative à la désintégration des atomes radioactifs se fait avec une vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A :

$$-\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \lambda \frac{n_A}{V}$$

La différence essentielle avec une réaction d'ordre 1 est que la constante λ (ainsi que la période T) ne dépend pas de la température. La désintégration s'effectue spontanément et n'a pas besoin d'énergie d'activation (ce qui correspond à $E_a = 0$ dans la loi d'Arrhenius).

λ s'exprime – comme un coefficient de vitesse d'une réaction d'ordre 1 – selon l'unité de temps choisie en s^{-1} , min^{-1} , h^{-1} , a^{-1} , etc. La période du nucléide radioactif peut varier, en fonction de sa nature, de 10^4 s à 10^{14} a (tableau 22.1).

La radioactivité étant une propriété intrinsèque du noyau, elle se manifeste de façon identique quel que soit l'état de liaison de l'atome, qu'il s'agisse de la nature du (des) rayonnement(s) émis ou de la période. Un nucléide radioactif présente la même radioactivité qu'il soit à l'état d'espèce chimique simple ou combiné avec d'autres éléments dans des espèces composées (exemple : l'uranium pur à l'état métallique, son fluorure UF_4 , son oxyde UO_2 , etc.). La radioactivité est également indépendante de l'état physique de la matière contenant les noyaux.

Tableau 22.1 Quelques exemples de périodes radioactives.

La vitesse de la désintégration radioactive peut varier énormément d'un nucléide à un autre (voir les valeurs extrêmes du tableau).

Cette vitesse peut aussi varier beaucoup entre les isotopes d'un même élément (voir les trois isotopes du polonium Po).

Nucléide	Émission	Période(*)	Nucléide	Émission	Période(*)
¹¹⁵ In	β	$5 \cdot 10^{14}$ a	³ H	β	12,3 a
²³⁸ U	α, γ	$4,5 \cdot 10^9$ a	⁶⁰ Co	β, γ	5,3 a
⁴⁰ K	β	$1,3 \cdot 10^9$ a	²¹⁰ Po	α, γ	138 d
²³⁵ U	α	$7,1 \cdot 10^8$ a	¹³¹ I	β, γ	8 d
²³⁹ Pu	α, γ	$2,4 \cdot 10^4$ a	⁴⁹ Ca	β, γ	2,5 h
¹⁴ C	β	$5,7 \cdot 10^3$ a	²¹⁸ Po	β	3 min
²²⁶ Ra	α, γ	$1,6 \cdot 10^3$ a	⁹² Kr	β	2,4 s
⁹⁰ Sr	β	29 a	²¹⁴ Po	α	$1,6 \cdot 10^{-4}$ s

* a = année ; d = jour ; h = heure ; min = minute ; s = seconde

Inversement, la radioactivité n'influe pas sur les propriétés chimiques des éléments ; les isotopes radioactifs et non radioactifs d'un élément ont le même comportement chimique.

La désintégration des noyaux radioactifs a commencé dès que ces noyaux ont été formés dans l'univers (dont l'âge est estimé à 13,7 milliards d'années), et rien ne peut l'empêcher ou l'arrêter, ni même la ralentir.

La radioactivité est un phénomène probabiliste. Les noyaux ne vieillissent pas et rien ne permet de prévoir quand un noyau donné se désintégrera. Seule la fréquence des désintégrations dans une population de noyaux peut être connue, et il est possible de définir statistiquement, et de calculer, une durée de vie moyenne, τ , des noyaux d'un nucléide radioactif :

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{T}{0,693}$$

Remarque. Il faut noter l'analogie qui existe entre la description microscopique de la désintégration de nucléides radioactifs qui correspond bien à la réalité, et une description macroscopique d'une réaction qui s'effectue avec une vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif.

Cela montre qu'une loi de vitesse macroscopique traduit les phénomènes qui se produisent au niveau microscopique.

On peut en déduire qu'une véritable réaction d'ordre 1 indique que toutes les espèces élémentaires (atomes, molécules, électrons, etc.) ont toutes la même probabilité de réagir.

Nous verrons que ce n'est pas toujours le cas [23] : une réaction qui s'effectue, apparemment, avec un ordre 1 par rapport au réactif, n'est pas nécessairement une réaction qui s'effectue en une seule étape au niveau microscopique.

Ce n'est que dans le cas des désintégrations radioactives qu'on peut prévoir un ordre 1. Dans tous les autres cas, il faudra déduire la loi de vitesse de l'expérience.

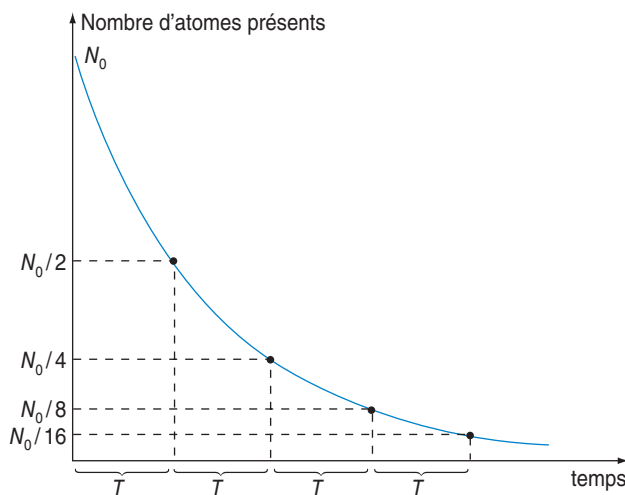


Figure 22.9 – Loi de décroissance de la quantité d'un nucléide radioactif.

La décroissance dans le temps de la quantité d'un nucléide radioactif (mesurée ici par le nombre d'atomes constituant l'échantillon) suit la loi exponentielle des réactions d'ordre 1. Cette quantité est réduite de moitié, quelle que soit sa valeur initiale, après l'écoulement d'un temps égal à la période T du nucléide. La valeur de T caractérise un nucléide radioactif ; elle est indépendante de tous les facteurs physiques ou chimiques, et en particulier de la température.

5.2 Intensité et mesure de la radioactivité

Chaque désintégration comporte l'émission d'une particule α ou β , et éventuellement d'un photon λ . L'intensité du rayonnement radioactif dépend donc de la fréquence des désintégrations, ou encore du nombre de désintégrations se produisant dans un intervalle de temps donné.

Il est possible, à l'aide d'un compteur Geiger, de compter les particules α et β émises, et le résultat de ce comptage donne une mesure de l'**activité** de la source radioactive. Cette activité se mesure soit en becquerel soit en curie :

1 becquerel (Bq) = 1 désintégration par seconde (s^{-1}).

1 curie (Ci) = $3,7 \cdot 10^{10} s^{-1} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$ ¹.

En pratique, on utilise souvent des sous-multiples du curie : millicurie (1 mCi = $1 \cdot 10^{-3}$ Ci), et microcurie (1 μCi = $1 \cdot 10^{-6}$ Ci).

L'activité d'un échantillon décroît dans le temps comme le nombre de noyaux du nucléide radioactif, donc selon la loi exponentielle précédemment énoncée [22.5.1] ; en particulier, elle se trouve réduite de moitié après chaque période T écoulée.

Une activité, exprimée en Bq ou en Ci, donne une mesure de l'intensité des rayonnements émis par un échantillon de matière (une source). Mais la même activité peut être obtenue avec une faible quantité d'un nucléide se désintégrant vite (à période courte), ou avec une grande quantité d'un nucléide se désintégrant lentement (à période longue). Elle ne caractérise donc pas le nucléide.

Au contraire, l'**activité spécifique** d'un nucléide, c'est-à-dire l'activité manifestée par un gramme de celui-ci (exprimée en $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ ou en $\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1}$) mesure son activité propre. C'est une caractéristique intrinsèque, indépendante de l'état physique ou chimique de ce nucléide. Elle est évidemment d'autant plus grande que sa période T est plus courte.

5.3 Applications cinétiques de la radioactivité naturelle

La radioactivité naturelle offre un moyen irremplaçable pour déterminer l'âge des roches ou d'objets archéologiques.

a) L'âge des roches et de la Terre

L'uranium-238 se transforme progressivement, au terme d'une série de désintégrations, en plomb-206 [2.1.3]. La vitesse de cette transformation est celle de la première désintégration ($^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th}$) qui, étant la plus lente, joue le rôle d'étape cinétiquement déterminante ; il y correspond une période de $4,5 \cdot 10^9$ ans.

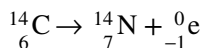
Si une roche contient de l'uranium-238, elle contient donc aussi du plomb-206 et dans une proportion d'autant plus grande par rapport à l'uranium restant que la formation de cette roche est plus ancienne. La détermination des quantités relatives d'uranium et de plomb qu'elle contient permet donc d'évaluer son âge (temps écoulé depuis, sinon la formation chimique, du moins sa solidification, qui a rendu captifs en son sein l'uranium et le plomb). Les valeurs les plus grandes ainsi trouvées sont d'environ 5 milliards d'années, et on considère que c'est l'âge de la terre.

1. La valeur du curie (unité n'appartenant pas au S.I.) a été choisie de façon qu'elle corresponde à l'activité de 1 g de radium (référence historique).

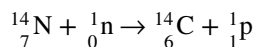
En l'absence d'uranium, d'autres méthodes fondées sur le même principe sont utilisables (thorium/plomb ; potassium/argon).

b) Datations au carbone-14

Le carbone-14, ou radiocarbone ($^{14}_6\text{C}$) est radioactif, émetteur β^- :



et sa période est de 5 730 ans. Il n'existerait plus depuis longtemps dans la nature s'il ne s'en reformait pas en permanence dans la haute atmosphère, sous l'action de neutrons cosmiques, par la réaction :



Il s'établit ainsi un équilibre stationnaire entre sa formation et sa disparition, et sa proportion par rapport aux deux autres isotopes, stables, du carbone $^{12}_6\text{C}$ et $^{13}_6\text{C}$ est constante ($1/10^{12}$), en particulier dans le dioxyde de carbone (CO_2) atmosphérique. Les organismes vivants, végétaux et animaux, contiennent donc aussi en permanence cette même proportion de carbone-14 par rapport à leur carbone total, puisqu'il existe un échange continu de l'élément carbone entre eux et l'atmosphère (cycle du carbone). Leur teneur en carbone-14 correspond à une activité radioactive spécifique de 15 désintégrations par minute et par gramme de carbone total.

Mais lorsque ces organismes cessent de vivre, ils ne participent plus à cet échange et la quantité de carbone-14 qu'ils contiennent commence à décroître (perte de 50 % en 5 730 ans, de 75 % en 11 460 ans, etc.). Une mesure d'activité effectuée sur eux (ou sur un échantillon) permet de connaître leur teneur en carbone-14 et de déterminer l'époque où ils sont morts. La méthode ne donne pas de résultat fiable au-delà de 30 000 ans.

Exemples. Une mesure effectuée sur le bois dont est fait un objet préhistorique permet de savoir quand a été abattu l'arbre qui a donné ce bois, donc vraisemblablement l'époque où l'objet a été fabriqué. La mesure réalisée sur le tissu qui enveloppait les manuscrits de la mer morte a indiqué quand avait été récolté le coton ou le lin qui le constituait, donc à peu de chose près quand a été fabriqué le tissu et, par voie de conséquence, quand a sans doute été enveloppé le manuscrit.

Mots clés

- Activité (d'une source radioactive)
- Constante de vitesse
- Datation
- Energie d'activation
- Loi de vitesse
- Loi de décroissance radioactive
- Mesure d'une vitesse de réaction
- Ordre (partiel, global)
- Période
- Réacteurs idéaux
- Temps de demi-réaction, temps de demi-vie

Savoirs et savoir-faire

- 1 Savoir établir l'expression de la mesure de la vitesse d'un constituant à partir d'un bilan.
- 2 Pour des réactions d'ordre 0, 1 ou 2 :
 - décrire, algébriquement et graphiquement, l'évolution de la vitesse d'une réaction et des concentrations au cours du temps ;
 - calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction à partir de données expérimentales ;
- 3 Calculer la diminution de la concentration radioactive au cours du temps.
- 4 Expliquer le principe des techniques de datation par la radioactivité.



Testez-vous

Réponses p. 558

- 22.1** Considérons la réaction de formation de l'ammoniac gazeux caractérisée par l'équation stœchiométrique : $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$. Si la réaction, effectuée dans un réacteur de 2 L, se faisait à une vitesse constamment égale à $1,2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, quelle quantité d'ammoniac gazeux serait formée en une minute ?
- ☐ a. 0,144 mol
☐ b. 0,288 mol
☐ c. 0,0048 mol
☐ d. 288 mol
- 22.2** La vitesse de la réaction dont l'équation de réaction s'écrit à tout instant $aA + bB = cC + dD$ peut être exprimée selon (en réacteur fermé) :
- ☐ a. $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$
☐ b. $v = \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$
☐ c. $v = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}$
☐ d. $v = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}$
- 22.3** La dissociation du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 en SO_2 et Cl_2 est une réaction d'ordre 1 par rapport à SO_2Cl_2 . À 600 K, la valeur de sa constante de vitesse est $2,2 \cdot 10^{-5}$ lorsque le temps est exprimé en seconde. Quelle est le pourcentage de SO_2Cl_2 dissocié après 30 minutes de réaction ?
- ☐ a. 3,9 %
☐ b. 7,8 %
☐ c. 9,3 %
☐ d. 96,1 %
- 22.4** La décomposition de l'eau oxygénée : $H_2O_2 = H_2O + \frac{1}{2} O_2$ suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'eau oxygénée. Quelle est l'unité du coefficient de vitesse k ?
- ☐ a. s^{-1}
☐ b. h^{-1}
☐ c. $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
☐ d. $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$
- 22.5** La transformation représentée par l'équation de réaction suivante : $HbO_{2(aq)} = Hb_{(aq)} + O_{2(g)}$ suit une loi de vitesse

d'ordre 1 par rapport à l'oxyhémoglobine (HbO_2). La valeur du coefficient de vitesse k est $4 \cdot 10^{-5}$ lorsque le temps est exprimé en seconde et la valeur de la concentration initiale en oxyhémoglobine est $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle est la valeur de la vitesse initiale ?

- ☐ a. $4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- ☐ b. $4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
- ☐ c. $1,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
- ☐ d. $6,67 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

22.6 La réaction représentée par l'équation suivante : $\text{NOBr (g)} = \text{NO (g)} + \frac{1}{2} \text{Br}_2 \text{ (g)}$ suit une loi de vitesse d'ordre 2 par rapport à NOBr. Quelle est l'expression mathématique du temps de demi-vie de NOBr ?

- ☐ a. $t_{1/2}(\text{NOBr}) = \frac{\ln 2}{k}$
- ☐ b. $t_{1/2}(\text{NOBr}) = \frac{\ln 1}{k}$
- ☐ c. $t_{1/2}(\text{NOBr}) = \frac{1}{k[\text{NOBr}]_0}$
- ☐ d. $t_{1/2}(\text{NOBr}) = \frac{2}{k[\text{NOBr}]_0}$

22.7 La réaction suivante $aA + bB = cC + dD$ suit la loi de vitesse : $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$. Si la concentration initiale en B est largement supérieure à celle de A, la loi de vitesse s'écrit :

- ☐ a. $r = k[B]^\beta$
- ☐ b. $r = k'[B]^\beta$
- ☐ c. $r = k[A]^\alpha$
- ☐ d. $r = k'[A]^\alpha$

22.8 La constante de vitesse k dépend de la température (T) à laquelle est réalisée la transformation chimique selon la loi d'Arrhénius :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \text{ où } A \text{ est le facteur}$$

préexponentiel, E_a l'énergie d'activation et

R la constante des gaz. Parmi les affirmations suivantes, lesquelles sont exactes :

- ☐ a. Le facteur préexponentiel dépend de la température.
- ☐ b. Le facteur préexponentiel est caractéristique de la transformation étudiée.
- ☐ c. L'énergie d'activation ne dépend pas de la température.
- ☐ d. L'énergie d'activation est le supplément d'énergie que le système doit acquérir en plus de son énergie initiale.

22.9 L'iode 131 a une période de 8,05 jours. Quelle est la valeur de son activité spécifique en $\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1}$?

- ☐ a. $2,12 \cdot 10^{-19}$
- ☐ b. $7,85 \cdot 10^{-9}$
- ☐ c. $1,28 \cdot 10^5$
- ☐ d. $4,72 \cdot 10^{15}$

22.10 Du fait de la quantité de carbone 14 qu'il contient, le carbone naturel a une activité spécifique de $6,5 \cdot 10^{-12} \text{ Ci} \cdot \text{g}^{-1}$. Pour dater une pièce de bois trouvée dans un site archéologique, un petit échantillon a été brûlé et un comptage sur le CO_2 obtenu a été effectué. Une activité de 5 950 désintégrations en 10 heures par gramme de carbone a été obtenue. Sachant que la période du carbone 14 est égale à 5 730 ans, quel âge peut être attribué à ce bois ?

- ☐ a. $7,48 \cdot 10^{10} \text{ s}$
- ☐ b. $1,09 \cdot 10^{11} \text{ s}$
- ☐ c. 2 371 a
- ☐ d. 3 449 a



Entraînez-vous

Réponses p. 626

22.a Il se produit parfois des explosions de poussière, amorcées par une étincelle fortuite, par exemple dans les mines de charbon ou dans les silos à grains. Il s'agit d'une combustion quasi instantanée des grains de poussière. Comment peut-on expliquer la rapidité de cette combustion ?

22.b L'ammoniac peut s'oxyder ; l'équation stœchiométrique de la réaction peut s'écrire : $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$. Si, à un moment donné, l'ammoniac disparaît à la vitesse de $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,

- à quelle vitesse le dioxygène disparaît-il ?
- à quelle vitesse l'eau se forme-t-elle ?
- quelle est, à ce moment, la vitesse de réaction ?

22.c Le tableau ci-dessous donne la vitesse initiale mesurée, à 273°C , pour la réaction dont l'équation stœchiométrique s'écrit : $2\text{NO} + \text{Br}_2 = 2\text{NOBr}$, dans cinq expériences où on a fait varier la concentration initiale des réactifs. Quels sont les ordres partiels (initiaux) par rapport à NO et à Br_2 ? Quelle est la valeur du coefficient de vitesse ?

N° de l'expérience.....	1	2	3	4	5
Concentration initiale de NO/mol · L ⁻¹	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30
Concentration initiale de Br ₂ /mol · L ⁻¹	0,10	0,20	0,30	0,10	0,10
Vitesse initiale/mol · L ⁻¹ · s ⁻¹	12	24	36	48	108

22.d Au cours d'une réaction de transformation de A en 2B, le dosage de A à des intervalles de temps de 10 minutes a donné les résultats suivants :

temps/min	0	10	20	30	40	50
concentration de A /mol · L ⁻¹	1,000	0,714	0,555	0,454	0,385	0,333

Tracez les deux courbes $[\text{A}] = f(t)$ et $[\text{B}] = f(t)$. Évaluez graphiquement la vitesse de disparition de A et la vitesse d'apparition de B à $t = 25 \text{ min}$. Déterminez si la réaction est d'ordre 1 ou 2. Calculez le coefficient de vitesse.

22.e La transformation radioactive d'un élément en un autre est une réaction d'ordre 1 et le temps de demi-réaction s'appelle alors période de l'élément radioactif. Par exemple, l'uranium $^{238}_{92}\text{U}$ se transforme (en plusieurs étapes) en plomb $^{206}_{82}\text{Pb}$, avec une période de $4,5 \cdot 10^9$ années.

Dans une roche contenant de l'uranium et du plomb provenant de la transformation d'une partie de l'uranium qu'elle contenait au moment de sa formation, on a trouvé que le plomb représente 37,5 % de l'ensemble de ces deux éléments. Quel est l'âge de cette roche ?

22.f La réaction de saponification d'un ester comme $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ par la soude ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{CH}_3\text{OH}$) a une loi de vitesse de la forme $v = k [\text{ester}] [\text{soude}]$. On réalise la réaction avec des concentrations initiales égales à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à une température telle que 1 % de l'ester est saponifié en 30 secondes. En combien de temps 50 % de l'ester seront-ils saponifiés ?

- 22.g** La désintégration du thorium-232, dont la période est $1,4 \cdot 10^{10}$ ans, donne comme terme final stable le plomb-208. Quel est l'âge d'une roche dans laquelle on a trouvé 0,05 g de plomb-208 pour 1 g de thorium-232 ? (On admet que le plomb trouvé dans la roche provient entièrement du thorium.)

Réponses aux QCM

Énoncés p. 555

22.1 b- $n_{\text{NH}_3} = 2 \cdot r \cdot V \cdot t = 0,288 \text{ mol}$

Se référer à la section 22.1 Notion de vitesse de réaction.

- 22.2 a et d-** Se référer à la section 22.1 Notion de vitesse de réaction.

22.3 a- $\ln \frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0} = -k \cdot t$ $\frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0} = 0,961$

La fraction dissociée est $1 - 0,039$ c'est-à-dire 3,9 %. Se référer à la section 22.4 Loi de vitesse.

- 22.4 a et b-** Se référer à la section 22.4 Loi de vitesse.

- 22.5 a et c-** $r_0 = k [\text{HbO}_2]_0$ Se référer à la section 22.4 Loi de vitesse.

- 22.6 c-** Se référer à la section 22.4 Loi de vitesse.

- 22.7 d-** Il s'agit de la dégénérescence de l'ordre $[\text{B}]_0 \gg [\text{A}]_0$ d'où $[\text{B}] \sim \text{constante}$ et $k' = k[\text{B}]^\beta$. Se référer à la section 22.4 Détermination expérimentale de l'ordre de réaction.

- 22.8 b, c et d-** Se référer à la section 22.4 Influence de la température sur la vitesse de réaction.

22.9 c- $-\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = \lambda$; $-\frac{dN}{dt} = \lambda N = \frac{\ln 2}{T(^{131}\text{I})} N(^{131}\text{I})$

$$-\frac{dN}{dt} = 4,73 \cdot 10^{15} \text{ désintégrations par seconde} = 1,28 \cdot 10^5 \text{ Ci} \cdot \text{g}^{-1}$$

Se référer à la section 22.5 Désintégrations radioactives.

- 22.10 b et d-** L'activité spécifique du carbone naturel est égale à $6,5 \cdot 10^{-12} \text{ Ci} \cdot \text{g}^{-1}$ soit $6,5 \cdot 10^{-12} \times 3,7 \cdot 10^{10} = 0,25 \text{ Bq}$ c'est-à-dire 0,25 désintégrations par seconde et par gramme, soit $0,25 \times 3600 = 900$ désintégrations par heure et par gramme.

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1} \quad t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{595}{900} = 3449 \text{ a} = 1,09 \cdot 10^{11} \text{ s}$$

Se référer à la section 22.5 Désintégrations radioactives.

Mécanismes réactionnels

Introduction

Les lois de vitesse présentées dans le chapitre précédent sont des relations empiriques entre des grandeurs (vitesse, concentration, température) mesurées au niveau macroscopique. Elles n'impliquent aucun principe théorique.

Qu'est-ce qui détermine l'ordre des réactions ? Pourquoi la température influe-t-elle sur la vitesse des réactions ?

Les faits constatés sont les signes d'une réalité non observable directement, car elle se situe au niveau microscopique. L'étude cinétique des réactions est la principale source d'information à ce niveau. Pour apporter des réponses à ces questions, il faut entrer dans le détail du déroulement des réactions, c'est-à-dire comprendre les mécanismes réactionnels.

L'idée centrale de cette analyse est que des chocs entre les molécules des réactifs sont nécessaires, mais qu'ils peuvent être efficaces ou non. Cette notion et celle de profil énergétique d'une réaction permettent de comprendre beaucoup de choses en chimie. Nous verrons aussi que pour faire démarrer une réaction, il faut apporter un supplément d'énergie qui peut être une énergie thermique, mais aussi une énergie photochimique (apportée par la lumière).

Enfin, nous verrons comment l'action d'un catalyseur peut augmenter la vitesse des réactions en remplaçant une étape lente par une succession d'étapes plus rapides. La catalyse présente une grande importance industrielle. Les procédés de fabrication y font très largement appel pour rendre les réactions aussi rapides que possible sans élever la température et augmenter leur sélectivité. Elle peut donc augmenter fortement la rentabilité de ces procédés, grâce à des économies de temps et d'énergie.

Par ailleurs, les processus biochimiques fondamentaux de la vie sont pratiquement constitués de réactions catalysées. La catalyse a donc aussi une très grande importance en biologie. Dans ce domaine, la photochimie joue également un rôle capital, dans le processus de la photosynthèse.

Préalables

- Théorie cinétique des gaz [8.3.3].
- Vitesse de réaction ; loi de vitesse ; ordre de réaction [22].
- Loi d'Arrhenius [22].
- Énergie potentielle et énergie cinétique : leur transformation réciproque.
- Rupture homolytique et hétérolytique des liaisons.
- Énergie potentielle de deux atomes liés.
- Transitions électroniques.

1 Réactions simples et réactions complexes

Une réaction chimique est la transformation de réactifs en produits chimiques différents : elle nécessite la rupture d'un certain nombre de liaisons et le réarrangement des atomes disponibles grâce à la formation de nouvelles liaisons permettant la création des produits. Ce n'est qu'exceptionnellement que cette transformation complexe se fait en une seule étape comme dans le cas de la désintégration des nucléides radioactifs [22.5] ; il est alors facile d'imaginer ce qui se passe au niveau microscopique : le nucléide instable se désintègre spontanément en donnant des entités plus stables. Nous dirons que cette réaction est simple car elle se produit en une seule étape entre des entités élémentaires (molécules, ions, atomes, etc.).

Mais le plus souvent, les réactions chimiques se font en plusieurs étapes élémentaires : on dit alors que ces réactions sont **complexes**. Au niveau microscopique, plusieurs actes élémentaires se succèdent, permettant de passer des réactifs aux produits. L'ensemble des actes chimiques – supposés se produire entre les entités élémentaires – est appelé **mécanisme réactionnel**.

2 Réactions élémentaires

La réaction la plus simple, supposée se produire au niveau microscopique entre des entités élémentaires, est appelée **processus élémentaire** (ou acte élémentaire). Nous traduirons le résultat de cet acte élémentaire en utilisant une flèche (selon les recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) comme dans l'exemple suivant :



Cette représentation est équivalente au niveau microscopique à l'équation stœchiométrique d'une réaction observable au niveau macroscopique. Dans l'exemple donné on dira : un ion hydrogène réagit avec un ion hydroxyde pour donner une molécule d'eau.

2.1 Notion de molécularité

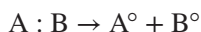
Le nombre d'entités élémentaires supposées agir comme réactifs est appelé **molécularité**. Celle-ci peut être égale à un, deux ou trois (très exceptionnellement) : dans ces cas on parlera respectivement de **réaction unimoléculaire**, **bimoléculaire** ou **trimoléculaire**. Ainsi la réaction précédente est-elle une réaction bimoléculaire où un ion H^+ et un ion HO^- se rencontrent et forment une molécule d'eau.

2.2 Coupures de liaisons homolytiques et hétérolytiques

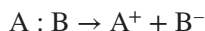
Les réactions les plus simples concernent essentiellement la rupture ou la formation d'une liaison, mais également la rupture et la formation simultanée d'une liaison.

- La rupture d'une liaison peut être **homolytique**, elle mène alors à la formation de radicaux libres. Un **radical libre** est une espèce chimique non chargée (atome ou molécule) possédant un ou plusieurs électrons non appariés, ce qui le rend très réactif. Le doublet de la liaison

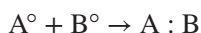
(prévu dans le modèle de Lewis) est rompu et on obtient des radicaux portant un électron célibataire selon le schéma :



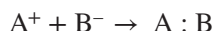
- La rupture d'une liaison peut aussi être **hétérolytique**, elle mène alors à la formation d'ions ; les doublets de la liaison restent constitués et on a la formation de deux ions selon le schéma :



- La formation d'une liaison peut avoir lieu entre deux radicaux libres qui mettent en commun leur électron célibataire :



- La formation d'une liaison peut avoir lieu quand deux ions de charge opposée partagent le même doublet comme dans le cas de la formation de l'eau à partir des ions hydrogène et hydroxyde.



2.3 Actes élémentaires et lois de vitesse

Les actes élémentaires qu'on peut imaginer découlent naturellement des propriétés des entités élémentaires concernées (configuration électronique ou stéréochimie).

a) Acte unimoléculaire

Lors d'un processus unimoléculaire, une entité élémentaire peut subir :

- soit une isomérisation : $A \rightarrow B$
- soit une décomposition : $A \rightarrow C + D$

La vitesse de ce processus s'exprime sous la forme :

$$r = k C_A$$

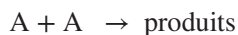
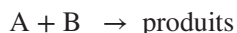
L'ordre global (1) est égal à la molécularité (1) et la constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius.

... **Exemples** de processus unimoléculaires :

CH ₃ CH ₂ CH ₃ → °CH ₃ + °CH ₂ CH ₃	décomposition du propane en deux radicaux libres
Cyclopropane → propène	isomérisation

b) Acte bimoléculaire

Ce processus est le plus couramment rencontré. Il résulte de la collision de deux entités élémentaires (radicaux libres, ions ou molécules) A et B identiques ou différentes :



La vitesse de ces processus s'écrit respectivement

$$r = k C_A C_B \quad \text{et} \quad r = k C_A^2$$

L'ordre global (2) est égal à la molécularité (2) et l'ordre partiel par rapport à chaque espèce est égal respectivement au nombre de particules de A et B engagées. La constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius.

Exemples de processus bimoléculaires



c) Acte trimoléculaire

Un processus trimoléculaire nécessite le choc simultané de trois particules, ce qui est peu probable en particulier à l'échelle moléculaire. Ce type de processus se rencontre essentiellement dans le cas de la recombinaison d'atomes libres :



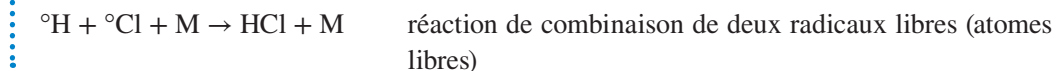
M est alors un partenaire de collision qui va absorber l'énergie dégagée par la formation de la liaison entre A et B de sorte à stabiliser l'espèce A : B. M est une espèce quelconque présente dans le milieu réactionnel.

La vitesse de ce processus s'exprime sous la forme :

$$r = k C_A C_B C_M$$

L'ordre global (3) est égal à la molécularité (3) et l'ordre partiel par rapport à chaque espèce est égal respectivement au nombre de particules A, B et M engagées. La constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius.

Exemples de processus trimoléculaires



d) Facteurs électroniques

La répartition au sein de la molécule de la densité électronique et l'existence éventuelle de charges (+ δ et - δ) sur certains atomes jouent un rôle fondamental. Cette répartition est elle-même sous la dépendance de facteurs tels que l'électronégativité, la polarisation et l'effet inductif, la polarisabilité ou la résonance.

e) Facteurs stériques

Une réaction concerne habituellement certains atomes ou certaines liaisons qui constituent les sites réactionnels des molécules réactives. Pour que la réaction puisse se produire, il faut que ces sites puissent s'approcher suffisamment l'un de l'autre. La géométrie moléculaire peut être favorable ou non à cette rencontre.

Ainsi la cétone $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ne manifeste-t-elle pas les propriétés habituelles des cétones car le groupe CO, qui est son site réactif, n'est pas accessible du fait de l'encombrement créé autour de lui par les deux groupes $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

La rupture et la formation de liaisons entraînent le plus souvent des modifications géométriques des molécules concernées. La nouvelle géométrie peut être favorable ou non à la réaction. Ainsi le composé $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ s'ionise-t-il très facilement en solution en $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ et Cl^- ; en effet les trois liaisons $\text{C}-\text{CH}_3$ appartiennent à une géométrie tétraédrique dans la molécule (angle de $109,5^\circ$) et à une géométrie plane dans l'ion (angle de 120° ; voir règles de Gillespie [6.2.1]) : le départ de Cl^- provoque alors un abaissement de l'encombrement stérique de la molécule initiale.

3 Théorie des collisions

La théorie des collisions permet de décrire qualitativement comment se produisent les réactions élémentaires bimoléculaires en phase gazeuse et de déterminer la constante de vitesse de ce processus. C'est la première théorie qui a permis d'expliciter la nature des conditions favorables à la réalisation des réactions chimiques en donnant un sens physique à la constante de vitesse et plus particulièrement aux deux termes A et E_a introduits par la loi d'Arrhenius (cette dernière permet de rendre compte de l'influence de la température sur la vitesse de réaction [22.4.6]).

La théorie des collisions admet qu'une réaction entre deux entités élémentaires ne peut se produire que si celles-ci entrent en contact. Cette théorie a été établie pour les réactions se produisant en phase gazeuse : en effet, dans l'état gazeux, les molécules sont toujours en mouvement et entrent en contact entre elles au moment de leurs collisions dont la fréquence peut être évaluée à l'aide de la théorie cinétique des gaz [8.3.3].

3.1 Établissement de la loi de vitesse d'une réaction élémentaire bimoléculaire

L'expression de la vitesse d'une réaction élémentaire se fait en supposant que celle-ci est proportionnelle à la fréquence des collisions qui elle-même est d'autant plus grande que la concentration des réactifs est grande (plus les molécules sont nombreuses dans un volume donné, plus elles ont l'occasion d'entrer en collision). C'est pourquoi nous n'envisagerons pas les réactions mettant en œuvre trois entités réactives (ou plus) car la probabilité d'une telle rencontre est très faible.

Pour une réaction élémentaire bimoléculaire supposée s'effectuer entre une entité élémentaire A et une entité B qui donnera une molécule de produit P :



la théorie des collisions permet d'écrire que la vitesse (notée Φ pour une réaction élémentaire afin de la distinguer de la vitesse r d'une réaction se produisant au niveau macroscopique) est proportionnelle à la concentration de chaque réactif exprimée en molécules par unité de volume :

$$\phi = k c_A c_B$$

Remarque. Pour une réaction élémentaire se produisant entre deux molécules du réactif A :



on écrira de la même façon :

$$\phi = k c_A^2$$

3.2 Fréquence des collisions

Pour une réaction thermique en phase gazeuse, l'activation ne peut se faire que par choc. On peut faire un décompte du nombre de collisions générées au cours de la réaction à partir de la théorie cinétique des gaz [8.3.3].

Considérons la réaction entre deux entités A et B que l'on assimilera à des sphères rigides, le calcul de la fréquence de collisions entre deux entités A et B s'obtient par :

$$Z_{AB} = c_A c_B \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} \quad Z_{AB} \text{ s'exprime en collisions} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{avec} \quad \sigma_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right) \quad \text{et} \quad \mu = \left(\frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \right)$$

c_A, c_B Concentration en A et B en entités $\cdot \text{m}^{-3}$

σ_{AB} Diamètre moyen en m

σ_A, σ_B Diamètre des entités A et B en m

μ Masse réduite en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

M_A, M_B Masse molaire de A et B en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

R Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Si la collision a lieu entre deux entités A identiques, le calcul précédent se simplifie sous la forme :

$$Z_{AA} = 2c_A^2 \sigma_A^2 \left(\frac{\pi RT}{M_A} \right)^{1/2} \quad Z_{AA} \text{ s'exprime en collisions} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

QUESTION 23.A

Calculez le nombre de collisions par litre et par seconde dans le cas du gaz ammoniac (NH_3), considéré comme parfait, dont la molécule possède un diamètre de 190 pm sous 1 bar et à 25 °C.

3.3 Collisions efficaces, collisions inefficaces

Bien entendu si toutes ces collisions donnaient effectivement lieu à une réaction, le monde tel qu'il est n'existerait pas. Toutes les collisions ne sont pas suivies de réactions ; elles ne sont pas toutes efficaces et seulement une fraction des collisions déclenche effectivement une réaction. Les autres collisions (c'est-à-dire presque toutes) s'assimilent à des chocs élastiques ;

les molécules rebondissent, comme deux boules de billard, et repartent dans des directions différentes sans avoir réagi.

Pour qu'un choc soit efficace et mène à une réaction, il faut ainsi que l'énergie développée lors de la collision soit suffisante et qu'elle dépasse un certain seuil E . Selon la statistique de Maxwell-Boltzmann, seule la fraction $\exp(-E/RT)$ des chocs est efficace. Dans le cas de deux espèces A et B différentes, la vitesse de leur réaction peut s'écrire :

$$\phi = c_A c_B \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

On peut donc en déduire le calcul de la constante de vitesse de cette réaction :

$$\begin{cases} \phi = \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) c_A c_B \\ \phi = k c_A c_B \end{cases}$$

$$\text{On en déduit que : } k = \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) = z_{AB,0} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

k et $z_{AB,0}$ s'expriment en $\text{m}^3 \cdot \text{entité}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

On utilise en général plutôt les unités molaires que les unités moléculaires (passage vers l'échelle macroscopique) ; pour cela on multiplie les calculs précédents par le nombre d'Avogadro (N_A).

$$k = N_A \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) = N_A z_{AB,0} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) = Z_{AB,0} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

k et $Z_{AB,0}$ s'expriment en $\text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

Quand on compare la précédente relation avec la loi d'Arrhenius, on peut remarquer que ces

relations sont identiques. Dans la loi d'Arrhenius $k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$, les paramètres A et E_a sont

empiriques car issus de mesures expérimentales. Ce qui suggère que le terme E_a figurant dans la loi d'Arrhenius, appelé **énergie d'activation**, est l'énergie cinétique minimale qui doit être présente au moment du choc (somme des énergies cinétiques des deux molécules) pour que celui-ci soit efficace. Ainsi si la théorie des collisions est correcte, le facteur préexponentiel expérimental A doit être égal à $Z_{AB,0}$ calculé à partir de la théorie des collisions. Dans la réalité, le facteur préexponentiel mesuré est souvent très différent de $Z_{AB,0}$ calculé par la théorie des collisions. Des améliorations de la théorie des collisions ont été suggérées en introduisant un facteur stérique dans les calculs.

QUESTION 23.B

Une combustion est une réaction avec le dioxygène. Les corps combustibles (le papier ou le bois par exemple) ne s'enflamment pas spontanément à la température ordinaire, bien qu'ils soient en contact avec le dioxygène de l'air. Que peut-on penser des collisions entre les molécules de ces corps et celles du dioxygène ?

3.4 Orientation des espèces réactives et facteur stérique

Les atomes entre lesquels, au cours de la réaction, il va se former une liaison doivent s'approcher suffisamment pour que leurs nuages électroniques se recouvrent. Cela nécessite qu'au moment du choc les deux molécules soient bien orientées l'une par rapport à l'autre.

La figure 23.1 illustre ce qu'est une bonne ou une mauvaise orientation pour une réaction élémentaire du type : $X_2 + Y_2 \rightarrow 2XY$.

QUESTION 23.C

À votre avis, quelle peut être la proportion de chocs bien orientés dans les réactions $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$ ou $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$?

Dans une réaction concernant une molécule complexe, qui comporte un site réactif particulier (par exemple, le groupe fonctionnel $C-OH$ dans l'alcool $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$), il faut que le réactif heurte la molécule au bon endroit

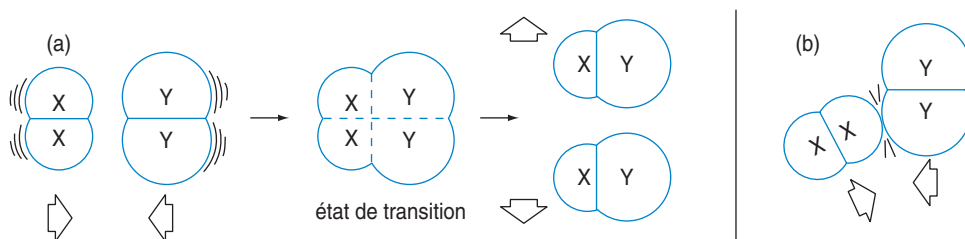


Figure 23.1 – Bonne et mauvaise orientation d'une collision bimoléculaire pour une réaction de la forme $X_2 + Y_2 \rightarrow 2XY$.

(a) Les deux atomes X entrent simultanément en contact avec les deux atomes Y et les deux nouvelles liaisons X—Y peuvent s'établir.

(b) Les conditions géométriques de la réaction ne sont pas satisfaites ; les interactions nécessaires ne peuvent pas s'établir.

L'état de transition n'est pas une structure stable. Les éléments s'y trouvent dans des états de liaison non conformes à leur valence normale. Sa représentation doit être considérée de la même manière qu'un arrêt sur image au cours de la projection d'un film, par exemple au moment où un sauteur franchit la barre.

Les collisions, dont l'orientation comme la fréquence obéissent aux lois du hasard, ne satisfont pas nécessairement cette condition de bonne orientation. L'importance de ce facteur est variable, et il ne peut rendre compte à lui seul des écarts entre les vitesses réelles et les vitesses prévues, mais il peut contribuer de façon importante à réduire la proportion de collisions efficaces. C'est

pourquoi il convient d'introduire dans la théorie des collisions un facteur stérique P , pour tenir compte de l'orientation des molécules au moment de la collision :

$$k = P \cdot Z_{AB, 0} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Cette amélioration de la théorie des collisions reste toutefois limitée car le facteur P n'a pas de corrélation réelle avec la structure et la nature des molécules et ne répond pas aux exigences thermodynamiques. Dans les faits, la théorie du complexe activé (non développée ici en raison de sa complexité) est davantage utilisée pour déterminer la constante de vitesse d'un processus élémentaire. Cette théorie d'ailleurs et contrairement à la théorie des collisions ne se limite pas uniquement au cas de processus bimoléculaires.

4 Les réactions complexes et leurs mécanismes réactionnels

4.1 Réactions complexes et élémentaires

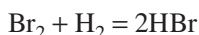
Comme défini précédemment, une réaction complexe à l'échelle macroscopique est une réaction qui peut se décrire comme une succession d'étapes élémentaires au travers d'un **mécanisme réactionnel**.

On peut comprendre qu'il n'y a pas *a priori* de relation entre les ordres partiels des réactifs et la valeur absolue de leur nombre stœchiométrique. Le nombre d'étapes nécessaires pour transformer les réactifs en produits au cours d'une réaction complexe est très variable d'une réaction à l'autre. D'autre part ces étapes peuvent s'organiser selon des schémas divers :

- les étapes élémentaires peuvent se succéder (étapes successives ou consécutives) ;
- les étapes élémentaires peuvent être simultanées ; elles peuvent s'effectuer dans le même sens (étapes compétitives ou jumelles) ou dans le sens opposé (étapes opposées).

Par ailleurs :

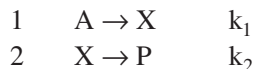
- Les réactions sont nécessairement complexes lorsque la loi de vitesse trouvée expérimentalement est complexe ; c'est le cas de la formation du bromure d'hydrogène :



- Les réactions sont nécessairement complexes lorsque le nombre d'espèces réactives est supérieur à 2 (3 par exemple). En effet si la réaction était simple, elle se produirait lors d'une étape trimoléculaire qui est très peu probable.
- Les réactions sont nécessairement complexes lorsque les ordres partiels par rapport aux réactifs, trouvés expérimentalement, ne sont pas égaux à la valeur des nombres stœchiométriques.
- Dans le cas particulier où l'expérience permet de trouver un ordre global égal à la molécularité de la réaction élémentaire qu'on peut imaginer, il peut ne s'agir que d'une coïncidence (surtout si l'ordre global est égal ou supérieur à trois). On ne peut pas en conclure avec certitude qu'il s'agit d'une réaction élémentaire : d'autres éléments de preuve doivent alors être recherchés.

4.2 Approximation de l'état quasi stationnaire

Envisageons le cas le plus simple d'une réaction dans laquelle une entité (molécule, ion, radical...) A se transforme en un entité P grâce à la succession de deux étapes unimoléculaires :



Pour chaque étape élémentaire, la vitesse s'écrit :

$$r_1 = k_1 C_A \quad \text{et} \quad r_2 = k_2 C_X$$

où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse caractéristiques de chaque étape élémentaire et C_A et C_X sont les concentrations de A et X respectivement.

Si on raisonne sur une vitesse mesurée en réacteur fermé parfaitement agité, les concentrations des entités A, X et P peuvent être reliées aux vitesses des deux réactions selon :

$$r_A^c = -\frac{dC_A}{dt} = r_1 ; \quad r_P^f = \frac{dC_P}{dt} = r_2 ; \quad r_X = \frac{dC_X}{dt} = r_X^f - r_X^c = r_1 - r_2$$

La résolution de ces équations différentielles permet de tracer les profils des courbes de variation de chaque concentration en fonction du temps (fig. 23.2.a). Dans cet exemple de profil les valeurs de k_1 et k_2 sont quelconques.

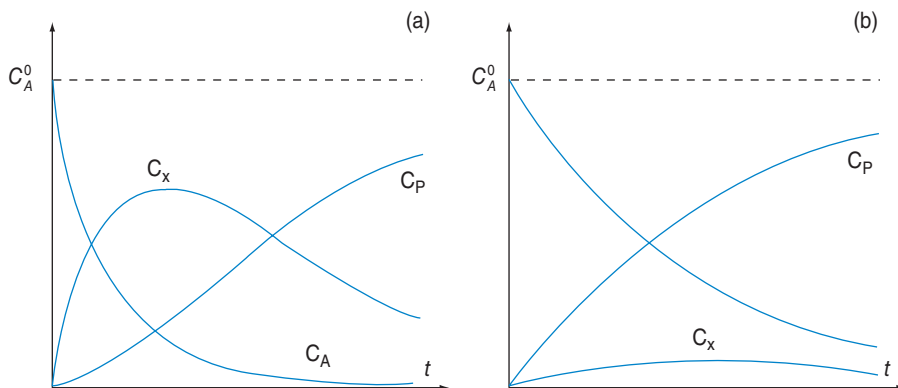


Figure 23.2 – Variation des concentrations de A, X et P au cours d'une réaction en deux étapes : (1) $A \rightarrow X$, (2) $X \rightarrow P$.

(a) Les valeurs de k_1 et k_2 sont quelconques. On observe que la concentration du constituant X augmente au début de la réaction, lorsque sa vitesse de formation est plus grande que sa vitesse de consommation. Elle diminue ensuite lorsque le rapport de ces deux vitesses s'inverse, en raison de l'épuisement progressif de A.

(b) $k_1 \ll k_2$: la concentration de X est très faible et peut être considérée comme approximativement constante. Tout se passe comme si A se transformait directement en P.

La conservation de la matière impose qu'à tout moment, dans les deux cas, $C_A + C_X + C_P = C_A^0$.

Le réactif A est consommé uniquement dans la première étape qui est unimoléculaire ; sa concentration diminue donc exponentiellement avec le temps, à partir de sa concentration initiale, comme toute réaction d'ordre 1 par rapport au réactif.

Par ailleurs, la concentration de P ne peut que croître à partir de zéro et tendre finalement vers la concentration initiale de A, lorsque A aura été totalement transformé en P.

La concentration de X commence par augmenter au début de la réaction, tant que $r_1 > r_2$. Mais comme la concentration de A diminue et que la concentration de X augmente en fonction du temps, r_1 décroît et r_2 croît. Il arrive donc un moment où $r_1 = r_2$ après lequel la situation s'inverse ($r_1 < r_2$). Après être passée par un maximum, la concentration de X diminue donc et tend vers zéro (fig. 23.2.a).

Intéressons-nous maintenant au cas particulier où la valeur de k_1 est très faible devant k_2 . À partir du tracé du profil des concentrations de A, X et P (fig. 23.2b), on observe que la concentration de X est négligeable devant les concentrations de A et de P. Le constituant X n'apparaît pas dans l'équation stœchiométrique caractérisant la transformation de A en P : tout se passe comme si le réactif A se transformait directement en P et comme si dès que X apparaît, il est consommé par la réaction 2 ; on peut ainsi écrire à tout moment :

$$A = P$$

Dans ces conditions, on peut faire l'approximation qu'à partir du moment où la concentration de X a atteint sa valeur maximale :

$$C_A^0 = C_A + C_X + C_P \approx C_A + C_P \quad \text{avec } C_X \ll C_A \text{ et } C_P$$

Ce qui permet d'arriver à la conclusion que les deux réactions se font à la même vitesse.

$$-\frac{dC_A}{dt} \approx \frac{dC_P}{dt} \quad \text{soit } r_1 \approx r_2 \text{ mais à condition que } k_2 \gg k_1$$

Et par ailleurs on arrive à la seconde conclusion :

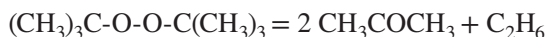
$$r_X = \frac{dC_X}{dt} \approx r_X^f - r_X^c \approx 0 \quad \text{soit } r_X^f \approx r_X^c$$

La généralisation de ce dernier résultat mène à l'**approximation de l'état quasi stationnaire** (AEQS) qui ne se limite pas au cas des réactions d'ordre un et au cas des réactions étudiées en réacteur fermé. L'AEQS s'applique à des espèces appelées intermédiaires réactionnels (notée ici X) qui sont très réactives (c'est le cas particulièrement des radicaux par exemple) et qui ne figurent pas dans la stœchiométrie des réactions. Cette approximation revient à considérer que la somme des vitesses de formation de X est égale à la somme des vitesses de disparition de X :

$$\sum r_X^f = \sum r_X^c$$

4.3 Mécanisme réactionnel : cas des réactions par stades

Dans une **réaction par stades** (ou en séquence ouverte), les intermédiaires réactionnels (« X ») formés au cours d'une étape sont consommés à l'étape suivante et ne sont pas régénérés lors d'une étape ultérieure. Le mécanisme se déroule donc selon une cascade de réactions successives. Pour illustrer ce type de mécanisme nous nous intéressons à la pyrolyse du peroxyde de di-tert-butyle. Une pyrolyse est une décomposition thermique qui a lieu en l'absence d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène. Des expériences réalisées à 130 °C à l'échelle macroscopique montrent que la réaction mène à la formation de propanone et d'éthane et que sa stœchiométrie est la suivante :

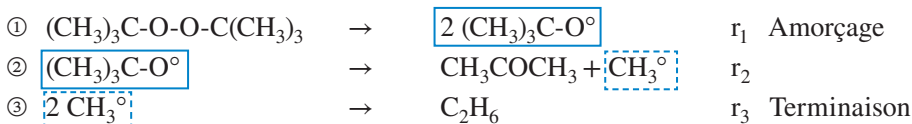


Des études cinétiques montrent également que la réaction suit une loi de vitesse courante d'ordre un par rapport au réactif :

$$r_{\text{exp}} = k_{\text{exp}} [(\text{CH}_3)_3\text{C-O-O-C}(\text{CH}_3)_3]^1$$

a) Mécanisme de pyrolyse du peroxyde de di-tert-butyle

Afin de rendre compte de ces observations le mécanisme radicalaire réactionnel suivant a été proposé. Il est composé de trois processus élémentaires :

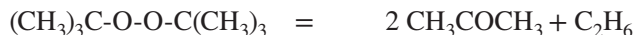
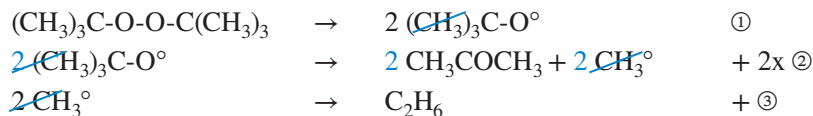


Les intermédiaires réactionnels (X) sont ici le radical $(\text{CH}_3)_3\text{C-O}^\bullet$ et le radical $\text{CH}_3^\bullet$, en effet les radicaux sont très réactifs et ne figurent pas dans la stœchiométrie de la pyrolyse. La première réaction qui génère les radicaux est une réaction dite d'amorçage. La dernière réaction qui mène à la disparition des radicaux est appelée terminaison ou recombinaison. Ce mécanisme est bien un mécanisme par stades car une fois un radical créé dans un processus, il disparaît dans le processus suivant.

b) Validité du mécanisme par confrontation avec l'expérience

On peut considérer que ce mécanisme décrit correctement la réaction de pyrolyse du peroxyde de di-tert-butyle car :

- On peut retrouver la stœchiométrie décrite par l'expérience en additionnant les différents processus composant le mécanisme ($\textcircled{1} + 2 \times \textcircled{2} + \textcircled{3}$) :



- L'ordre obtenu à partir du mécanisme est en accord avec celui obtenu par l'expérience. Pour le démontrer on commence par appliquer l'AEQS sur les radicaux :

Radical (X)	Σ vitesses de formation (X)	=	Σ vitesses de consommation (X)
$(\text{CH}_3)_3\text{C-O}^\bullet$	$2 r_1$	=	r_2
$\text{CH}_3^\bullet$	r_2	=	$2 r_3$

À partir de la stœchiométrie, on peut écrire le lien entre la vitesse globale de la réaction et la vitesse des différents constituants :

$$r = r_{(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3}^c = \frac{1}{2} r_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}^f = r_{\text{C}_2\text{H}_6}^f$$

On peut déterminer l'expression de la loi de vitesse de la réaction de pyrolyse :

$$r = r_c_{(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3} = r_1 = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3]^1$$

La loi de vitesse ainsi obtenue à partir du mécanisme est bien en accord avec celle obtenue expérimentalement. Il conviendrait ensuite de comparer k_1 dont les paramètres A et E_a sont tabulés avec k_{exp} pour finaliser la validation de ce mécanisme par stades.

4.4 Mécanisme réactionnel : cas des réactions en chaîne

Dans une **réaction en chaîne** (ou en séquence fermée), certains intermédiaires réactionnels (« X ») formés sont à un moment du mécanisme régénérés dans une (ou plusieurs) boucles dites de propagation. Les radicaux figurant dans cette boucle sont appelés radicaux porteurs de chaînes, tandis que tous les autres radicaux sont appelés radicaux non-porteurs de chaînes. Pour illustrer ce type de mécanisme nous nous intéressons à la pyrolyse de l'éthane. Des expériences réalisées aux alentours de 660 °C montrent que la réaction mène à la formation d'éthylène et de dihydrogène dans des proportions proches et non négligeables, ainsi qu'à la formation de n-butane et de méthane à l'état de traces permettant d'écrire les deux stœchiométries suivantes :

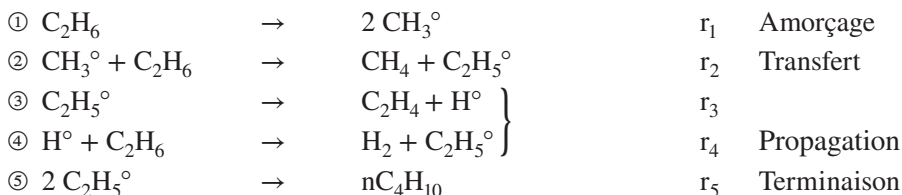


Par ailleurs des études cinétiques montrent également qu'à 660 °C, la réaction suit une loi de vitesse d'ordre un demi par rapport au réactif :

$$r_{\text{exp}} = k_{\text{exp}} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

a) Mécanisme de pyrolyse de l'éthane

Afin de rendre compte de ces observations le mécanisme radicalaire suivant a été proposé. Il est composé de cinq processus élémentaires :



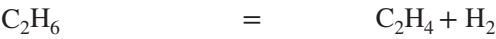
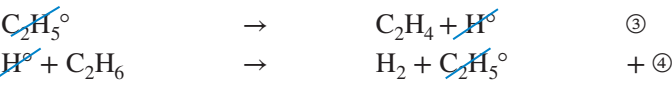
Les intermédiaires réactionnels (X) sont ici le radical CH_3° , le radical $\text{C}_2\text{H}_5^\circ$ et le radical H° . La réaction ① qui génère les radicaux est une réaction dite d'amorçage. La dernière réaction ⑤ qui mène à la disparition des radicaux est appelée terminaison ou recombinaison. Les radicaux $\text{C}_2\text{H}_5^\circ$ et H° sont régénérés dans une boucle de propagation (réactions ③ et ④) ; ce sont des radicaux porteurs de chaîne. Le radical CH_3° , formé au cours de la réaction d'amorçage ① et qui ne participe pas à la boucle de propagation est un radical non-porteur de chaîne. Ce radical non-porteur est transformé en radical porteur de chaîne ($\text{C}_2\text{H}_5^\circ$) par la réaction de transfert ②, ce qui va ensuite permettre le déroulement de la boucle de propagation (réactions ③ et ④). Ce

mécanisme est bien un mécanisme en chaîne car les radicaux $C_2H_5^\bullet$ et $H^\bullet$ sont régénérés par la boucle de propagation, qui peut ainsi se réaliser un très grand nombre de fois. La boucle de propagation s'arrête lorsqu'une réaction de terminaison ⑤ a lieu et qu'elle mène à la formation de la molécule de n-butane.

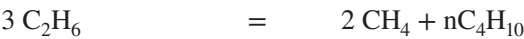
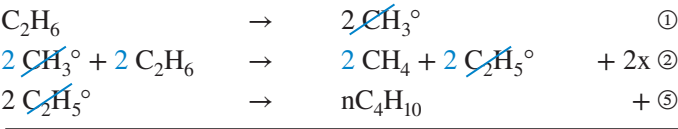
b) Validité du mécanisme par confrontation avec l'expérience

On peut considérer que ce mécanisme décrit correctement la réaction de pyrolyse de l'éthane car :

- On peut retrouver les stœchiométries décrites par l'expérience en additionnant les différents processus composant le mécanisme :
 - la stœchiométrie qui mène à la formation de l'éthylène et de dihydrogène est obtenue en sommant les deux processus qui composent la boucle de propagation (③ + ④) :



- la stœchiométrie qui mène à la formation du méthane et du n-butane est obtenue en sommant l'amorçage, le transfert et la terminaison (①+2x②+⑤) :



- L'ordre obtenu à partir du mécanisme est en accord avec celui obtenu par l'expérience. Pour le démontrer on commence par appliquer l'AEQS sur les radicaux :

Radical (X)	Σ vitesses de formation (X)	=	Σ vitesses de consommation (X)
$CH_3^\bullet$	$2 r_1$	=	r_2
$C_2H_5^\bullet$	$r_2 + r_4$	=	$r_3 + 2 r_5$
$H^\bullet$	r_3	=	r_4
AEQS globale	$2 r_1 + r_2 + r_4 + r_3$	=	$r_2 + r_3 + 2 r_5 + r_4$
	Soit r_1	=	r_5
	Soit vitesse d'amorçage	=	vitesse de terminaison

L'AEQS global revient à faire respectivement la somme de toutes les vitesses de formation des radicaux et la somme de toutes les vitesses de consommation des radicaux. Cette égalité montre qu'il se forme autant de radicaux par le processus d'amorçage qu'il en disparaît par le processus de terminaison. L'égalité obtenue permet de calculer la concentration du radical ($C_2H_5^\bullet$) qui intervient dans le processus de terminaison en fonction de la concentration d'éthane :

$r_1 = r_5$

$$k_1 [C_2H_6] = k_5 [C_2H_5^\circ]^2$$

$$[C_2H_5^\circ] = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}$$

La vitesse de consommation de l'éthane peut s'écrire à partir du mécanisme selon :

$$r_{C_2H_6}^c = r_1 + r_2 + r_4$$

$$r_{C_2H_6}^c = k_1 [C_2H_6] + k_2 [CH_3^\circ] [C_2H_6] + k_4 [H^\circ] [C_2H_6]$$

En utilisant le tableau issu de l'AEQS, cette égalité peut se simplifier sous la forme :

$$r_{C_2H_6}^c = k_1 [C_2H_6] + 2k_1 [C_2H_6] + k_3 [C_2H_5^\circ]$$

Enfin connaissant l'expression de $[C_2H_5^\circ]$ grâce à la détermination de l'AEQS globale, on obtient l'expression finale de la vitesse de consommation de l'éthane :

$$r_{C_2H_6}^c = 3k_1 [C_2H_6] + k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}$$

L'expression obtenue n'est pas rigoureusement égale à la vitesse obtenue expérimentalement qui rappelons-le est d'ordre $1/2$ par rapport à l'éthane :

$$r_{C_2H_6, \text{exp}}^c = k_{\text{exp}} [C_2H_6]^{1/2}$$

Dans les faits l'introduction de la notion de **longueur de chaîne** de propagation (λ) permet de

montrer que $k_1 [C_2H_6] \ll k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}$ et par conséquent que :

$$r_{C_2H_6}^c \approx k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}$$

Et donc que le mécanisme proposé est bien en accord avec l'expérience.

c) Notion de longueur de chaîne de propagation

La longueur de chaîne, notée (λ), correspond au nombre de répétitions de la boucle de propagation (③ + ④) à partir de la réaction d'amorçage.

Si la valeur de λ est grande ($\lambda > 10$), on parle de « chaîne longue », et du fait que la propagation se répète un grand nombre de fois devant les autres processus (①, ② et ⑤), les produits de la pyrolyse seront essentiellement les produits formés dans les processus ③ + ④ ; à savoir l'éthylène et le dihydrogène. Par ailleurs dans ce cas on peut considérer que la vitesse des processus impliqués dans la propagation (③ et ④) est largement supérieure à la vitesse des autres processus (①, ② et ⑤) :

$$r_3 ; r_4 \gg r_1 ; r_2 ; r_5$$

Si la valeur de λ est faible, on parle de mécanisme en chaîne courte, tous les produits de réaction sont alors formés dans des quantités de même ordre de grandeur.

Dans le cas de la pyrolyse de l'éthane à 660 °C, l'expérience montre que les quantités d'éthylène et de dihydrogène sont proches et très largement supérieures à celles du n-butane et du méthane, qui sont eux formés à l'état de traces. Ceci laisse supposer que la propagation se déroule dans des conditions de chaîne longue, confirmant ainsi que la vitesse de consommation de l'éthane obtenue à partir du mécanisme est en accord avec l'expérience.

5 Activation thermique

5.1 Sens physique de l'activation thermique

La notion d'**activation** des réactifs s'impose naturellement pour expliquer pourquoi toutes les molécules réactives ne se transforment pas simultanément et immédiatement en produits. Excepté le cas des désintégrations radioactives [22.5] où la probabilité de réaction est la même pour toutes les espèces radioactives, les faits montrent qu'à chaque instant une fraction seulement des molécules réactives sont aptes à réagir.

La théorie des collisions [23.3] et la théorie cinétique des gaz [8.3.3] permettent de considérer que l'activation se produit à l'occasion d'une collision entre deux molécules réactives qui permet d'en porter une fraction à un **état activé** possédant une énergie interne supérieure à l'énergie moyenne. Dans cet état activé, les atomes oscillent fortement autour de leurs positions d'équilibre et une liaison peut se rompre lorsqu'elle subit une élongation particulièrement forte.

On peut alors comprendre pourquoi la vitesse des réactions augmente avec la température. En effet, tout d'abord une élévation de température, en augmentant l'agitation moléculaire, augmente la fréquence des collisions (c'est-à-dire que le facteur préexponentiel A augmente). Mais cet effet reste assez limité puisque le rapport des fréquences à deux températures T_1 et T_2 est proportionnel à $\sqrt{T_2 / T_1}$. Entre 25 °C et 100 °C (soit 298 et 373 K), la fréquence des collisions n'est multipliée que par 1,12 alors que la vitesse des réactions est couramment multipliée par 100 et même beaucoup plus.

L'effet principal d'une élévation de température est d'augmenter la *proportion de chocs efficaces*, en augmentant l'énergie des molécules. Plus la température est élevée, plus il est fréquent qu'au moment du choc l'énergie requise soit présente. Cet effet masque pratiquement le précédent et la variation observée de la vitesse en fonction de la température suit la loi d'Arrhenius, comme si A ne dépendait pas de T .

La valeur de l'énergie d'activation détermine la sensibilité d'une réaction aux variations de température. La vitesse de réaction varie d'autant plus avec la température que l'énergie d'activation est plus grande ; si elle est nulle (cela peut arriver) la vitesse est indépendante de la température ($e^{-E/RT} = 1$ quelle que soit la valeur de T). L'approximation selon laquelle la vitesse double pour une élévation de température de 10 kelvins correspond à une réaction dont la valeur moyenne de l'énergie d'activation vaut 50 kJ · mol⁻¹.

5.2 Profil énergétique des réactions

L'énergie se conserve et, par conséquent, l'énergie cinétique possédée par les molécules au moment du choc ne peut pas disparaître, mais seulement se transformer. L'examen du profil énergétique d'une réaction renseigne sur les transformations d'énergie qui ont lieu pendant qu'elle s'effectue.

La figure 23.3 représente un profil énergétique possible pour une réaction élémentaire. En ordonnée est portée une énergie généralement désignée comme énergie potentielle du système en réaction. Il s'agit de la somme des diverses formes d'énergie associées à la structure moléculaire et à la nature des liaisons (interactions entre les particules chargées, électrons et noyaux), ainsi qu'aux mouvements de vibration et de rotation des atomes à l'intérieur des molécules. Elle ne comprend pas, par contre, l'énergie cinétique de translation des molécules. En abscisse, est portée une variable liée à la progression du déroulement de la réaction (voir légende de la figure 23.3). L'énergie d'activation correspond à la barrière énergétique à surmonter pour passer des réactifs aux produits ($E_{a,1}$ sur la figure 23.3)

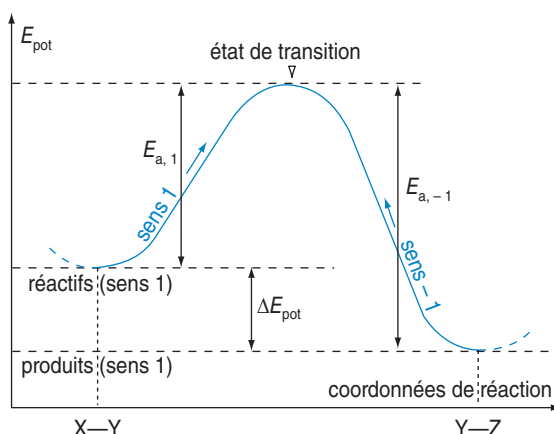


Figure 23.3 – Exemple de profil énergétique d'une réaction élémentaire exoénergétique.

La coordonnée de réaction portée en abscisse traduit l'idée de progression du déroulement de la réaction (de gauche à droite). Elle est associée aux variations des distances interatomiques. Par exemple au cours de la réaction $X-Y + Z \rightarrow X + Y-Z$, Y se rapproche de Z et s'éloigne de X : la coordonnée de réaction est la position de Y sur l'axe $X...Z$. Les distances $X-Y$ dans l'état initial et $Y-Z$ dans l'état final sont les distances d'équilibre (longueurs de liaison) entre les atomes X et Y ou Y et Z dans les molécules $X-Y$ ou $Y-Z$. Il y correspond un minimum d'énergie potentielle [5.1.2]. Les branches en pointillés correspondent à l'augmentation de l'énergie potentielle si les distances $X-Y$ ou $Y-Z$ deviennent plus courtes que les longueurs normales de liaison.

L'énergie échangée par le système avec l'extérieur au cours de la réaction représente la variation globale de l'énergie potentielle et traduit la différence de stabilité entre les réactifs (état initial) et les produits (état final). Dans le cas de la figure 23.3, le système a cédé de l'énergie au milieu extérieur, puisque l'état final est plus bas que l'état initial ; la réaction est alors dite

exoénergétique. Si (c'est un autre cas possible) l'état final est plus haut que l'état initial, le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur et la réaction est endoénergétique.

a) État de transition : une barrière à franchir

Il existe, sauf très rares exceptions, un maximum d'énergie sur le chemin réactionnel. Pour passer de l'état initial à l'état final, le système doit franchir une barrière d'énergie, même si, en définitive, il a globalement perdu de l'énergie une fois la réaction effectuée. De la même manière, l'énergie potentielle d'un sauteur qui franchit un obstacle passe par un maximum. Le supplément d'énergie que le système doit donc acquérir, en plus de son énergie initiale, est l'**énergie d'activation** de la réaction, déjà définie autrement à partir de la loi d'Arrhenius [22.4].

Cette énergie d'activation (ou énergie qui rend les molécules actives) ne peut provenir que de la transformation de tout ou partie de l'énergie cinétique possédée par les molécules au moment de la collision. C'est la raison pour laquelle le choc n'est efficace, et la réaction n'est possible, que si les molécules qui se heurtent possèdent ensemble une énergie cinétique au moins égale à l'énergie d'activation.

Au moment du passage par le maximum d'énergie, le système se trouve dans un état appelé **état de transition**, ou encore **complexe activé**. C'est à ce niveau que se joue véritablement la réaction qui, à ce stade, n'est pas encore réalisée. Les molécules des réactifs ne forment alors qu'un seul agrégat, dans lequel les liaisons sont partiellement rompues et partiellement formées (ou encore en train de se rompre et en train de se former). La figure 23.1 suggère ce que peut être ce complexe activé dans le cas, déjà évoqué, d'une réaction élémentaire du type $X_2 + Y_2 \rightarrow 2XY$.

Au cours de la désactivation, c'est-à-dire de la descente vers l'état final, le système perd de l'énergie potentielle, qui se retransforme en énergie cinétique pour les molécules des produits. Si cette dernière est supérieure à celle que possédaient initialement les réactifs, la température s'élève [8.3.3b]. La réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique [11.2]).

Si la réaction produit une molécule unique (réaction du type $A + B \rightarrow C$, par exemple), il n'y a pas de décomposition, ou d'éclatement du complexe activé, avec libération d'énergie cinétique. Cette molécule ne peut donc pas se désactiver toute seule et la stabilisation finale nécessite une collision avec une autre molécule (réactif, produit déjà formé) ou avec une paroi.

b) État de transition : un économiseur d'énergie

Si la réaction débutait par la rupture totale des liaisons qui doivent se rompre (par exemple, dans le cas de la réaction $X_2 + Y_2 \rightarrow 2XY$, la dissociation préalable de X_2 en $2X$ et de Y_2 en $2Y$), elle exigerait une énergie très importante. Les énergies de liaison sont en effet de l'ordre de 200 à 400 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et dans l'exemple présent 400 à 800 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ seraient donc nécessaires. Or les énergies d'activation sont en général beaucoup moins importantes, de l'ordre de 100 à 300 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les réactions en phase gazeuse. Cette réduction des besoins de la réaction provient d'une compensation entre l'énergie consommée par les liaisons en train de se rompre et l'énergie

libérée par les liaisons en train de se former, au sein du complexe activé. À bilan (ΔE_{pot}) égal, la formation du complexe activé offre un chemin plus économique en énergie (fig. 23.4).

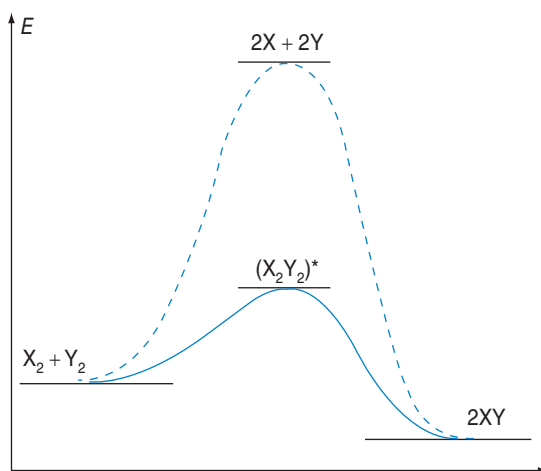


Figure 23.4 – Profil énergétique et mécanisme réactionnel.

Une réaction consiste en une série de ruptures et de formations de liaisons, mais ces actes sont rarement indépendants et successifs. Dans une réaction telle que $X_2 + Y_2 \rightarrow 2XY$, il n'existe à aucun moment des atomes X ou Y libres. La rupture des liaisons X—X et Y—Y, et la formation des liaisons X—Y ont lieu de façon plus ou moins simultanée (ou concertée) au sein du complexe activé $(X_2Y_2)^*$ (voir fig. 23.1).

Ce mécanisme correspond au trajet énergétiquement le plus favorable.

c) Un chemin praticable dans les deux sens

Rien ne différencie fondamentalement le trajet direct (sens 1 de la figure 23.3) et le trajet en sens opposé (sens – 1 de la figure 23.3), si ce n'est le signe de l'énergie de réaction ΔE_{pot} . Le chemin réactionnel peut toujours être parcouru dans les deux sens. Les deux transformations, directe et opposée, passent par les mêmes états intermédiaires, notamment le complexe activé. Elles ont chacune une énergie d'activation, $E_{a,1}$ dans le sens 1 et $E_{a,-1}$ dans le sens – 1. Ces deux énergies d'activation diffèrent de ΔE_{pot} .

Dès que l'une des deux réactions, par exemple $X_2 + Y_2 \xrightleftharpoons[1]{-1} 2XY$ dans le sens 1, a commencé et qu'il existe des molécules XY, il se produit aussi des collisions entre elles. Lorsqu'elles sont efficaces, elles conduisent au même complexe activé que les collisions entre X_2 et Y_2 , puis à X_2 et Y_2 qui sont les produits de la réaction s'effectuant dans le sens –1 à partir de $2XY$.

Plus ΔE_{pot} est grand, plus les énergies d'activation $E_{a,1}$ et $E_{a,-1}$ sont différentes. À la limite, l'une des réactions peut avoir une vitesse négligeable devant celle de l'autre : dans ce cas, l'autre réaction est pratiquement totale.

6 Activation photochimique

Nous avons vu que pour que deux espèces se transforment chimiquement, il fallait qu'elles passent par un état activé, c'est-à-dire qu'elles reçoivent une certaine énergie. Cette énergie peut être d'origine purement thermique, mais elle peut aussi être apportée par la lumière : dans ce cas on parle de *réactions photochimiques*.

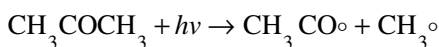
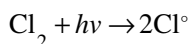
Il ne se produit apparemment pas de réaction dans un mélange de dihydrogène et de dichlore maintenu à l'abri de la lumière ; mais s'il est éclairé, même brièvement, la réaction $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ se déclenche instantanément, avec une allure explosive. Sans atteindre toujours des effets aussi spectaculaires, un grand nombre de réactions sont déclenchées ou accélérées par l'action de la lumière.

Les électrons des molécules, comme ceux des atomes, peuvent subir des transitions entre leur niveau fondamental et un de leurs niveaux excités, à la suite de l'absorption d'un photon. L'énergie d'un photon dépend de la fréquence de rayonnement (ou de sa longueur d'onde) [3.3.1]. Dans le domaine spectral du visible et de l'ultraviolet elle est de l'ordre de grandeur des énergies d'activation des réactions, et même des énergies de liaison (à 200 nm, soit une fréquence de $1,5 \cdot 10^{15}$ Hz, elle vaut $600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

L'absorption d'un photon par une molécule peut donc fournir l'énergie d'activation d'une réaction. À l'occasion d'une collision de cette molécule avec une autre, même non excitée, l'état de transition pourra être atteint. L'activation photochimique, comme l'activation thermique, permet le déclenchement des réactions.

Les molécules excitées photochimiquement peuvent aussi subir une coupure en deux fragments (dissociation photochimique ou photolyse). Cette rupture s'effectue selon le mode homolytique et les fragments formés sont des radicaux libres, porteurs d'un électron célibataire.

Exemples



Les réactions élémentaires permettant la rupture d'une liaison grâce à l'absorption d'un photon conduisent à la formation de radicaux libres qui sont très réactifs. Les radicaux libres sont nécessaires pour faire démarrer des *réactions en chaîne*.

Parmi les réactions photochimiques, deux méritent une mention particulière : celle qui assure le mécanisme de la vision au niveau de la rétine de l'œil, et celle par laquelle les végétaux fabriquent leurs propres constituants à partir de CO_2 et H_2O atmosphériques (synthèse chlorophyllienne ou photosynthèse). Cette dernière réaction nécessite l'énergie du rayonnement solaire, captée par la chlorophylle puis transmise à d'autres molécules.

7 Catalyse

La réactivité présente parfois des aspects surprenants. Le dihydrogène et le dioxygène peuvent, en principe, réagir pour former de l'eau, mais un mélange de ces deux gaz, à la température ordinaire, n'est apparemment le siège d'aucune réaction. Il suffit cependant d'y introduire un petit fragment de platine (préparé, il est vrai, d'une certaine façon) pour déclencher une réaction violente, très rapide. Il y a eu un effet de catalyse et le platine a joué le rôle d'un catalyseur.

On sait depuis le début du XIX^e siècle que la vitesse de certaines réactions peut être augmentée par la présence de substances étrangères n'intervenant pas dans l'équation stœchiométrique, qui se retrouvent inchangées une fois la réaction effectuée. Le terme même de catalyse a été introduit par Berzelius (chimiste suédois, 1779-1848) en 1836.

Un catalyseur peut être aussi bien un solide qu'un liquide ou un gaz, une espèce chimique simple ou composée ; il peut être moléculaire, ionique ou métallique. Mais n'importe quel catalyseur ne catalyse pas n'importe quelle réaction.

Exemples. Br_2 , Fe^{2+} (décomposition du peroxyde d'hydrogène), Fe_2O_3 (synthèse de l'ammoniac), H^+ et HO^- (nombreuses réactions organiques), Ni (hydrogénations), etc.

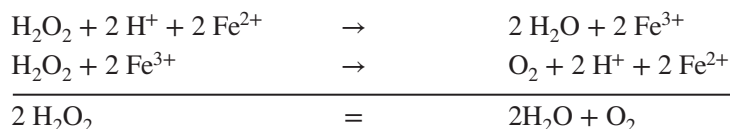
7.1 Propriétés d'un catalyseur

Par définition même, un catalyseur n'est pas consommé dans la réaction à laquelle il participe car il se retrouve intégralement lorsque celle-ci est terminée.

Même en cours de réaction, il peut être régénéré, la même molécule de catalyseur servant plusieurs fois. Il n'y a donc pas de rapport stœchiométrique entre lui et les réactifs. Il en résulte en particulier qu'un catalyseur peut parfois agir même s'il est en très faible concentration par rapport aux réactifs (dans certains cas, il est actif même à des concentrations de l'ordre de $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Un catalyseur ne modifie pas les caractéristiques thermodynamiques d'une réaction (possibilité de se réaliser spontanément, nature de l'état final), mais seulement ses caractéristiques cinétiques. En particulier, si la réaction n'est pas complète et conduit à un équilibre chimique [17], la présence d'un catalyseur ne modifie pas la composition du système obtenue à l'équilibre ; elle permet seulement d'atteindre plus rapidement cet état d'équilibre. *Exemple* : la catalyse par H^+ de l'estérification ne change rien au fait que les deux tiers seulement d'un alcool comme l'éthanol s'estérifient.

Pour bien distinguer le catalyseur des réactifs, on ne l'introduit pas dans l'équation stœchiométrique ; ici le cation Fe^{2+} (ou Fe^{3+}) catalyse la dismutation du peroxyde d'hydrogène selon les deux réactions :



7.2 Mécanisme de la catalyse

La vitesse d'une réaction dépend de la fréquence des collisions efficaces entre les réactifs [23.3]. Celle-ci est elle-même déterminée par le facteur stérique, sur lequel on ne peut agir, par l'énergie d'activation et par la proportion de molécules possédant une énergie cinétique suffisante. Il y a donc, *a priori*, deux façons d'accélérer une réaction :

- augmenter l'énergie cinétique des molécules en élevant la température ;
- abaisser l'énergie d'activation.

C'est de la seconde façon qu'intervient un catalyseur. À vrai dire, cependant, il ne diminue pas l'énergie d'activation d'une réaction : il modifie le mécanisme réactionnel en remplaçant l'étape qui a une énergie d'activation élevée par une succession de deux étapes ayant une énergie d'activation plus faible (fig. 23.5).

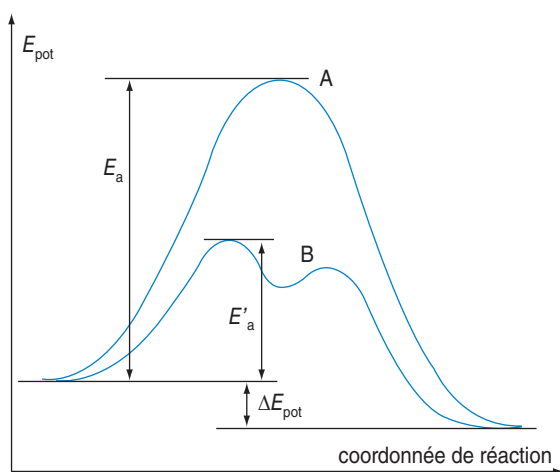


Figure 23.5 – Modification du profil énergétique d'une réaction par la catalyse.

A : réaction non catalysée. B : formation transitoire d'un composé intermédiaire (une réaction simple est remplacée par une réaction complexe qui se fait en deux étapes ayant chacune une énergie d'activation plus faible).

Dans tous les cas l'énergie de réaction ΔE_{pot} reste inchangée, de sorte que les caractéristiques thermodynamiques de la réaction ne sont pas modifiées. La catalyse abaisse l'énergie d'activation d'une réaction en modifiant son mécanisme réactionnel : ceci est vrai pour la réaction directe et pour la réaction opposée qui se font toutes les deux avec une énergie d'activation plus basse que dans le cas de la réaction non catalysée (exercice 23.i).

Pour analyser de façon plus précise le rôle d'un catalyseur, il faut faire une distinction entre trois types de catalyse : homogène, hétérogène et enzymatique.

7.3 Catalyse homogène

Le catalyseur est présent dans la même phase que les réactifs, avec lesquels il forme un mélange homogène. Ce peut être, par exemple, un gaz dans un mélange de gaz, ou un solide dissous dans un milieu liquide.

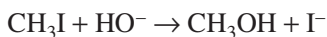
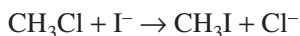
La présence du catalyseur conduit à la formation d'un (ou plusieurs) composé(s) intermédiaire(s) qui n'existe(nt) pas dans la réaction non catalysée, et il est régénéré dans la dernière étape.

Exemples

1. La décomposition du peroxyde d'hydrogène ($2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) est extrêmement lente à la température ordinaire. En présence d'ions Fe^{2+} et en milieu acide elle devient très rapide et s'effectue alors en plusieurs étapes, au cours desquelles le fer est successivement oxydé puis réduit.

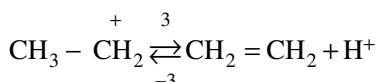
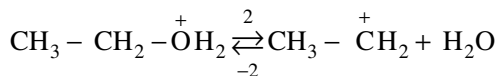
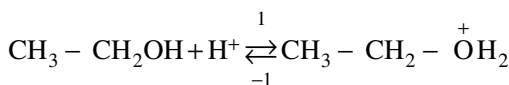
Les ions Fe^{2+} et H^+ sont restitués en fin de réaction.

2. La réaction $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ est catalysée par des ions I^- introduits dans le milieu, par exemple sous la forme d'iodure de sodium NaI . Au lieu d'être une réaction simple, la réaction comporte alors deux étapes élémentaires :



dont les constantes de vitesse sont plus grandes que celle de la réaction directe.

3. L'éthanol $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ ne se déshydrate en éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ qu'en présence d'un catalyseur acide. En phase liquide, celui-ci peut être l'acide sulfurique :



La rupture initiale de la liaison C—OH est facilitée par la fixation d'un H^+ sur l'un des deux doublets libres de l'oxygène. Cette protonation accroît en effet la polarisation de la liaison, en créant un déficit sur l'oxygène. L'ensemble du processus peut se faire dans le sens opposé ; le schéma opposé correspond à l'hydratation de l'éthylène en éthanol, catalysée par H_2SO_4 .

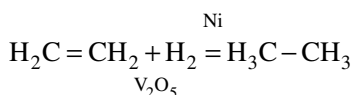
7.4 Catalyse hétérogène¹

Le catalyseur forme une phase distincte de celle des réactifs. Le cas le plus usuel est celui d'un catalyseur solide dans un système liquide ou gazeux.

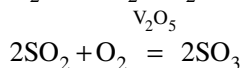
1. Cette forme de catalyse et ses applications ont été largement développées par les travaux de Paul Sabatier (chimiste français, 1854-1941, prix Nobel 1912).

Exemples

hydrogénation de l'éthylène



oxydation du dioxyde de soufre



L'expérience montre clairement que l'effet catalytique est très directement lié à l'importance de la surface de contact entre les réactifs et le catalyseur. Un morceau de nickel n'a pas d'effet perceptible sur l'hydrogénation de l'éthylène, mais la même masse d'une poudre fine de nickel a une activité catalytique. Les réactifs et le catalyseur ne peuvent en effet se rencontrer qu'à la surface du solide, et celle-ci augmente chaque fois qu'on le fragmente davantage.

La préparation d'un catalyseur solide très actif suppose donc la possibilité de l'obtenir sous une forme présentant une grande surface (poudre, fils métalliques, dépôt pulvérulent sur un support, etc.). La surface active est encore plus grande si les grains sont poreux, car la surface interne des pores compte également. On arrive ainsi à obtenir des surfaces spécifiques pouvant atteindre une centaine de mètres carrés par gramme de catalyseur.

Tout solide divisé ou poreux au contact d'un liquide ou d'un gaz adsorbe plus ou moins leurs molécules, c'est-à-dire les fixe en surface. Celle-ci peut même se recouvrir totalement d'une couche unimoléculaire de molécules adsorbées. Les forces responsables de cette **adsorption** résultent des interactions de van der Waals qui s'exercent entre les molécules et les atomes ou les ions de la surface du cristal. Les espèces adsorbées peuvent même réagir chimiquement avec les atomes superficiels (chimisorption).

Certaines liaisons des molécules adsorbées sont affaiblies. Ainsi, le dihydrogène adsorbé sur un métal est quasi dissocié en atomes ; la liaison π de l'éthylène est également partiellement rompue. La réaction a lieu entre molécules adsorbées au voisinage l'une de l'autre à la surface du catalyseur, au sein d'une sorte de complexe activé auquel il participe également. L'état particulier dans lequel se trouvent ces molécules a pour effet de diminuer l'énergie d'activation de la réaction, qui est donc rendue plus rapide. Lorsque la réaction a eu lieu, les molécules nouvellement formées (produits de la réaction) quittent la surface du catalyseur, et sont remplacées par d'autres molécules de réactifs (fig. 23.6).



Figure 23.6 – Étapes d'une réaction catalysée par un solide.

La réaction ($A + B \rightarrow A-B$) a lieu entre molécules de réactifs adsorbées sur les sites actifs de la surface du catalyseur. Les molécules de produits formées sont désorbées et remplacées par de nouvelles molécules de réactifs.

La distance entre les sites sur lesquels se fixent A et B doit répondre aux exigences géométriques de la réaction.

L'activité catalytique d'un solide pour une réaction donnée dépend évidemment de sa nature chimique, mais aussi de sa structure cristalline.

Celle-ci détermine en effet les distances entre les sites actifs de sa surface sur lesquels peuvent se fixer les réactifs, et celles-ci doivent correspondre à certaines autres distances dans les molécules des réactifs (par exemple, la distance entre les deux carbones de l'éthylène, pour la réaction citée plus haut).

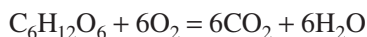
7.5 Catalyse enzymatique

La plupart des réactions qui se produisent dans le milieu vivant, et assurent les fonctions vitales et la croissance des organismes, sont catalysées par des **enzymes**. Ce sont des protéines, parfois associées à d'autres substances (coenzymes), de masse moléculaire relative très élevée (de quelques dizaines de mille à quelques millions de $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Leur action est caractérisée par :

- une remarquable efficacité : la vitesse de certaines réactions peut être multipliée par un facteur atteignant 10^{10} ;
- une très grande sélectivité : une enzyme ne catalyse qu'un seul type de réaction (oxydation, réduction, hydrolyse...) et souvent limite son action à un seul type de molécules (hydrolyse des protides par la chymotrypsine au cours de la digestion), voire même à un seul composé (l'uréase ne catalyse que l'hydrolyse de l'urée). Certaines enzymes distinguent les stéréoisomères, ne transformant par exemple que l'un des énantiomères d'un composé chiral [6.3.1] (ainsi seules les protéines présentant une certaine configuration de leurs centres de chiralité peuvent être digérées).

Les mécanismes de la catalyse enzymatique sont complexes. Nous pouvons toutefois en donner le principe général qui ressemble à celui de la catalyse hétérogène : l'enzyme fixe sur elle, côte à côte, les molécules qui doivent réagir, et les maintient rapprochées dans une orientation relative favorable à la réaction. La spécificité de son activité s'explique par une complémentarité très étroite entre la structure et la forme des sites qui reçoivent les molécules et celles de ces molécules elles-mêmes (comme entre une serrure et sa clé).

Les enzymes contrôlent ainsi tous les mécanismes et tous les équilibres vitaux, notamment en conférant une vitesse suffisante aux réactions qui doivent s'accomplir nécessairement à la température des organismes. Ainsi, c'est grâce à des enzymes que se réalise rapidement, à 37°C , l'oxydation du glucose au niveau des cellules, grâce au dioxygène apporté par le sang :



Cette réaction, source d'énergie pour notre organisme, ne peut se réaliser, dans les conditions ordinaires, que sous la forme d'une combustion, à température élevée.

Le point sur ... Une catalyse enzymatique

- Nous nous attarderons sur le **mécanisme de Michaélis et Menten** qui permet de rendre compte de l'action de l'enzyme invertase sur le saccharose.
- Considérons que les réactifs (qui constituent un substrat, noté S) d'une réaction biologique, catalysée par une enzyme (notée E) donnent des produits (notés P).
- On constate expérimentalement que, pour des solutions initiales diluées d'enzyme et de substrat, si on augmente la concentration en substrat, en laissant constante la

concentration en enzyme, la vitesse de réaction croît proportionnellement avec la concentration du substrat. Toutefois, si on continue à augmenter la concentration du substrat, la vitesse n'augmente plus et reste constante. L'enzyme n'est plus active et le substrat ne donne plus de produits.

Pour expliquer ces observations, on suppose que le substrat réagit d'abord sur l'enzyme E (fig. 23.11) pour donner un complexe enzyme-substrat, noté E-S (réaction 1), ce complexe pouvant redonner le substrat S et l'enzyme E (réaction - 1), mais pouvant aussi produire les produits P de la réaction et l'enzyme (réaction 2).

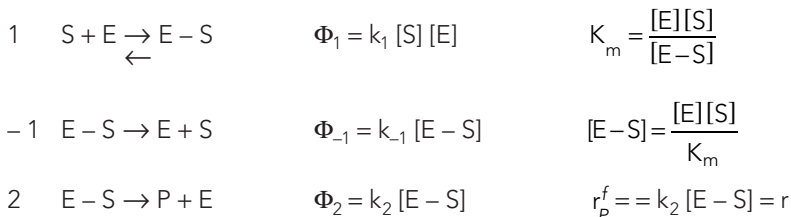


Figure 23.11 – Schéma du mécanisme de la catalyse enzymatique.

Les réactions sont supposées élémentaires : on peut donc écrire leurs lois de vitesse ; les réactions 1 et - 1 sont supposées donner un équilibre conduisant à la formation d'un complexe intermédiaire E-S, ayant une constante d'équilibre notée $1/K_m$; le produit P est produit à la vitesse de la réaction 2.

La vitesse de formation du produit P, est égale à la vitesse de la réaction élémentaire 2 :

$$r_p^f = \Phi_2 = k_2 [E - S]$$

Les substances E, S et E - S sont en équilibre (fig. 23.11) et leurs concentrations instantanées [E] et [E - S] sont liées entre elles :

$$\text{-- par la loi d'action des masses [17.4]} : \frac{1}{K_m} = \frac{[E-S]}{[E][S]}$$

-- par la loi de conservation de la masse :

$$[E]^\circ = [E] + [E - S] ; [S]^\circ = [S] + [E - S]$$

où [E][°] et [S][°] sont les concentrations initiales de E et de S

Si S est en excès par rapport à E, on peut considérer que :

$$[S] \sim [S]^\circ ; \text{ par contre } [E] = [E]^\circ - [E - S]$$

Il vient alors : $K_m [E - S] = ([E]^\circ - [E - S]) [S]$

$$\text{On peut donc écrire : } [E-S] = \frac{[E]^\circ [S]}{K_m + [S]}$$

La vitesse de formation de P sera maximale lorsque la concentration en complexe, [E - S] sera aussi maximale : ceci se produira lorsque tous les sites actifs de l'enzyme seront occupés, c'est-à-dire lorsque la concentration en complexe sera égale à la concentration initiale de l'enzyme, soit $[E - S]_{\max} = [E]^\circ$.

Dans ce cas, on peut écrire : $r_{\max} = k_2 [E-S]_{\max} = k_2 [E]^\circ$.

$$\text{soit } r = k_2 [E-S] = \frac{k_2 [E]^\circ [S]}{K_m + [S]} = \frac{r_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

On obtient alors : $K_m = [S] \left(\frac{r_{\max}}{r} - 1 \right)$

Si la vitesse de formation du produit P atteint la moitié de la vitesse maximale, on obtient :

$$\left(\frac{r_{\max}}{r} \right) = 2 \text{ d'où } K_m = [S]$$

c'est dire que la valeur de la concentration de S est égale à la valeur de K_m .

La constante K_m est une valeur caractéristique de la catalyse enzymatique : elle est appelée **constante de Michaélis-Menten**.

7.6 Intérêt pratique de la catalyse

La plupart des *réactions industrielles* sont catalysées. Pouvoir réaliser une réaction plus rapidement, sans élever la température, permet à la fois de gagner du temps et d'économiser de l'énergie. Toutes les grandes fabrications (NH_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , carburants, etc.) reposent sur des procédés catalytiques.

D'autre part, souvent les mêmes réactifs peuvent conduire à des produits différents et on obtient donc des mélanges. L'emploi d'un catalyseur permet alors d'orienter la réaction vers le résultat cherché : l'éthanol se déshydrate en éthylène au contact d'alumine et se déshydrogène en éthanal CH_3CHO au contact du cuivre ; un mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone donne du méthane CH_4 en présence de nickel, du méthanol CH_3OH en présence d'oxyde de zinc et divers hydrocarbures en présence de cobalt.

La possession d'un bon catalyseur est donc un enjeu très important, mais il n'existe pas de règles simples et sûres pour prévoir *a priori* quel catalyseur convient à telle réaction. On en est donc réduit à tâtonner en essayant de nombreuses formules, jusqu'à en trouver une bonne (qu'on garde plus ou moins secrète).

Dans la *vie quotidienne* la catalyse joue également des rôles très divers : le durcisseur des résines, des colles ou des vernis à deux composants est un catalyseur ; les radiateurs catalytiques réalisent sans flamme la réaction normale de combustion d'un hydrocarbure ; les margarines succédanées du beurre sont obtenues par hydrogénation catalytique de certaines huiles végétales. Les pots d'échappement catalytiques qui équipent certaines voitures pour réduire la pollution atmosphérique ont pour rôle de transformer en composés non toxiques certains composants des gaz d'échappement : oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures non brûlés en CO_2 et H_2O , décomposition des oxydes d'azote en N_2 et O_2

Mots clés

- Adsorption
- Catalyse (homogène, hétérogène)/Catalyseur
- Collision (efficace, inefficace)
- Constante de Michaélis-Menten
- Énergie d'activation
- Étape déterminante
- Mécanisme de Michaélis-Menten
- Mécanisme réactionnel
- Molécularité
- Profil énergétique
- Réaction complexe
- Réaction élémentaire
- Réaction en chaîne
- Réaction par stades
- Réaction photochimique

Savoirs et savoir-faire

- 1 Définir les conditions d'efficacité d'une collision.
- 2 Interpréter l'effet de la température sur la vitesse de réaction et calculer la variation de vitesse liée à une variation de température.
- 3 Déterminer l'énergie d'activation à partir des effets observés de la température.
- 4 Dessiner le profil énergétique d'une réaction élémentaire ou complexe, exoénergétique ou endoénergétique, et y situer : les réactifs, les produits, le(s) composé(s) intermédiaire(s), le(s) complexe(s) activé(s), les énergies d'activation, l'énergie de réaction.
- 5 Faire, lorsque c'est possible, un pronostic sur le caractère simple ou complexe d'une réaction, connaissant son ordre global apparent et son équation stœchiométrique.
- 6 Décrire les caractéristiques d'un catalyseur.
- 7 Expliquer le mode d'intervention des catalyseurs.
- 8 Expliquer le rôle de la lumière dans les réactions photochimiques.



Testez-vous

Réponses p. 589

23.1 Une réaction élémentaire est-elle :

- ☐ a. une réaction qui se produit entre des éléments chimiques
- ☐ b. une réaction qui se produit entre plusieurs espèces chimiques
- ☐ c. une réaction qui se produit entre des entités élémentaires
- ☐ d. une réaction qui s'effectue en plusieurs étapes

23.2 Une réaction complexe est-elle :

- ☐ a. une réaction qui s'effectue en plusieurs étapes
- ☐ b. une réaction qui suit une loi de vitesse complexe
- ☐ c. une réaction pour laquelle l'ordre global de réaction est égal à la molécularité
- ☐ d. une réaction qui met en jeu plus de deux espèces réactives

- ☐ e. une réaction pour laquelle les ordres partiels de réaction sont égaux à la valeur absolue des nombres stœchiométriques

23.3 La réaction caractérisée par l'équation $4 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 = 2 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ est-elle :

- ☐ a. une réaction élémentaire
☐ b. une réaction complexe
☐ c. une réaction ayant une molécularité égale à 7
☐ d. une réaction d'ordre 4 par rapport à NH_3
☐ e. une réaction d'ordre 3 par rapport à O_2

23.4 La réaction d'oxydation du dioxyde d'azote par l'ozone, caractérisée à tout instant par l'équation de réaction : $2 \text{NO}_2 + \text{O}_3 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$, suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à NO_2 et d'ordre 1 par rapport à O_3 . Cette réaction est-elle :

- ☐ a. une réaction élémentaire
☐ b. une réaction complexe
☐ c. une réaction qui résulte de la succession de deux étapes qui se produisent à la même vitesse
☐ d. une réaction qui résulte de la succession de deux étapes dont une est plus lente que l'autre

23.5 Le monoxyde de carbone réagit avec le dioxyde d'azote pour donner du gaz carbonique et du monoxyde d'azote. La vitesse de cette réaction est proportionnelle au carré de la concentration en NO_2 mais ne dépend pas de la concentration en CO. Cette réaction est-elle :

- ☐ a. une réaction élémentaire
☐ b. une réaction complexe
☐ c. une réaction qui résulte de la succession de deux étapes qui se produisent à la même vitesse
☐ d. une réaction qui résulte de la succession de deux étapes dont une est plus lente que l'autre

23.6 La réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote par le dioxygène implique la formation rapide du composé N_2O_2 ; ce dernier réagit ensuite lentement avec le dioxygène pour donner le dioxyde d'azote. Cette réaction est-elle :

- ☐ a. d'ordre 1 par rapport à NO
☐ b. d'ordre deux par rapport à NO
☐ c. d'ordre un par rapport à O_2
☐ d. d'ordre zéro par rapport à O_2

23.7 Sachant que le temps de durcissement d'une colle est de 24 heures à 20°C et de 4 heures à 40°C , quelle est la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de durcissement si on admet que la loi d'Arrhenius s'applique à ce type de réaction :

- ☐ a. $0,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
☐ b. $38,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
☐ c. $61,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
☐ d. $68,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

23.8 À 25°C , la constante de vitesse d'une réaction est égale à $1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. À quelle température faut-il réaliser cette réaction pour qu'elle soit 50 fois plus rapide, sachant que l'énergie d'activation de cette réaction est égale à $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

- ☐ a. 450°C
☐ b. 339°C
☐ c. 125°C
☐ d. 66°C

23.9 À 20°C , il faut attendre 1 mois pour que le ciment atteigne 99 % de sa résistance maximale à la compression. Sachant que la valeur de l'énergie d'activation de la prise du ciment est de l'ordre de $52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, combien de temps faut-il attendre à 30°C pour arriver au même résultat :

- ☐ a. 6 jours
☐ b. 10 jours
☐ c. 15 jours
☐ d. 2 mois

23.10 Un catalyseur est :

- ☐ a. une substance étrangère à la réaction catalysée
- ☐ b. une substance qui accélère une réaction
- ☐ c. une substance qui améliore le rendement d'une réaction
- ☐ d. une substance active à forte concentration
- ☐ e. une substance qui n'est pas consommée par la réaction



Entraînez-vous

Réponses p. 627

23.a Pourquoi du bois, ou du papier, mouillé ne s'enflamme-t-il pas facilement, et pourquoi l'eau éteint-elle le feu ?

Pouvez-vous trouver une ou, de préférence, plusieurs explication(s) scientifique(s) à ces observations familières qui ne nous étonnent plus ?

23.b En quoi le geste d'allumer une cigarette peut-il avoir un rapport avec la théorie des réactions développée dans ce chapitre ? Et pourquoi, une fois allumée, une combustion se poursuit-elle spontanément ?

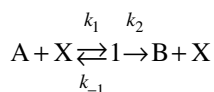
L'action directe d'une flamme n'est pas nécessaire pour allumer une combustion. Ainsi le gas-oil s'enflamme-t-il spontanément vers 200 °C, même en l'absence de flamme ou d'étincelle (c'est ce qui se produit dans les moteurs diesel, où le mélange air + carburant est chauffé par simple compression). Comment cela peut-il s'expliquer ?

23.c En vous inspirant de l'exemple (c) du § 23.7.1, essayez d'imaginer les étapes successives qui pourraient constituer le mécanisme de la réaction $\text{H}-\text{CO}-\text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (décomposition par la chaleur de l'acide formique), catalysée par les ions H^+ .

23.d Supposons que la réaction $\text{A} \xrightleftharpoons[1]{1} \text{B}$, ait une énergie d'activation de $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans le sens 1 et de $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans le sens -1 , et que l'intervention d'un catalyseur abaisse de $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ l'énergie du complexe activé.

Par quels facteurs les constantes de vitesse k_1 et k_2 se trouvent-ils multipliés en présence d'un catalyseur ? Que peut-on en conclure quant à l'influence d'un catalyseur sur l'état d'équilibre qui résulte de la compétition entre les réactions (1) et (-1) ?

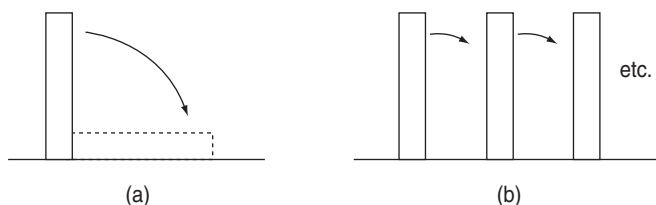
23.e Dans le cas de la catalyse homogène, un catalyseur, même s'il est finalement restitué, joue en fait le rôle d'un nouveau réactif. Pour une réaction de la forme $\text{A} = \text{B}$, un schéma cinétique possible est le suivant, X représentant le catalyseur,



où l'étape 2 est la plus lente. Dans ce cas, la concentration du catalyseur a-t-elle une influence sur la vitesse de formation du produit B ? A-t-on intérêt à utiliser beaucoup de catalyseur ?

23.f Quelles analogies pourrait-on trouver, du point de vue de l'énergie, entre :

- Une réaction élémentaire et l'action de faire tomber à plat un domino posé debout sur l'un de ses petits côtés (fig. a) ?
- Une réaction photochimique en chaîne et l'action de faire tomber, de proche en proche, une file de dominos, en renversant seulement le premier de la file, de telle sorte qu'il tombe sur le deuxième, etc. (fig. b) ?



Réponses aux QCM

Énoncés p. 586

23.1 c- Se référer aux sections 23.1 Réactions simples et réactions complexes et 23.2 Réactions élémentaires.

23.2 a, b, d- Se référer aux sections 23.1 Réactions simples et réactions complexes et 23.2 Réactions élémentaires.

23.3 b- Se référer à la section 23.4 Exemples de réactions complexes.

23.4 b, c- Se référer à la section 23.4 Exemples de réactions complexes.

23.5 b, d- Se référer à la section 23.4 Exemples de réactions complexes.

23.6 b, c- En effet pour former rapidement le composé N_2O_2 , il faut supposer la réaction élémentaire $2 NO \rightarrow N_2O_2$ qui donne rapidement un équilibre ; on a donc $[N_2O_2] = k_1 [NO]^2$. N_2O_2 réagit lentement avec O_2 dans une réaction élémentaire pour laquelle la vitesse $\phi_2 = k_2 [N_2O_2] \cdot [O_2]$. On a donc $r = \phi_2 = k_2 K_1 [O_2] \cdot [NO]^2$

23.7 d- Se référer à la section 23.5 Activation thermique.

23.8 d- Se référer à la section 23.5 Activation thermique.

23.9 c- Se référer à la section 23.5 Activation thermique.

23.10 a, b, e- Se référer à la section 23.7 Catalyse.

Conclusion

Introduction

Les trois aspects développés (description microscopique, description macroscopique, transformation chimique) permettent d'avoir une vision globale de la chimie physique. Aucun ne suffit à tout expliquer, mais chacun est indispensable. Les diverses notions introduites sont complémentaires, même si, au premier abord, elles semblent n'avoir aucun lien entre elles.

Nous espérons vous avoir aidé à structurer vos connaissances pour être capable – à partir de concepts généraux – de replacer les faits expérimentaux dans une logique d'ensemble et de les interpréter rationnellement, tout en ne faisant appel à votre mémoire que de façon modérée.

Nous avons d'abord souligné que, pour comprendre la transformation de la matière, il fallait la percevoir à deux niveaux (microscopique et macroscopique) que nous avons présentés avec une logique de bâtisseur : on commence par choisir les pierres, puis on les assemble pour réaliser l'œuvre de l'architecte qui a pensé à tous les détails de fonctionnement.

La description microscopique de la structure de la matière a permis de comprendre les particularités structurales de chaque espèce chimique : structure électronique (configuration électronique des éléments, nature et énergie des liaisons, polarisation, polarisabilité, résonance ou délocalisation des électrons) complétée par la structure géométrique (accessibilité ou encombrement des sites réactionnels, états de contrainte ou de non-contrainte, etc.).

La thermodynamique a fourni les outils nécessaires à la description macroscopique de la matière en permettant une caractérisation quantitative de ses divers états et une comparaison de leur stabilité à l'aide d'un potentiel thermodynamique.

L'étude de la transformation chimique a pu être abordée à l'aide des notions d'avancement et d'affinité de réaction. Il devient alors possible de prévoir dans quel sens et jusqu'où la matière se transforme spontanément. Mais il ne suffit pas qu'une transformation soit possible pour qu'elle soit effective. La cinétique chimique permet de quantifier les conditions favorables à la réalisation de toute transformation à l'aide de la notion d'énergie d'activation : les réactifs doivent trouver dans leur environnement l'énergie nécessaire pour le démarrage de la transformation. Par ailleurs, le chemin réellement suivi sera celui qui demandera l'énergie d'activation la plus faible.

On peut alors s'étonner de ce va-et-vient permanent entre les deux descriptions microscopique et macroscopique de la matière. En voici quelques justifications.

Si on observe une fois qu'une molécule A réagit avec une molécule B pour donner une molécule P, on peut être sûr que la même réaction s'observera chaque fois que A et B seront mis en présence dans les mêmes conditions. L'expérience est reproductible et de ce fait, on peut en prévoir le résultat en se référant à ce qui a déjà été observé, car ce résultat est déterminé par les conditions initiales : les mêmes causes produisent les mêmes effets. Toute la chimie est fondée sur une telle certitude, elle-même fondée sur l'expérience.

Conclusion

La plupart des collisions entre les molécules sont inefficaces ; par conséquent, on ne peut savoir *a priori* si la collision entre les molécules A et B permettra d'obtenir la molécule P. La réponse ne peut être donnée qu'en termes de probabilité. En effet deux entités élémentaires susceptibles de réagir ne sont pas guidées l'une vers l'autre par une force qui serait l'affinité chimique. Elles se rencontrent selon les lois du hasard (concernant leur fréquence de collisions, leur orientation ou encore leur énergie cinétique possédée au moment de ces collisions) : de temps à autre, une collision permet la réaction chimique.

On ne peut pas prévoir le comportement individuel de ces molécules. Mais au niveau macroscopique, on peut prévoir le comportement collectif d'un très grand nombre de molécules. Du fait que le moindre échantillon de matière observable contient un très grand nombre de molécules, une prévision statistique est possible et fiable (c'est-à-dire reproductible).

Ceci est le cas, par exemple, de la distribution d'un gaz entre deux compartiments. On ne peut pas faire de prévision correcte sur un petit nombre de molécules. Par contre, pour une mole de molécules de gaz, la probabilité de trouver autant de molécules dans chaque compartiment est tellement grande qu'elle est équivalente à une certitude.

On retrouve cette opposition entre l'individuel et le collectif dans des domaines très différents : on sait prévoir l'évolution démographique d'une population sans savoir où et quand auront lieu les naissances et les décès. De même, beaucoup de grandeurs physiques n'ont de signification que pour un nombre d'entités élémentaires suffisant : la température (associée à l'énergie moyenne des molécules d'un gaz) et la pression (associée à la fréquence moyenne des chocs sur les parois) n'ont aucun sens à propos de quelques molécules. Les fonctions thermodynamiques liées à la transformation chimique ($\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r G$) ne sont aussi que des grandeurs moyennes.

Ces considérations permettent d'affirmer que les deux niveaux d'approche de la réalité sont complémentaires et qu'il est indispensable de compléter l'étude de la structure de la matière par une étude thermodynamique et cinétique de sa transformation.

Réponses aux questions

Chapitre 1

1.A La force de répulsion entre particules α positives et noyaux positifs devient très grande aux très courtes distances.

1.B 10 mètres.

1.C Les volumes de l'atome et du noyau sont dans le rapport approximativement $(10\,000)^3 = 10^{12}$.

La masse volumique du noyau est de l'ordre de $7,8 \cdot 10^{12} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (7,8 millions de tonnes par cm^3).

1.D 1, 2, 4 et 10.

1.E 120 ; $30/12 = 2,5$.

1.F En toute rigueur, ce n'est pas impossible, mais c'est improbable car la perte de masse lors de la constitution du noyau entraîne que les masses des nucléides sont toujours soit plus petites soit très proches de valeurs entières.

Chapitre 2

2.A À un nucléide correspond un élément et un seul, mais la réciproque n'est pas vraie (existence des isotopes). La radioactivité est une propriété que possèdent certains nucléides et non pas certains éléments. Tous les isotopes d'un élément ne sont pas nécessairement radioactifs (sauf si Z est supérieur à 83).

2.B ^{17}F et ^{18}F sont émetteurs β^+ ; ^{20}F , ^{21}F et ^{22}F sont émetteurs β^- .

2.C 1 kg correspond à $1000/235 = 4,25 \text{ mol}$, soit $4,25 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 2,56 \cdot 10^{24}$ atomes.

Après n étapes, le nombre d'atomes ayant subi la fission est $1 + 2,5 + 2,5^2 + 2,5^3 + \dots + 2,5^n$. Si on fait l'approximation de ne conserver que le dernier terme de cette série, pour que $2,5^n = 2,56 \cdot 10^{24}$, n doit être égal à 61 et la durée de 61 étapes est $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}$.

Chapitre 3

3.A Bronzage de la peau, photosynthèse, photographie, lésions provoquées par la radio-activité, radiothérapie, chloration du méthane, etc.

3.B a) à chaque gradin correspond une valeur de l'énergie potentielle et les valeurs intermédiaires sont impossibles.

3.C Non ; ν a toujours la même valeur, mais un grand nombre de quanta de même énergie est échangé.

3.D Électron : $\Delta v = 0,58 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($0,6 \cdot 10^3 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$).

Satellite : $\Delta v = 0,53 \cdot 10^{-38} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($0,5 \cdot 10^{-41} \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$).

3.E Identiques ; n et l ; m_l ; n ; l et m_l .

3.F n (maximum 4) ; $2l + 1$ (1, 3, 5 et 7).

3.G a) non, présence d'électrons p alors que l'orbitale s n'est pas pleine ; b) normale ; c) non, règle de Hund non respectée.

3.H Les spectres d'émission, qui sont le reflet des niveaux d'énergie électronique, sont différents pour chaque élément.

Chapitre 4

4.B Dans la même case (même valeur de Z).

4.C n ; 1 et 2 ; 13 à 18 ; 3 à 12 ; 58 à 71 et 90 à 103 ; n ; $n + 1$; $n + 2$.

4.D Période, différentes ; colonne, analogues.

4.E Quantifiée ; nombre quantique ; grand, éloigné (ou petit, proche) ; quitté ; cation.

4.F Li 1,30 ; Na, K, Rb et Cs 2,20 ; Be 1,95 ; B 2,60 ; C 3,25 ; N 3,90 ; O 4,55, F 5,20 ; Ne 5,85.

4.G Oui : les noyaux contiennent Z protons et chaque valeur de Z caractérise un élément.

4.H Lorsqu'on arrache le deuxième électron, la CNE est plus élevée que pour le premier (elle a augmenté de 0,35) car l'écran est plus faible.

Chapitre 5

5.A Le travail dépensé est emmagasiné sous forme d'énergie potentielle. Au repos, l'énergie du ressort est minimale et sa longueur correspond à la distance d'équilibre.

5.B L'atome d'hélium a une couche externe qui ne possède ni électron célibataire, ni lacune électronique, il ne peut donc pas former de liaison. Chaque hydrogène possède un électron et une lacune, il ne peut donc former qu'une seule liaison d'après la théorie de Lewis.

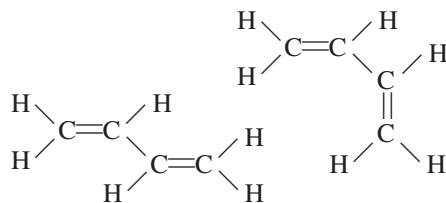
5.C L'azote ne peut pas former NCl_5 car son rayon est trop petit pour s'entourer de 5 atomes de chlore. Cela n'est pas le cas pour le phosphore : $r_{\text{cov}}(\text{N}) = 0,7\text{\AA}$, $r_{\text{cov}}(\text{P}) = 1,10\text{\AA}$.

5.D Une combinaison linéaire entre fonctions p est inopérante car les hybrides obtenues sont encore des fonctions p définies dans un système trirectangle. En effet la combinaison linéaire :

$a p_x + b p_y \sim a x e^{-ar} + b y e^{-ar} = (ax + by) e^{-ar}$
n'est qu'une nouvelle fonction p_δ dont l'axe de révolution δ est déterminé dans le plan xOy par les cosinus directeurs a et b.

5.E On peut décrire la molécule H_2CO avec un atome de C hybridé sp^2 et un atome d'oxygène hybridé également sp^2 . Ainsi l'oxygène se lie au carbone par une liaison σ avec une hybride sp^2 et par une liaison π avec une orbitale p non hybridée. Il reste sur l'oxygène deux doublets libres dans les deux autres hybrides sp^2 situées dans le plan de la molécule.

5.F Dans la molécule de butadiène, on peut dire que tous les carbones sont hybridés sp^2 , tous les atomes sont dans le même plan et tous les angles valent 120° . Deux géométries sont possibles :



5.G Diagramme de H_2^+ Diagramme de He_2^+



$$\text{H}_2^+ (\text{H} + \text{H}^+) \\ (1-0)/2 = 0,5$$

$$\text{He}_2^+ (\text{He} + \text{He}^+) \\ (2-1)/2 = 0,5$$

5.H Les électrons internes sont toujours apparés en doublets. La combinaison de deux OA occupées chacune par un doublet conduit à une OM liante et une OM antiliante, occupées toutes les deux par des doublets. Pour ces deux OM, le bilan (électrons liants – électrons antiliants) est donc toujours nul.

5.I Dans une approche le long du plan nodal de l'orbitale p, le recouvrement total est la somme des deux contributions hachurées. Or les deux lobes de l'orbitale p ont des signes contraires : si l'une des contributions est positive, l'autre est égale mais de signe contraire ; leur somme est nulle. Si le recouvrement est nul, il n'y a pas d'interaction.

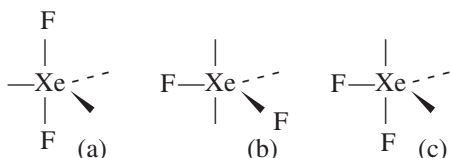
5.J Un élément très électronégatif retient fortement ses électrons, il faut fournir une grande énergie pour les extraire. Cela revient à dire que ses niveaux d'énergie sont bas et ce d'autant plus que l'élément est plus électronégatif.

Chapitre 6

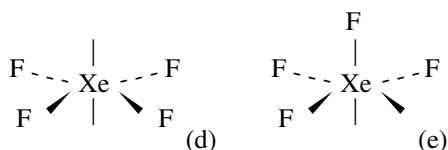
6.A Deux atomes : 1 distance. 3 atomes : 2 distances et un angle α . 4 atomes en ligne (A-B-C-D) : 3 distances, 2 angles α et un angle θ . 4 atomes en T (A-B-C) : 3 distances, 3 angles α .

À partir de 4 atomes, une molécule n'est plus forcément plane.

6.B La molécule XeF_2 possède 5 doublets sur Xe, la figure de répulsion est une bipyramide à base triangulaire. La molécule peut être linéaire (a), coudée à 120° (b) ou coudée à 90° (c). La forme préférée est (a) car tous les doublets libres font entre eux des angles de 120° .



La molécule XeF_4 possède 6 doublets sur Xe, la figure de répulsion est un octaèdre. La molécule peut être plane (d) ou pyramidale (e). La forme préférée est la forme plane car les deux doublets libres font entre eux un angle de 180° .



6.C BCl_3 : plane (type AX_3). NCl_3 : pyramidale (type AX_3E). BrCl_3 : en T (type AX_3E_2).

6.D Les deux liaisons axiales sont plus longues car leurs doublets forment un angle de 90° avec les trois doublets les plus proches, la répulsion est donc plus grande qu'entre les doublets équatoriaux qui ont chacun deux voisins à 120° et seulement deux doublets à 90° .

Chapitre 7

7.A La molécule contient 18 protons et 18 électrons. Avec $Q/e = 18$, la relation $\mu = 48(Q/e)d$ donne $d = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ (1,24 pm). En prenant comme longueur de liaison la somme des rayons covalents de H et de Cl (0,136 nm), la même relation donne $Q/e = 0,164$. Les charges fictives $\delta +$ et $\delta -$ ont pour valeur absolue 0,164, l'unité étant la valeur absolue de la charge de l'électron. Ces charges correspondent à :

$$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 0,164 = 2,62 \cdot 10^{-20} \text{ C}$$

7.B Le critère est l'électronégativité de l'halogène. Le classement par ionicité décroissante est :



7.C La molécule BCl_3 est plane avec trois liaisons à 120° . Les moments de liaison ne sont pas nuls mais leur résultante est nulle. La molécule est non polaire.

7.D Le diastéréoisomère qui a un moment dipolaire nul est moins associé et il doit donc avoir la température de vaporisation la plus basse. Il n'y a pas d'interaction globale dipôle-dipôle entre les molécules, seules peuvent exister des interactions entre les moments de liaison.

7.E Voisines car ces deux molécules diatomiques sont non polaires et de masse molaire peu différente. N_2 plus léger doit cependant bouillir à température plus basse.

$$(\text{O}_2 : -183^\circ \text{C}. \text{N}_2 : -196^\circ \text{C}).$$

Chapitre 8

8.B Un atome $^{12}_6\text{C}$ a pour masse $12 \text{ g mol}^{-1}/N_A$. l.u.m.a représente 1/12 de cette masse, soit $1 \text{ g mol}^{-1}/N_A$ ($1 \text{ g}/6,022 \cdot 10^{23} = 1,660 \cdot 10^{-24} \text{ g}$).

8.C Il faut vérifier si les données satisfont à la relation $pV = nRT$ (attention aux unités ! le mieux est d'exprimer toujours p en pascals et V en m^3 ; T est toujours en kelvins et n en moles).

a) Oui ; b) oui ; c) non (p devrait être $4,5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$) ; d) oui ; b) et d) identiques.

8.D On peut disposer d'un volume total, sous 1,2 atm, égal à 1 700 litres ($p_1V_1 = p_2V_2$, d'où :

$$V_2 = 20 \text{ L} \times \frac{102 \text{ atm}}{1,2 \text{ atm}} = 1 700 \text{ L}.$$

Il restera 20 litres dans la bouteille, 1 680 L sont réellement utilisables, pour gonfler 210 ballons.

8.E Volume de la montgolfière : $(4/3)\pi r^3 = 904 \text{ m}^3$.

$$V_2 / V_1 = T_2 / T_1,$$

$$\text{d'où } V_2 = (904 \text{ m}^3) \times \frac{333 \text{ K}}{313 \text{ K}} = 962 \text{ m}^3.$$

Il sort 58 m^3 .

8.F On peut faire le calcul pour 1 mole : $6,02 \cdot 10^{23}$ atomes occupent dans ces conditions 22,414 litres. La distance entre deux atomes, égale à l'arête d'un cube, vaut 3,34 nm. Le rayon de van der Waals de Ne [4.5.1a] vaut 0,16 nm, et son diamètre vaut donc 0,32 nm. Chaque atome dispose, dans ce modèle approximatif, d'un volume plus de 2 000 fois supérieur au sien.

8.G Plus près du tampon de HCl, à peu près aux 2/5 de la longueur du tube, car les molécules NH_3 ($M = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) vont environ 1 fois et demie plus vite que les molécules HCl ($M = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

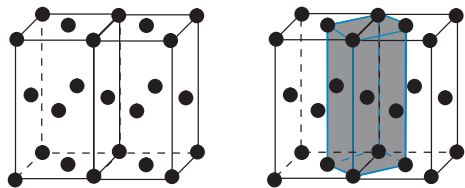
8.H Au cours de la fusion, les molécules n'acquièrent qu'un peu plus de liberté de mouvement ; elles s'éloignent beaucoup moins les unes des autres qu'au cours de la vaporisation. Cette dernière exige donc un travail plus important contre les forces d'interaction.

8.I La glace qui se formerait sur les lacs ou sur la mer tomberait au fond ; il n'y aurait pas de banquise, mais le niveau des mers serait plus élevé ; les lacs pourraient se congeler totalement et la vie aquatique y serait impossible. L'érosion des roches par gélifraction n'existerait pas.

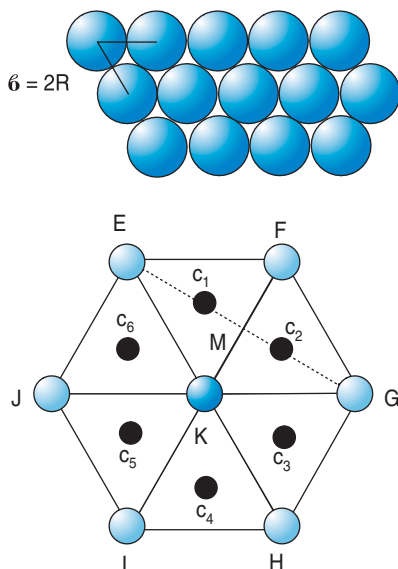
Chapitre 9

9.A En partant de l'origine, pour arriver au point A, il faut se déplacer de deux vecteurs $\vec{a}$ puis de trois vecteurs $\vec{b}$, le vecteur de translation associé est donc $\vec{r} = 2\vec{a} + 3\vec{b}$.

9.B Considérons deux mailles du réseau quadratique à faces centrées de paramètres de maille $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. À partir de ces deux mailles, une nouvelle maille quadratique centrée peut être construite comme le montre la figure ci-dessous. Les nouveaux paramètres de maille sont $a' = b' = \frac{a\sqrt{2}}{2}$; $c' = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.



9.C Redessinons la figure 6 qui représente la première couche A dans laquelle une sphère de rayon R est tangente à six autres (modèle compact et modèle éclaté). Dans cette représentation, dite éclatée, les sphères ne sont plus dessinées tangentes afin de permettre une meilleure visualisation.



Une sphère quelconque K est tangente à six autres sphères identiques notées de E à J. Ces sphères constituent autour de la sphère K un hexagone régulier de côté $l = 2R$, formé de l'association de 6 triangles équilatéraux dont les centres de gravité, c , sont numérotés de 1 à 6.

Pour former la deuxième couche B, une sphère de rayon R va venir se mettre en contact avec 3 sphères de la couches A, par exemple les sphères E, F et K. Cette sphère va donc venir occuper une position sur la verticale de c_1 .

Est-il possible qu'une autre sphère de rayon R , vienne occuper une position équivalente sur la verticale de c_2 ?

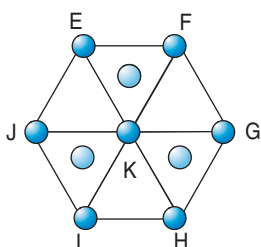
La distance c_1c_2 est égale à : $c_1c_2 = 2c_1M$.

La distance c_1M est égale au tiers de la hauteur d'un triangle équilatéral de coté $\varnothing = 2R$:

$$c_1M = \frac{1}{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} l \right) = \frac{1}{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} 2R \right) = \frac{R}{\sqrt{3}}$$

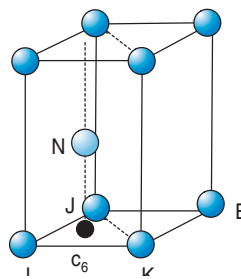
$$\text{d'où } c_1c_2 = 2c_1M = \frac{2R}{\sqrt{3}}.$$

Ainsi, la distance c_1c_2 est inférieure à $2R$ et une seule des deux positions peut être occupée par une sphère de rayon R . La deuxième couche B s'obtient donc par extension du même raisonnement, en occupant les verticales d'un centre de gravité sur deux (Figure ci-dessous).



9.D L'empilement hexagonal compact est formé d'une succession continue de couches selon la séquence ABABABAB... Si nous considérons une sphère appartenant à la couche B, elle est tangente au sein de cette couche à 6 autres sphères mais elle est également tangente à trois sphères appartenant à la couche A située au-dessus et à 3 autres appartenant à la couche A située au dessous.

La structure hexagonale compacte est dessinée ci-dessous. Le plan de base de cette structure forme un losange EKIJ (les lettres font référence à la figure ci-dessus) constitué de deux triangles équilatéraux reliés par une arête.



Ainsi les distances IJ, JK et KI sont égales et valent $2R$. De même, puisque les sphères sont tangentes entre couches, les distances NI, NJ, NK sont égales et valent également $2R$. Le quadrilatère NIJK est donc un tétraèdre régulier.

Calculons la distance c_6N où c_6 est le centre de gravité du triangle IJK.

La distance c_6I est égale au deux tiers de la hauteur du triangle IJK

$$c_6I = \frac{2}{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} 2R \right) = \frac{2R}{\sqrt{3}}$$

La distance IN est égale à $2R$. En utilisant le théorème de Pythagore, il est facile de calculer la distance c_6N :

$$c_6N = 2R \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$\text{Or } a = 2R, \text{ d'où } c_6N = a \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}.$$

La couche B étant située au milieu des deux couches A, nous avons $2c_6N = c$:

$$2c_6N = c = 2a \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$\text{d'où } \frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1,633$$

9.E Dans la structure cubique centrée, la tangence des atomes se fait le long de la grande diagonale du cube, d'où : $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$.

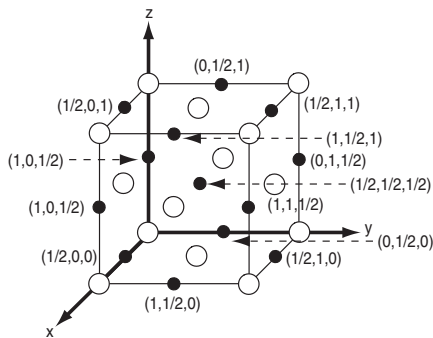
Le nombre de groupements formulaires par maille, Z , est égal à 2.

La compacité vaut donc :

$$C = \frac{Z \times V_{GF}}{\text{vol. maille}} = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3}$$

$$= \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\frac{64R^3}{9\sqrt{3}}} = \frac{3 \times 8\sqrt{3} \pi R^3}{64 \times 3R^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0,68$$

9.F Dans la structure cubique à faces centrées, les sites octaédriques se situent au milieu de chaque arête et il y a aussi un site octaédrique au centre du cube. Les coordonnées de chaque site sont données sur la figure suivante.



9.G Considérons une maille cubique à faces centrées formées d'atomes de rayon R . Un des sites octaédriques de cette maille se situe au centre du cube et a pour coordonnées $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Le rayon maximum r d'une sphère susceptible d'être introduite en site octaédrique, sans que soit déformé le réseau est tel qu'il y ait tangence entre l'atome de rayon R et la sphère, soit :

$$2(R+r)=a$$

De plus, comme il s'agit d'un empilement compact d'atomes de rayon R (réseau cubiques à faces centrées), il y a également tangence entre les atomes le long de la diagonale d'une face, soit :

$$2R\sqrt{2} = a$$

Si la sphère de rayon r s'insère en site octaédrique sans déformer le réseau, alors il y a égalité entre les deux expressions du paramètre de maille a :

$$\begin{aligned} 2R\sqrt{2} &= a = 2(R+r) \\ \text{d'où} \quad &= R(\sqrt{2}-1) \end{aligned}$$

et $\frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,414$

Le même raisonnement pour une sphère de rayon r introduite en site tétraédrique conduit aux deux expressions suivantes du paramètre de maille a :

- tangence entre la sphère de rayon r et l'atome de rayon R au sein du site tétraédrique :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(R + r)$$

- tangence des atomes de rayons R dans le réseau cubique à faces centrées :

$$2R\sqrt{2} = a$$

Si la sphère de rayon r est introduite sans déformer le réseau, alors :

$$2R\sqrt{2} = a = \frac{4}{\sqrt{3}}(R+r)$$

d'où $r = R \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right)$

et $\frac{r}{R} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \approx 0,225$

Chapitre 11

11.A Dans les trois exemples, l'énergie produite a pour origine l'énergie solaire :

- elle fait évaporer l'eau de mer qui se trouve transportée, après une précipitation (pluie ou neige) en altitude où elle possède une plus grande énergie potentielle. Dans une chute d'eau, cette énergie potentielle est transformée en énergie cinétique, échangée avec la turbine ;

- elle a fait croître les végétaux dont la transformation a donné naissance au pétrole, d'où est tirée l'essence ;
- l'énergie musculaire est tirée de la nourriture, végétale ou animale. Or c'est l'énergie du soleil qui fait croître les végétaux, que nous mangeons, ou dont se nourrissent les animaux ;
- l'énergie électrique consommée devient chaleur, froid, travail mécanique, lumière, son.

11.B La force prise en compte est la force résistante, c'est-à-dire le poids P . C'est la seule connue, car la force exercée par le moteur (le bras par exemple) n'est pas définie ; elle dépend notamment de l'accélération qu'on veut communiquer à la masse et qui n'est pas nécessairement constante.

$$W = P \cdot h = (mg) \cdot h$$

De même, le travail produit par l'expansion d'un gaz contre une pression extérieure se calcule en prenant en compte la force résistante exercée par cette pression extérieure.

11.C Dans un gaz non parfait il existe des interactions (forces d'attraction) entre les molécules. Au cours d'une détente, qui a pour effet d'éloigner les molécules les unes des autres, un travail interne est dépensé contre ces forces. Il en résulte un refroidissement dans la détente de Joule, et un refroidissement supérieur à celui du gaz dans la détente contre une pression extérieure.

Chapitre 12

12.A Il y a 16 façons de distribuer 4 molécules identiques entre deux compartiments. La probabilité de les trouver toutes dans l'un des deux compartiments est $1/16$ et celle d'en trouver 2, n'importe lesquelles, dans chaque compartiment est $6/16$ (elle est donc 6 fois plus grande).

12.B a) ΔS négatif (un gaz disparaît et l'ordre augmente) ;

b) ΔS positif (un gaz apparaît et le désordre augmente).

12.C L'énergie ne peut être récupérée que si les deux transformations sont effectuées réversiblement, ce qui suppose un courant (de charge ou de décharge) d'intensité infiniment faible. Dans les conditions réelles une partie de l'énergie est transformée en chaleur, aussi bien à la charge qu'à la décharge.

Chapitre 13

13.A Le fait de mélanger deux corps purs s'accompagne d'une augmentation de l'entropie du système, dont le désordre augmente car, dans un mélange, il y a multiplicité des états microscopiques. (Il existe une « entropie de mélange », comme il y a des « entropies de réaction »). Si les corps purs séparés ont une entropie nulle, celle de leur mélange ne peut donc être que supérieure à zéro.

13.B À 298,15 K, $\Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g})$

$$= -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$S_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 188,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$G_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - 298,15 \text{ K} \times S^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -298,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

13.C 1-C ; 2-B ; 3-A.

Chapitre 14

14.A Tant que l'espace créé entre le piston et le liquide est vide, la seule force qui s'exerce sur le piston est celle qui résulte de la pression atmosphérique. Il faut donc, pour le décoller, exercer initialement sur lui une force au moins égale à celle-ci. Elle est la même, quel que soit le volume vide créé.

Mais lorsque ce vide s'est rempli de vapeur du liquide, il s'exerce aussi sur la face intérieure du piston une force résultant de la pression de vapeur. Elle est opposée à celle qui résulte de la pression atmosphérique, et il suffit alors d'exercer sur le piston une force constante, égale à la différence entre ces deux forces.

14.B Lorsqu'un liquide se trouve à l'air libre, il s'évapore complètement car sa vapeur, qui se disperse, n'atteint jamais la valeur de la pression saturante. Vous pouvez tout à la fois faire appel à l'expérience courante et réfléchir en recherchant quels sont les points communs et les différences par rapport aux situations décrites précédemment au § 14.1.2b à température constante et à température croissante.

14.C On obtient une température plus élevée, et plus constante qu'à l'extérieur (effet de serre) mais aussi une humidité de l'air plus forte. La vapeur d'eau ne se disperse pas dans l'atmosphère : sa pression partielle reste donc élevée (voisine de sa valeur saturante), ce qui ralentit l'évaporation de l'eau du sol et des plantes.

14.D La régulation de la température du corps par temps chaud fait appel, entre autres, à l'évaporation de la sueur de la peau. Si l'air est humide, cette évaporation est plus lente : elle peut même ne pas se produire si la vapeur d'eau de l'air est saturante.

14.E L'élévation de la température, à pression constante, fait passer successivement par les trois états solide, liquide et gazeux. La température est donc en abscisse.

14.F Si la solidification se fait avec diminution de volume (cas général) elle doit, selon le principe de Le Chatelier, être favorisée par une élévation de pression. À la même température T un corps peut donc être liquide sous une pression p_1 et solide sous une pression plus forte p_2 . On peut dire que sa température de fusion est inférieure à T sous la pression p_1 et supérieure à T sous la pression p_2 . Elle augmente donc avec la pression.

On peut faire le raisonnement inverse pour le cas de l'eau.

14.G On ne peut appliquer la loi du gaz parfait qu'en l'absence de phase liquide en équilibre avec la phase gazeuse (la preuve : en présence du liquide en équilibre, V peut varier sans que p ni T ne varient).

14.H La variance du système comportant deux phases en équilibre est 1. Une seule des deux variables p et T peut être choisie, mais ce peut être aussi bien p que T ; la valeur de l'autre en résulte.

14.I Le liquide restant est constitué par une solution de plus en plus concentrée et la température s'abaisse progressivement (mais à partir d'une certaine concentration, il se produit une solidification simultanée du solvant et du soluté, à température constante).

Chapitre 15

15.A Combustions (cigarette, fuel, etc.), comprimés effervescents, colle à deux composants, décapant chimique, formation de la rouille, photographie, effaceur d'encre, etc.

15.B $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$.

15.C $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$.

Chapitre 16

16.A Les états finals de la transformation effectuée à pression constante (état F') ou à volume constant (état F) ne sont pas les mêmes, bien qu'ils soient chimiquement identiques. p et V n'y ont pas la même valeur. Il faut donc nécessairement, en ajoutant la transformation $F' \rightarrow F$, mettre en parallèle deux transformations ayant les mêmes états initial et final.

16.B *Réaction isotherme* : la température est constante pendant toute la transformation. Le système ne peut pas être isolé : si la réaction est exothermique, la chaleur produite doit être cédée au milieu extérieur ; si elle est endothermique, de la chaleur doit être empruntée au milieu extérieur.

Réaction adiabatique : les échanges de chaleur avec l'extérieur sont impossibles. Si la réaction est exothermique, la température du système augmente ; si elle est endothermique, la température du système diminue [10.4.2].

16.C La chaleur reçue par le système pour la formation de deux moles de NCl_3 effectuée à volume constant et de façon monotherme est mesurée par la variation de son énergie interne à 298 K, soit :

$$Q_v(25^\circ\text{C}) = \Delta_r U(298\text{ K})$$

Si cette réaction était effectuée de façon monotherme à pression constante, le système recevrait, pour la même quantité transformée, la chaleur Q_p telle que :

$$Q_p(25^\circ\text{C}) = \Delta_r H(298\text{ K})$$

On obtient ainsi pour $n(\text{NCl}_3) = 2\xi = 2\text{ mol}$

$$Q_p(25^\circ\text{C}) = 235\text{ kJ} - 2 \times 8,314\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298\text{ K} \times 10^{-3}\text{ kJ/J}$$

soit :

$$Q_p(25^\circ\text{C}) = 230\text{ kJ}$$

L'énergie chimique du système est complètement transformée en chaleur lorsque la réaction est effectuée à volume constant car il n'y a pas de travail échangé ; par contre lorsque la réaction est effectuée à pression constante, une partie de l'énergie chimique est transformée en travail (reçu par le système) ; le reste est transformé en chaleur.

Chapitre 17

17.A $Q=1$; $\ln Q = 0 \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r G_m^\circ$

Ce résultat est normal car si $a(\text{B}) = 1$, B est dans un état de référence : tous les réactifs et les produits sont dans un état de référence ; c'est bien la signification de $\Delta_r G_m^\circ$.

17.B La même chose que si on ajoute une molécule d'acide, à ceci près que, dans le nouvel état d'équilibre, les proportions d'acide et d'alcool sont inversées (1,16 mol d'alcool et 0,16 mol d'acide).

Si on retire une partie de l'eau formée, on déplace de même l'équilibre dans le sens de

l'estérification ; il se forme davantage d'ester et il reste moins d'acide et d'alcool.

17.C

	Acide	Alcool	Ester	Eau
État initial	$[x]$	0,1	0	0
Équilibre	$[x] - 0,099$	0,001	0,099	0,099

À l'équilibre :
 $(0,099\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$

$$0,001\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (x - 0,099\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1})$$

d'où $x = 2,55\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

17.D Rappel : la pression partielle d'un gaz est égale au produit de sa fraction molaire par la pression totale [13.2.2a] : $p_i = p_T \times x_i$.

D'autre part, elle est aussi égale à la pression sous laquelle se trouverait le gaz s'il occupait seul le volume occupé par le mélange. Elle ne doit donc pas varier si le volume ne varie pas.

Initialement :

$$p_A = 2 \times \frac{2}{2+3} = 0,8\text{ atm} ;$$

$$p_B = 2 \times \frac{3}{2+3} = 1,2\text{ atm} .$$

À volume constant : la pression totale double puisque le même volume renferme 10 moles au lieu de 5.

$$p_A = 4 \times \frac{2}{10} = 0,8\text{ atm} ; p_B = 4 \times \frac{3}{10} = 1,2\text{ atm}$$

Les pressions partielles de A et B sont inchangées.

À pression constante : le volume double.

$$p_A = 2 \times \frac{2}{10} = 0,4\text{ atm} ; p_B = 2 \times \frac{3}{10} = 0,6\text{ atm}$$

Les pressions partielles de A et B sont divisées par deux.

17.E L'introduction de diazote à pression constante provoque une diminution des pressions partielles de H_2 et NH_3 , et une augmentation de celle de N_2 . Il n'est pas exclu que le quotient de

réaction $Q = (p_{\text{NH}_3}/p^\circ)^2 / (p_{\text{N}_2}/p^\circ) (p_{\text{H}_2}/p^\circ)^3$

puisse s'en trouver augmenté, d'autant que p_{H_2} y intervient à la puissance 3 au dénominateur.

Cela dépend des valeurs des trois pressions partielles à l'équilibre, avant l'intervention.

À volume constant cela ne peut pas se produire. Les pressions partielles de NH_3 et de H_2 ne changent pas, et celle de N_2 augmente. Le quotient des activités ne peut donc que diminuer et le principe de Le Chatelier se vérifie toujours (déplacement dans le sens 1).

Chapitre 18

18.A Plus grands. En présence d'une base plus forte, les acides se dissocient plus fortement.

18.B La neutralité en solution aqueuse est fondamentalement définie par l'égalité $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$. Il se trouve que, à 298 K,

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

de sorte que, à cette température, dans une solution neutre, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 7$. Mais K_e , comme toute constante d'équilibre, est fonction de la température. À 60 °C, K_e vaut $1 \cdot 10^{-13}$ et par conséquent, dans une solution neutre,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-13}} = 1 \cdot 10^{-6,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

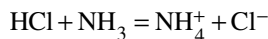
d'où $\text{pH} = 6,5$. La valeur $\text{pH} = 7$ ne définit la neutralité qu'à la température particulière de 298 K.

18.C Les ions HO^- proviennent tous de la dissociation de l'eau (équilibre B), qui fournit en concentration égale des ions H_3O^+ . Il y a aussi (et surtout) des ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'acide, mais la part des ions H_3O^+ provenant de l'eau est égale à la concentration totale des ions HO^- .

18.D CH_3COOH est très faiblement dissocié. CH_3COONa est totalement dissocié en CH_3COO^- et Na^+ , mais la réaction D n'est que très partielle

dans le sens 1, CH_3COO^- étant beaucoup moins fortement basique que HO^- .

18.E Équation stœchiométrique de la réaction :



Au point d'équivalence, la solution est acide, comme si on avait simplement dissous du chlorure d'ammonium [18.2.1a].

18.F • Figure 18.4a (acide fort/base forte) :

- en A et B, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0$
 $\text{pH} = -\log_{10}[c_0]$
- en E, $\text{pH} = 7$
- en C, $\text{pH} = 14 + \log_{10}[c_0]$

• Figure 18.4b (acide faible/base forte) :

- en A, $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log[c_0])$
- en T, $\text{pH} = pK_a$
- en E, $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log[c_0])$.

Le point T donne le pK_a et le point A donne le pH initial. On peut en déduire c_0 .

Tous les acides forts ont la même courbe de neutralisation.

Chapitre 19

19.A Un morceau de sucre n'est pas un cristal unique (monocristal). Il est formé d'un très grand nombre de très petits cristaux collés ensemble. L'eau s'introduit très rapidement entre eux, par capillarité, et ils se séparent.

19.B L'agitation éloigne du solide les molécules déjà passées dans le solvant. La concentration augmente lentement, de façon homogène, dans l'ensemble de la solution, au lieu d'augmenter très rapidement au voisinage seulement du solide.

Plus le solide est divisé, plus grande est sa surface de contact avec le solvant, et plus grand est le nombre de molécules qui peuvent simultanément passer dans la solution.

19.C Strictement, elle devrait être infinie.

19.D La concentration en NH_3 qui figure dans l'expression de K_c est la concentration effective dans la solution, compte tenu des équilibres de toutes sortes qui s'y établissent, et non la concentration initiale. Mais ces deux concentrations sont très voisines car NH_3 est une base faible et on peut faire l'approximation de prendre pour $[\text{NH}_3]$ la concentration initiale (le diagramme 18.3b montre, par exemple, qu'à la concentration $c_0 = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_4^+] \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{NH}_3] \approx [c_0]$).

Chapitre 20

20.A Dans un couple redox, l'oxydant est d'autant plus fort que le réducteur est faible. Si l'oxydant d'un couple A est plus fort que celui d'un couple B, le réducteur du couple B est toujours plus fort que celui du couple A.

20.B Si on attribue le N.O. $-II$ à l'oxygène, celui de H dans H_2O_2 doit être $+II$ (est-ce concevable ?) et celui du fer dans Fe_3O_4 est $+8/3$ (or les N.O. sont des nombres entiers). Commentaires dans la suite du texte.

20.C Les deux expressions : $(0,06 \text{ V}/2) \log_{10} \left[[\text{Cl}^-]^2 / p_{\text{Cl}_2} / p^0 \right]$ et $(0,06 \text{ V}/1) \log_{10} \left[[\text{Cl}^-] / (p_{\text{Cl}_2} / p^0)^{1/2} \right]$ sont mathématiquement équivalentes (mais il faut prendre garde que la valeur de n soit cohérente avec celle des exposants dans le quotient de réaction).

20.D Cathode : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

Anode : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$

$\ominus \text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Cl}^- \mid \text{Cl}_2^{\oplus}$

Chapitre 21

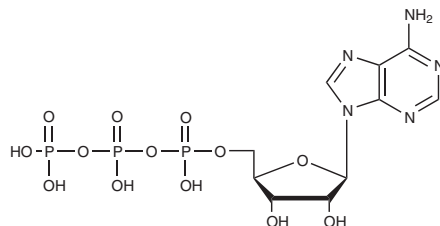
21.A Le prix Nobel de chimie 2006 a récompensé l'américain Roger Kornberg pour ses travaux fondamentaux sur un des éléments-clés de la vie, la transcription des gènes.

21.B Les aliments sont des exemples d'échange de matière ; la chaleur dégagée par un cycliste lors de la montée de l'Alpe d'Huez constitue un exemple d'échange d'énergie.

21.C $\text{NADH} + \text{CoQ} + \text{H}^+ = \text{NAD}^+ + \text{CoQH}_2$ où CoQ et CoQH_2 représentent l'ubiquinone et l'ubiquinol.

$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{cytcFe}^{2+} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CytFe}^{3+}$ où cytcFe^{2+} et CytFe^{3+} représentent le cytochrome Fe^{2+} et le cytochrome Fe^{3+} .

21.D En absence de maladie, l'énergie excédentaire est normalement dissipée sous forme de chaleur de telle sorte que sa température reste constamment égale à 37°C . Si tel n'est pas le cas, la température du corps humain croît jusqu'à la mort du patient.



Adénosine triphosphate

Chapitre 22

22.A $50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 180 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1} = 3 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} = 50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 $12 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} = 200 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 2 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{t}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 $36 \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 6 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1} = 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

22.B $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 (+ \text{Ar}) = 2 \text{NH}_3 (+ \text{Ar})$

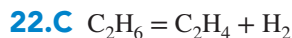
$$\text{Bilan sur } \text{N}_2 : F_{\text{N}_2, \text{e}} = F_{\text{N}_2, \text{s}} + \frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} + \iiint r_{\text{N}_2}^{\text{C}} dV$$

$$\text{Bilan sur } \text{H}_2 : F_{\text{H}_2, \text{e}} = F_{\text{H}_2, \text{s}} + \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} + \iiint r_{\text{H}_2}^{\text{C}} dV$$

$$\text{Bilan sur } \text{NH}_3 : \iiint r_{\text{NH}_3}^{\text{F}} dV = F_{\text{NH}_3, \text{s}} + \frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt}$$

$$\text{Bilan sur Ar : } F_{\text{Ar,e}} = F_{\text{Ar,s}} + \frac{dn_{\text{Ar}}}{dt}$$

L'argon n'est ni formé, ni consommé au cours de la réaction ; c'est pour cela que le bilan ne comporte pas de terme impliquant une vitesse.



$$r = \frac{Q_s C_{\text{C}_2\text{H}_4, \text{s}}}{V} = \frac{1,1 \times 4,81 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} \\ = 5,29 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

22.D La vitesse est multipliée par :

Ordre 1 : 2 ; Ordre 2 : $2^2 = 4$; Ordre 0 : 1 (inchangée) et Ordre $\frac{1}{2}$: $2^{\frac{1}{2}} = 1,4$.

22.E Après 150 min, la quantité de A est réduite à $\frac{1}{8}$ de sa valeur initiale, donc 150 min représente $3t_{1/2(A)}$ (cf. fig. 22.7b) et $t_{1/2(A)}$ est égal à $150 \text{ min}/3 = 50 \text{ min}$.

$$k = 0,693/t_{1/2(A)} = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Si

$$C_A^0 / C_A = 100$$

on obtient :

$$t = 4,6/1,39 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 331 \text{ min}.$$

Variante : on peut aussi calculer immédiatement k à partir des données expérimentales ($C_A^0 / C_A = 2/0,25 = 8$) soit $k = \ln(C_A^0 / C_A)/t = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Chapitre 23

23.A Elles sont pratiquement toutes inefficaces.

23.B On considère qu'un atome, ou un ion, a globalement une symétrie sphérique (puisqu'on lui attribue un rayon). S'agissant de collisions entre des particules sphériques, il n'y a pas de mauvaises orientations.

23.C 6 objets. C'est l'opération la plus longue à réaliser qui détermine la cadence.

23.D En prenant son élan, il acquiert de l'énergie cinétique, qui se transforme en énergie potentielle pendant la première partie du saut (partiellement, sinon le sauteur aurait une vitesse nulle au sommet de son saut). Cette énergie potentielle se retransforme en énergie cinétique pendant la seconde partie du saut.

Solutions des exercices

Chapitre 1

Énoncés p. 26

1.a m : nombre de masse A ; n = numéro atomique Z ; p : charge d'un ion (ex. H^+ , S^{2-}) ; q : indice dans une formule moléculaire (ex. H_2O).

1.b ^{19}F : mêmes informations ($Z = 9$ indique qu'il s'agit du fluor ; le symbole F donne la même information). $_9F$: on ne sait pas de quel isotope du fluor il s'agit.

1.c F : 10, 9, 9. – Ca : 20, 20, 20. – U : 146, 92, 92. – Mg^{2+} : 12, 12, 10. – Cr^{3+} : 28, 24, 21. – I^- : 74, 53, 54. – Ag^+ : 61, 47, 46. – Se^{2-} : 45, 34, 36 – Rn : 136, 86, 86.

1.d Ce nombre est 16. Oui pour Ar^{2+} .

1.e Urée : 46,7 % ; Nitrate d'ammonium : 35 % ; Guanidine : 71,2 %.

1.f $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 162 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,7407 = 120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit 10 fois la masse molaire atomique de C ; l'indice de C est donc 10. Même raisonnement pour H , et pour N dont la teneur se trouve par différence ($\% N = 100 - (74,07 + 8,64) = 17,29$).

1.g Pourcentage atomique : 80,18 % d'isotope 11,009 et 19,82 % d'isotope 10,010. Pourcentage massique : 81,65 % d'isotope 11,009 et 18,35 % d'isotope 10,010.

Chapitre 2

Énoncés p. 45

2.a 1. $^4_2\alpha$ 2. $^{228}_{89}\text{Ac}$ 3. $^{29}_{15}\text{P}$ 4. ^3_1H 5. $^{240}_{93}\text{Np}$ 6. $^{240}_{95}\text{Am}$

2.b 1. $^{27}_{13}\text{Al} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{30}_{15}\text{P} + ^1_0\text{n}$ 3. $^{23}_{11}\text{Na} + ^1_1\text{H} \rightarrow ^{23}_{12}\text{Mg} + ^1_0\text{n}$

2. $^6_3\text{Li} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^7_3\text{Li} + ^1_1\text{H}$ 4. $^{15}_7\text{N} + ^1_1\text{H} \rightarrow ^{12}_6\text{C} + ^4_2\text{He}$

2.c 1 $\text{Ci} = 3,7 \cdot 10^{10}$ désintégrations par seconde. Chaque seconde la source doit évacuer une charge égale à $3,7 \cdot 10^{10} \times 2 \times \text{charge de l'électron}$ ($1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb), soit une charge de $1,2 \cdot 10^{-8}$ coulomb. 1 ampère = 1 coulomb/s, donc l'intensité du courant est $1,2 \cdot 10^{-8}$ ampère.

Chapitre 3

Énoncés p. 76

3.a 0,1 nm pour l'électron, $8 \cdot 10^{-34}$ m pour l'étudiant.

Pour l'électron de l'atome d' H , les vitesses sont de l'ordre de $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et les distances électron – noyau de l'ordre du nm. Une incertitude (pourtant importante dans ce cas) sur sa vitesse entraîne une incertitude (toute aussi importante) sur sa position. Quant à l'étudiant, Δx n'a aucun sens physique. Si les relations de Heisenberg sont incontournables à l'échelle des particules élémentaires, elles n'ont aucune incidence au niveau macroscopique.

3.b Couche N , quatre sous-couches : $4s$ (2 él), $4p$ (6 él), $4d$ (10 él), $4f$ (14 él).

3.c Voir annexe 3. Br^- : ajouter 1 électron $4p$ · Al^{3+} : enlever les 3 électrons de la couche M · Sr^{2+} : enlever les 2 électrons $5s$ · Cs^+ : enlever l'électron $6s$ · S^{2-} : ajouter 2 électrons $3p$.

3.d

	Doublets	Électrons célibataires	Cases vides
S	2	2	0
B	1	1	2
As	1	3	0
Rb	0	1	3
Xe	4	0	0

3.e États excités : 1, 2, 3. État fondamental : 4. Impossibles : 5. (3 électrons dans la même case, deux d'entre eux sont nécessairement décrits par les mêmes valeurs des nombres quantiques), 6. (il n'existe pas de niveau 2d).

3.f Première raie : $n_2 = n_1 + 1$; dernière raie : $n_2 = \infty$.

Lyman : $9,11 \cdot 10^{-8} \text{ m} - 1,21 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ (UV).

Balmer : $3,65 \cdot 10^{-7} \text{ m} - 6,51 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ (UV proche, visible).

Paschen : $8,28 \cdot 10^{-7} \text{ m} - 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ (IR).

3.g $\Delta E = 13,6 (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \text{ eV} = 21,76 \cdot 10^{-19} (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \text{ J} = h\nu$;

$f = 3,287 \cdot 10^{14} (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \text{ s}^{-1}$;

Par identification avec la formule 3.2, on tire $R_\infty \cdot c = 3,287 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ d'où $R_\infty = 1,0964 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ (erreur relative, par rapport à la valeur observée, inférieure à 1/1 000).

3.h $D(r) = 4\pi r^2 \Psi^2 = 4(Z^3/a_0^3) r^2 \exp(-2Zr/a_0)$ qui a pour dérivée première :

$$D'(r) = 8(Z^3/a_0^3) r [1 - Zr/a_0] \exp(-2Zr/a_0)$$

qui s'annule pour $r = 0$, l'infini et $r = a_0/Z$ qui correspond au maximum de la courbe 3.7

soit $r = a_0$ pour H, $a_0/2$ pour He^+ , $a_0/3$ pour Li^{++} .

Chapitre 4

Énoncés p. 104

4.a Voir annexe 3.

4.b 1. Ca ; 2. Ge ; 3. Os ; 4. Gd.

4.c 1. $Z = 118$. K, L, M, N, O, $6s^2$, $6p^6$, $6d^{10}$, $7s^2$, $7p^6$;

2. $Z = 119$. Même configuration + $8s^1$.

3. En dessous de Bi ($Z = 83$) ; même configuration qu'en 1., mais $7p^3$ au lieu de $7p^6$.

4.d He, $1s^2$, $E = 2\varepsilon_{1s}$, $\varepsilon_{1s} = -A(Z - \sigma)^2 = -A(2 - \sigma)^2$

$E = -2A(2 - \sigma)^2 = -79 \text{ eV}$ avec $A = 13,6 \text{ eV}$.

$(2 - \sigma)^2 = 2,904$ d'où les deux racines :

$\sigma = 0,296$ et $\sigma = 3,704$ (mais physiquement inacceptable) ; Slater propose $\sigma_{1s} = 0,30$.

4.e La seule différence entre ces espèces susceptible d'expliquer leurs propriétés est la composition de leurs noyaux, dont les charges sont différentes. Il est inutile de calculer les CNE [4.4.2], puisque les termes correctifs à retrancher de Z seront les mêmes dans tous les cas. Le classement par rayons croissants peut se faire directement à partir de la charge des noyaux : $\text{Sc}^{3+} < \text{Ca}^2 < \text{K}^+ < \text{Ar} < \text{Cl}^- < \text{S}^{2-}$.

4.f Dans l'intervalle indiqué, les quanta (photons) de plus grande énergie correspondent à la plus grande fréquence, c'est-à-dire à la plus petite longueur d'onde (400 nm). Leur fréquence est : $\nu = c/\lambda = 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}/4,00 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 7,495 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, et leur énergie vaut $h\nu = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 7,495 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 4,966 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, ou encore $4,966 \cdot 10^{-19} \text{ J}/1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 3,1 \text{ eV}$. Toutes les énergies d'ionisation du tableau 4.3 sont supérieures à cette valeur.

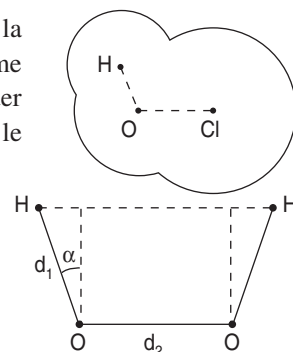
4.g	He	Li	Be	B	C	N	O	F
$I_1(\text{eV}) =$	24,2	5,7	7,9	9,8	11,5	13	14,2	15,2
	Na	Mg	Al	Si				
$I_1(\text{eV}) =$	7,3	9,1	10,7	12,3				

(attention : pour $n = 4$, $n^* = 3,7$)

4.h En appelant r les rayons de covalence, on a : $r_{\text{Br}} + r_{\text{F}} = 0,178 \text{ nm}$ et $2r_{\text{Br}} = 0,228 \text{ nm}$, d'où $r_{\text{F}} = 0,064 \text{ nm}$. En appelant R_{F} le rayon de van der Waals de F, égal à $0,135 \text{ nm}$ (tableau 4.4), la longueur totale de la molécule F_2 est :

$$2r_{\text{F}} + 2R_{\text{F}} = 0,398 \text{ nm}$$

4.i Les distances entre les centres (noyaux) des atomes sont égales à la somme des deux rayons de covalence. L'encombrement de chaque atome est représenté par une circonférence, de rayon égal à son rayon de van der Waals, tracée en prenant son noyau comme centre. On ne conserve que le contour extérieur de la figure obtenue. Exemple : $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$

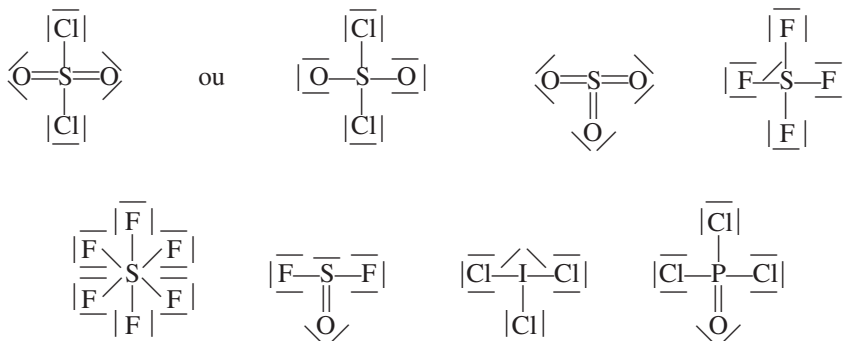


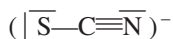
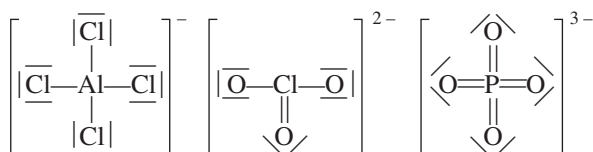
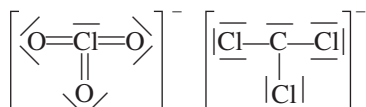
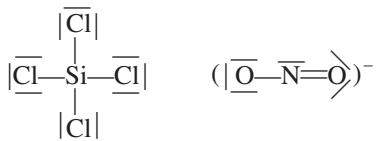
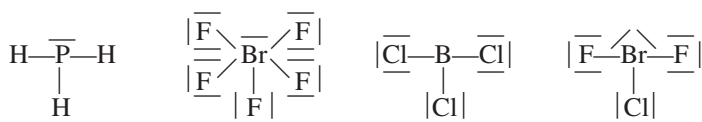
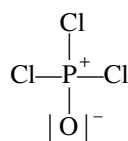
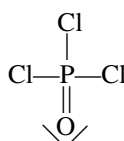
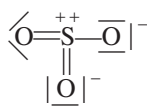
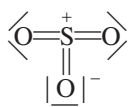
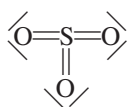
4.j $d_{\text{H-H}} = d_2 + 2d_1 \sin \alpha$
 $d_1 = r_{\text{O}} + r_{\text{H}} = 0,066 + 0,037 = 0,103 \text{ nm}$
 $d_2 = 2r_{\text{O}} = 2 \times 0,066 = 0,132 \text{ nm}$
 $\alpha = 101^\circ - 90^\circ = 11^\circ$
 $d_{\text{H-H}} = 0,171 \text{ nm}$

Chapitre 5

Énoncés p. 146

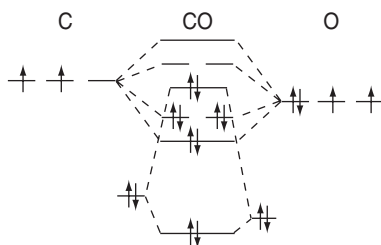
5.a Souvent deux ou plusieurs structures, correspondant à des états de valence différents des atomes concernés, peuvent être envisagées pour un même composé. Une seule a été retenue ici ; c'est celle dans laquelle l'atome central forme le maximum de liaisons, à partir d'un nombre maximal d'électrons impairs. Mais d'autres schémas peuvent être considérés comme corrects (cf., à titre d'exemple, le cas de SO_2Cl_2). Les doublets libres n'ont pas toujours été représentés sur F et Cl.



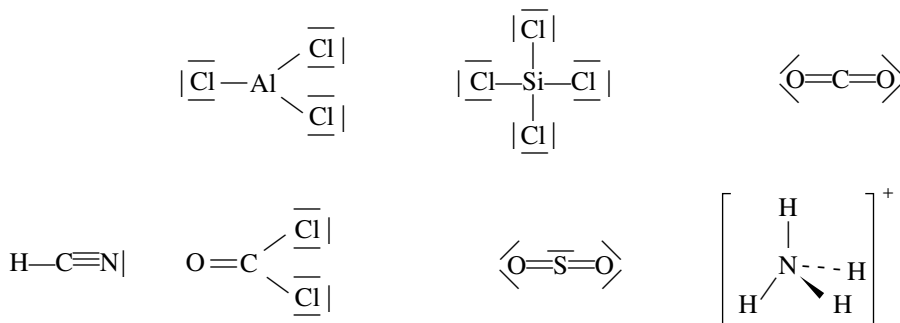
**5.b**

5.c a. oui ; b. oui ; c. non ; d. non ; e. oui ; f. non.

5.d Li_2 : 2 électrons σ_s ; Be_2 : 2 électrons σ_s + 2 électrons σ_s^* (ordre de liaison nul) ; B_2 : 2 électrons σ_s + 2 électrons σ_s^* + 2 électrons célibataires π_x et π_y (paramagnétique) ; C_2 : 2 électrons σ_s + 2 électrons σ_s^* + 4 électrons π_x et π_y ; Ne_2 : tous les niveaux occupés par les doublets (ordre de liaison nul). La plus stable est N_2 (ordre de liaison 3).

5.e

5.f



5.g Le carbone central est « sp » et les deux carbones extrêmes sont « sp² ». Le squelette est linéaire ; les deux liaisons carbone-carbone utilisent les deux orbitales hybrides du carbone central. Les deux groupes CH₂, chacun plan, sont dans deux plans perpendiculaires ; chacune des deux liaisons π utilise l'une des deux orbitales p non hybridées du carbone central, dont les axes sont perpendiculaires.

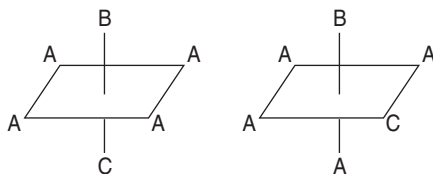
Chapitre 6

Énoncés p. 163

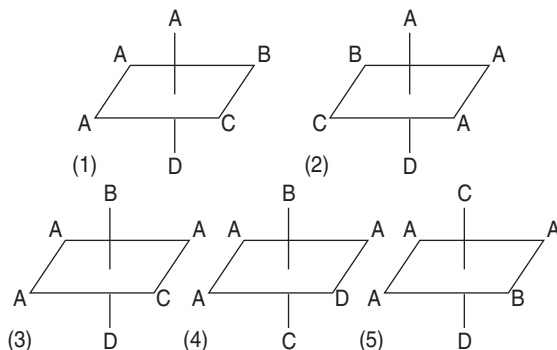
- 6.b**
- Linéaires : CS₂, NO₂⁺.
 - Coudées : SO₂ (120°), Cl₂O (109°), HClO (109°), SeH₂ (109°), NO₂⁻ (120°), O₃ (120°).
- 6.c**
- | | |
|--|--|
| H ₂ N—NH ₂ | (rotation autour de la liaison N—N) ; |
| H ₂ C = O | (molécule bloquée plane) ; |
| HC ≡ C—CH ₃ | (rotation autour de la liaison simple C—C, mais toujours la même conformation) ; |
| CH ₃ —O—CH ₃ | (rotation indépendante de chaque méthyle) ; |
| H ₂ C = C = CH ₂ | (molécule bloquée). |

6.d a. Ion de la forme MA₄BC.

Deux diastéréoisomères, non chiraux :



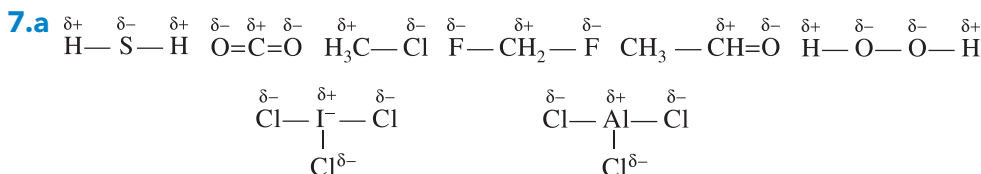
b. Ion de la forme MA_3BCD :



(1) et (2) sont chiraux et constituent un couple d'énantiomères. Tous les autres sont des relations de diastéréoisomérie.

Chapitre 7

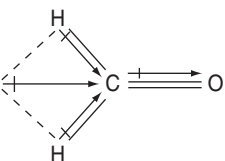
Énoncés p. 184



7.b Le moment moléculaire éventuel est la résultante des moments des deux liaisons $\text{C}-\text{Cl}$. Les autres liaisons ($\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$) ne sont pas, ou très peu, polarisées.

$$\mu_{\text{ortho}} > \mu_{\text{méta}} ; \mu_{\text{para}} = 0.$$

7.c On admet que les liaisons $\text{C}-\text{H}$ et la liaison $\text{C}=\text{O}$ forment trois triangles de 120° . Le moment résultant des deux liaisons $\text{C}-\text{H}$ vaut $2(0,40 \cdot \cos 60^\circ) = 0,40 \text{ D}$. Il s'ajoute au moment de la liaison $\text{C}=\text{O}$, colinéaire et de même sens, et le moment moléculaire vaut donc $0,40 + 2,3 = 2,70 \text{ D}$.



7.d CCl_4 a une structure tétraédrique régulière. La résultante des moments de liaison est nulle.

7.e La couche externe de Hg comporte deux électrons s ($6s^2$). Pour décrire HgCl , on doit considérer Hg dans l'état de valence $6s^1$, $6p^1$; HgCl comporte donc un électron célibataire et il devrait être paramagnétique. Il est en fait diamagnétique, ce qui conduit à lui attribuer la formule Hg_2Cl_2 (ou $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$, la liaison $\text{Hg}-\text{Hg}$ étant formée à partir du deuxième électron célibataire de chaque atome Hg).

7.f La compression d'un gaz réduit la distance moyenne des molécules. Lorsque celle-ci devient suffisamment faible, les forces d'interaction peuvent faire s'agréger les molécules pour constituer une phase condensée, le liquide.

7.g B donne lieu à une association par liaison H intermoléculaire. Dans A, $\text{CH}=\text{O}$ et OH sont prioritairement engagés dans une liaison H intramoléculaire (chélation).

Chapitre 8

Énoncés p. 212

Masse et quantité de matière

8.a Elle dépend du choix fait d'un élément de référence ($^{12}_6\text{C}$) et de la fixation arbitraire de sa masse atomique à 12,00000.

8.b Résultats exprimés en mol :

a. 0,20 ; **b.** $6,24 \cdot 10^{-6}$; **c.** $2,92 \cdot 10^{-2}$; **d.** $2,67 \cdot 10^3$; **e.** $3,57 \cdot 10^{-2}$; **f.** $2,07 \cdot 10^{-1}$.

8.c $m(\text{Cu}) = 12,71 \text{ g}$; $m(\text{CH}_4) = 8,015 \text{ g}$; $m(\text{SiO}_2) = 0,84 \text{ g}$; $m(\text{KBr}) = 535,55 \text{ g}$; $m(\text{CaSO}_4) = 286,32 \text{ g}$; $m(\text{O}_2) = 1\,427,68 \text{ g}$.

8.d 50 g de KClO_3 (soit 0,41 mol, contenant $35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,41 \text{ mol} = 14,5 \text{ g}$ de chlore).

8.e 1 mg d'aspirine = $5,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$, soit $3,34 \cdot 10^{18}$ molécules. Si le volume du corps vaut 70 litres, soit $7 \cdot 10^4 \text{ cm}^3$, il parvient $3,34 \cdot 10^{18} / 7 \cdot 10^4 = 4,78 \cdot 10^{13}$ molécules d'aspirine dans chaque cm^3 du corps (presque 50 000 milliards, et un comprimé d'aspirine en contient 500 mg... !).

$pV = (m/M)RT$; m/V étant, par définition, la masse volumique ρ du gaz (à la pression p et à la température T), on peut aussi écrire : $pM = \rho RT$.

8.f a. Quantité d'éthylène :

$$n = pV/RT = (1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \times (1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3) / (8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K}) = 0,41 \text{ mol}$$

Quantité de dihydrogène : $n = pV/RT$, avec p = pression totale – pression partielle de l'éthylène, soit $5 \cdot 10^5 \text{ Pa} - 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 3,99 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $n = 1,61 \text{ mol}$.

b. 0,41 mol d'éthylène et 0,41 mol de dihydrogène disparaissent, pour donner 0,41 mol d'éthane. Il reste $1,61 \text{ mol} - 0,41 \text{ mol} = 1,20 \text{ mol}$ de dihydrogène. Le mélange final contient donc au total $0,41 \text{ mol} + 1,20 \text{ mol} = 1,61 \text{ mol}$ de gaz. La pression totale est réduite proportionnellement à la quantité totale des gaz :

$$p = (5 \text{ bars}) \times (1,61 \text{ mol}) / (2,02 \text{ mol}) = 3,98 \text{ bar}$$

8.g À 200°C (473 K), et sous 0,92 bar ($9,33 \cdot 10^4 \text{ Pa}$), sans décomposition, 0,2 mol de PCl_5 gazeux occuperait un volume $V = nRT/p = 8,43 \text{ litres}$. Il y a donc eu dissociation. 12,6 litres est le volume occupé (à 473 K , sous 0,92 bar) par 0,3 mol de gaz. Si x est la quantité de PCl_5 qui s'est dissociée, il en reste $0,2 - x$ et s'il s'est formé x mol de PCl_3 ainsi que x mol de Cl_2 . La quantité totale de gaz est donc $(0,2 \text{ mol} - x) + 2x = 0,3 \text{ mol}$; $x = 0,1 \text{ mol}$.

8.h $\bar{E}$ varie proportionnellement à T . $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ et $400^\circ\text{C} = 673 \text{ K}$. $673/298 = 2,26$.

$\bar{v}$ varie comme la racine carrée de T . Entre 25°C et 400°C , elle est multipliée par $\sqrt{2,26} = 1,5$.

8.i $\frac{3}{2} kT \times N = \frac{3}{2} RT$. C'est la somme des énergies cinétiques des N molécules (de même, quand on

multiplie la note moyenne d'une classe par le nombre d'élèves on obtient un nombre qui est la somme des notes individuelles des élèves).

8.j $\bar{v} = (8 kT/\pi m)^{1/2} = 425 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (m = masse d'une molécule $\text{O}_2 = M_{\text{O}_2}/N_A = (32 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) / (6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$).

$$\sqrt{v^2} = (3kT/m)^{1/2} = 461 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

8.k $p = (3nN / 2V)(\overline{mv^2} / 2)$, avec $nN = 2 \cdot 10^{23}$,

$$V = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$m = 70,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^{-3} / N = 1,18 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \text{ et } \overline{v^2} = (5 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 = 2,5 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}.$$

$$p = 1,97 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

T se calcule à partir de $\overline{mv^2} / 2 = 3kT / 2$; $T = 712\text{K}$.

L'utilisation de la loi du gaz parfait, avec $n = 0,33 \text{ mol}$, donne $p = 1,95 \cdot 10^6 \text{ Pa}$.

Chapitre 9

Énoncés p. 247

9.a Le chlorure de césium cristallise dans le réseau cubique, la maille élémentaire est constituée de la manière suivante :

- les ions Cl^- constituent un réseau cubique simple CS ;
- les ions Cs^+ occupent tous les sites cubiques de ce réseau.

Le nombre de groupements formulaires par maille, Z , est égal à 1.

La masse volumique, ρ , de CsCl est reliée au volume de la maille V , au nombre de groupements formulaires par maille Z , à la masse molaire du groupement formulaire et à la constante d'Avogadro par la relation :

$$\rho = \frac{MZ}{VN_A}$$

Ainsi pour calculer le paramètre de maille a , il faut dans un premier temps calculer le volume de la maille ($V = a^3$).

La masse molaire du groupement formulaire est égale à : $M = M_{\text{Cs}} + M_{\text{Cl}} = 132,9 + 35,45 = 168,35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La masse volumique du composé est égale à $\rho = 3,97 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 3,97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$:

$$V = \frac{MZ}{\rho N_A} = a^3$$

$$\text{d'où} \quad a = \sqrt[3]{\frac{168,35 \times 1}{3,97 \times 6,02 \cdot 10^{23}}} = 0,413 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,413 \text{ nm}$$

La distance CsCl est reliée au paramètre de maille en considérant la tangence des ions Cs^+ et Cl^- suivant la grande diagonale du cube) :

$$d_{\text{Cs-Cl}} = \frac{1}{2}(\sqrt{3}a) = 0,358 \text{ nm}$$

9.b Le chrome cristallise dans le réseau cubique centré avec un paramètre de maille $a = 0,2884 \text{ nm}$ et une masse volumique $\rho = 7,19 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 7,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

La masse volumique, ρ , du chrome est reliée au volume de la maille V , au nombre de groupements formulaires Z , à la masse molaire du groupement formulaire et à la constante d'Avogadro par la relation :

$$\rho = \frac{MZ}{VN_A} \quad \text{d'où} \quad N_A = \frac{MZ}{V\rho}$$

Ainsi, pour calculer la constante d'Avogadro, il faut donc connaître le volume de la maille ($V = a^3$), le nombre de groupements formulaires par maille ($Z = 2$), la masse molaire du chrome ($M = 51,996 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et la masse volumique ($\rho = 7,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) :

$$N_A = \frac{51,996 \times 2}{(0,2884 \cdot 10^{-7})^3 \times 7,19} = 6,0295 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

9.c Le cuivre cristallise dans le réseau cubique à faces centrées, son rayon atomique est de 0,128 nm. Pour calculer la valeur du paramètre de maille, a , il faut considérer que le réseau cubique à faces centrées est un réseau compact, les atomes sont donc tangents le long de la diagonale d'une face du cube. Ainsi :

$$a\sqrt{2} = 4R_{\text{Cu}} \quad \text{d'où} \quad a = 2\sqrt{2}R_{\text{Cu}} = 0,362 \text{ nm}$$

La plus courte distance entre deux atomes de cuivre ($d_{\text{Cu-Cu}}$) est égale à : $d_{\text{Cu-Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 2R_{\text{Cu}}$
 $d_{\text{Cu-Cu}} = 0,256 \text{ nm}$

La masse volumique du cuivre se calcule simplement à partir de la relation ci-dessous sachant que le nombre de groupements formulaires par maille Z vaut 4, que le volume de la maille vaut a^3 et que la masse molaire du cuivre (M) est égale à $63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\rho_{\text{Cu}} = \frac{MZ}{VN_A} = \frac{63,55 \times 4}{(0,362 \cdot 10^{-7})^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}} = 8,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Chapitre 10

Énoncés p. 259

10.a La solution de soude a été diluée. Sa concentration en soude a diminué. La quantité de soude n'a pas changé.

Soit c_x la concentration instantanée de l'acide : à l'instant t , si on prélève 10 cm^3 de solution, la quantité d'acide à doser est $(10 \text{ cm}^3) \times c_x$. Pour arrêter la variation de la concentration d'acide, il faut diluer la solution prélevée pour diminuer la vitesse de la réaction qui consomme (ou fournit) l'acide. La quantité d'acide contenue à l'instant t n'est plus modifiée et peut être dosée.

10.b a) : 2 phases ; b) : 3 phases ; c) : 2 phases ; d) : 3 phases.

Chapitre 11

Énoncés p. 273

Calculs de chaleur, de travail, de variation d'énergie interne

11.a 10 cm. Le poids ($P = mg$) d'une masse de 1 kg est d'environ 10 N ($g \approx 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$) ; $10 \text{ N} \times 0,1 \text{ m} = 1 \text{ J}$.

11.b Masse d'un individu 75 kg ; poids $\approx 750 \text{ N}$; hauteur des cinq étages 15 m. $W = 750 \text{ N} \times 15 \text{ m} = 11\,250 \text{ J}$.

2 500 petites calories = $2\,500 \text{ cal} \times 4,18 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1} = 10\,450 \text{ J}$; cette énergie ne permettrait même pas de monter ces cinq étages. Il s'agit donc nécessairement de kilocalories.

11.c Les volumes sont $V_I = 8,15 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, sous 3 atm ($= 3,039 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), et $V_F = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ sous 1 atm ($= 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$).

$$\text{ACB : } W = -p_F (V_F - V_I) = -1,65 \text{ kJ.}$$

$$\text{AB : } W = -nRT \cdot \ln(V_F/V_I) = -2,720 \text{ kJ.}$$

$$\text{ADB : } W = p_I (V_F - V_I) = -4,97 \text{ kJ.}$$

Le point D ne peut être ainsi atteint qu'à une température $T = pV/nR = 895 \text{ K}$.

11.d Dans les deux premiers cas, le système est certainement très loin de l'équilibre en cours de transformation (en particulier, température non uniforme). En raison de sa lenteur, la vaporisation de l'eau à température ordinaire se rapproche plus de la réversibilité.

Applications du premier principe de la thermodynamique

11.e Les états finals sont les mêmes, mais non les états initiaux : il y a plus d'énergie interne dans le ressort comprimé (énergie potentielle) ; sa dissolution s'accompagne donc d'une plus grande diminution ΔU d'énergie interne. W est le même dans les deux cas (même volume gazeux dégagé), Q est donc différent ; la dissolution du ressort comprimé dégage plus de chaleur.

11.f Le travail produit contre la pression extérieure est :

$$W = -nRT \ln(V_F / V_I)$$

$$W = -(1 \text{ mol}) \times (8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (273 \text{ K}) \times \ln 3 = -2\,492 \text{ J.}$$

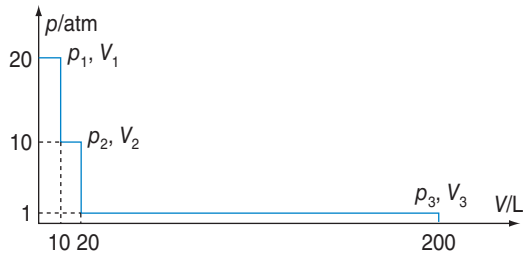
11.g

1^{re} étape, de p_1, V_1 à p_2, V_2 :

$$W = -p_2(V_2 - V_1) = 1,013 \cdot 10^4 \text{ J}$$

2^e étape, de p_2, V_2 à p_3, V_3 :

$$W = -p_3(V_3 - V_2) = 1,823 \cdot 10^4 \text{ J}$$



L'énergie interne du gaz n'a pas varié, puisque sa température n'a pas varié (loi de Joule). Il a reçu de l'extérieur une quantité de chaleur égale en valeur absolue au travail qu'il a fourni ($2,836 \cdot 10^4 \text{ J}$).

Chapitre 12

Énoncés p. 288

Variations d'entropie

12.a a) Oui ; S est une fonction d'état et ΔS est indépendant du chemin suivi ;

b) pas nécessairement ; Q_{irrev}/T n'est pas la variation d'une fonction d'état.

12.b Les valeurs faibles concernent des corps à l'état condensé, liquide ou, surtout, solide (le plus ordonné) ; les valeurs élevées concernent des corps à l'état gazeux (désordonné).

12.c La même quantité de chaleur échangée donne lieu à une variation d'entropie d'autant plus grande que l'échange a lieu à température plus basse. La perte d'entropie de l'eau chaude est donc *a priori* inférieure au gain de l'eau froide. Les deux ΔS peuvent se calculer [9.4.4] : $n = 55,5 \text{ mol}$; $C_{p,m} = 75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Eau froide : $\Delta S = +276 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; eau chaude $\Delta S = -259 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta S_{\text{global}} = +17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

12.d Pour une telle réaction, dH est positif (dissociation endothermique) et dS également (augmentation du nombre de particules), $dG_{T,p}$ est nécessairement négatif pour $T > dH/dS$.

12.e Pour une réaction spontanée, $dS_T^0 = d_e S_T^0 + d_i S$ avec $d_i S > 0$ et $d_e S_T^0 = dH_T^0 / T$. On a donc $dG_T^0 = Td_i S \neq dH_T^0 - TdS_T^0$.

Chapitre 13

Énoncés p. 306

13.a a. Les fractions molaires sont :

$$x_{N_2} = \frac{0,1 \text{ mol}}{0,1 \text{ mol} + 0,3 \text{ mol}} = 0,25 \quad x_{Ar} = \frac{0,3 \text{ mol}}{0,1 \text{ mol} + 0,3 \text{ mol}} = 0,75$$

et les pressions partielles sont :

$$p_{N_2} = 1 \text{ bar} \times 0,25 = 0,25 \text{ bar}$$

$$p_{Ar} = 1 \text{ bar} \times 0,75 = 0,75 \text{ bar}$$

b. 4,4 g de $CO_2 = 0,1$ mole ; on a donc au total 0,5 mole de gaz.

– Pression constante (1 bar) : les fractions molaires sont $x_{N_2} = 0,2$; $x_{Ar} = 0,6$; $x_{CO_2} = 0,2$; les pressions partielles $p_{N_2} = 0,2$ bar, $p_{Ar} = 0,6$ bar et $p_{CO_2} = 0,2$ bar.

– Volume constant : les fractions molaires sont les mêmes, mais la pression totale a augmenté, puisque n a augmenté ($p = nRT / V$). Elle vaut $1 \text{ bar} \times 0,5 / 0,4 = 1,25$ bar. Les pressions partielles valent :

$$p_{N_2} = 1,25 \text{ bar} \times 0,2 = 0,25 \text{ bar.}$$

$$p_{Ar} = 1,25 \text{ bar} \times 0,6 = 0,75 \text{ bar.}$$

$$p_{CO_2} = 1,25 \text{ bar} \times 0,2 = 0,25 \text{ bar.}$$

Chapitre 14

Énoncés p. 331

14.a Il faut successivement : **a.** chauffer la glace de 268 K à 273 K ; **b.** la faire fondre à 273 K ; **c.** chauffer l'eau de 273 K à 373 K ; **d.** la vaporiser à 373 K ; **e.** chauffer la vapeur de 373 K à 383 K. Les transformations a, c et e nécessitent de donner à la glace les chaleurs $Q_p = nC_{p,m} \Delta T$ avec $n = \frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 5,55 \text{ mol}$; $C_{p,m}(H_2O, z)$ = capacités calorifiques molaires de l'eau ($z = s$ pour la glace, $z = l$ pour l'eau liquide, et $z = g$ pour la vapeur).

Les transformations b et c nécessitent de donner à la glace les chaleurs $Q_p = n\Delta_t H_m^0(H_2O)$ (avec pour b, $t = \text{fus}$ et pour d, $t = \text{vap}$). Au total, on trouve : $Q_p = 322,2 \text{ kJ}$.

14.b Pour échauffer de 20 °C à 50 °C 250 mL de lait (équivalent à 13,9 mol d'eau), il faut fournir une chaleur :

$$Q_{p,1} = nC_{p,m} \Delta T = (13,9 \text{ mol}) \times (75,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (30 \text{ K}) = 31\,400 \text{ J.}$$

Cette chaleur provient de la condensation d'une quantité n' de vapeur d'eau à 100 °C :

$$Q_{p,2} = -n' \Delta_{\text{vap}} H(\text{eau}) = -n' \times 44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

et du refroidissement de l'eau condensée à 100 °C à 50 °C :

$$Q_{p,3} = n' \times C_{p,m} \times \Delta T = -n' \times (75,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (50 \text{ K}) = -n' \times (3765 \text{ J})$$

La conservation de l'énergie thermique implique que :

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$$

soit $n' = 0,66 \text{ mol d'eau} = 11,8 \text{ g}$.

Le volume de liquide augmentera donc de 11,8 mL.

14.c Comme la détente du gaz est isotherme, le travail qu'il a fourni doit être emprunté au thermostat, ce qui provoque la congélation d'une quantité n d'eau.

On a donc : $W - n\Delta_{\text{fus}}H(\text{glace}) = 0$

$$\text{soit } n = \frac{2942 \text{ J}}{6000 \text{ J mol}^{-1}} = 0,415 \text{ mol} \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 7,47 \text{ g}$$

14.d Le volume d'une mole d'eau (18 mL) est négligeable devant celui d'une mole de vapeur à 373 K ($3,06 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$). La variation de volume accompagnant la vaporisation d'une mole d'eau est donc $\Delta V \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$, et le travail correspondant est :

$$p \Delta V = (1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \times (3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3) \approx 3 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Ce travail est très faible par rapport à l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau : $44 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'énergie fournie au cours de la vaporisation est principalement utilisée dans le travail à fournir contre les forces de cohésion, pour séparer les molécules.

14.e

$$\Delta_{\text{fus}}S_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})}{T_{\text{fus}}} = \frac{6\,000 \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = 22 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}S_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})}{T_{\text{vap}}} = \frac{44\,000 \text{ J mol}^{-1}}{373 \text{ K}} = 118 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

L'augmentation du désordre moléculaire associée à la vaporisation est plus grande que celle qui est associée à la fusion.

14.f On peut calculer $S_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 268 \text{ K}) - S_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 268 \text{ K})$ en passant par des transformations réversibles entre les mêmes états :

– chauffage de la glace de 268 K à 273 K : $\Delta S_1 = 37,6 \ln \frac{273}{268} \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$;

– fusion de la glace à 273 K : $\Delta S_2 = + \frac{6\,000 \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = +22 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$;

– refroidissement de l'eau liquide de 273 K à 268 K : $\Delta S_3 = -(75,3 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times \ln \frac{273 \text{ K}}{268 \text{ K}}$.

On a donc $-\Delta_{\text{fus}}S(\text{H}_2\text{O}, 268 \text{ K}) + \Delta S_1 + \Delta S_2 = (+22,0 + 0,69 - 1,39) \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ avec $\Delta_{\text{fus}}H(\text{H}_2\text{O}, 268 \text{ K}) = 5,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_i S = +0,3 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} > 0$.

La congélation de l'eau surfondue à 268 K est spontanée.

14.g $dG_{268 \text{ K}, p} = dn(\text{H}_2\text{O}) [-\Delta_{\text{fus}}H(\text{H}_2\text{O}, 268 \text{ K}) - 268 \text{ K} (-\Delta_{\text{fus}}S(\text{H}_2\text{O}, 268 \text{ K}))]$

$\frac{dG_{268 \text{ K}, p}}{dn(\text{H}_2\text{O})} \approx -92 \text{ J mol}^{-1} < 0$ La congélation de l'eau surfondue est bien spontanée à 298 K.

14.h Si de l'eau, à 25 °C, est placée dans un cylindre fermé par un piston sur lequel s'exerce une pression de 1 atm, elle est effectivement entièrement à l'état liquide. C'est ce qu'indique le diagramme

d'états. À l'air libre, l'eau se trouve sous une *pression totale* de 1 atm, mais seule compte la pression de la vapeur d'eau, qui est alors une *pression partielle*. L'eau peut se vaporiser tant que, dans l'atmosphère, cette pression partielle n'est pas saturante.

14.i Sous le fil, la pression est plus forte, à température constante. Le point représentatif de l'état du système passe de la région I à la région II (à cause de la pente négative de la droite F dans le diagramme de l'eau) : la glace fond. Mais l'eau de fonte, retenue dans la fente par capillarité, se retrouve à la pression normale et regèle.

14.j Elle est supérieure (cf. diagramme). – L'équation de Clapeyron permet de calculer le rapport dT/dp , c'est-à-dire la variation de T_f pour une variation de pression égale à 1 unité. $T = 273 \text{ K}$; $\Delta_{\text{fus}}H = 5,98 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Question 8.I] : ΔV se calcule à partir des masses volumiques de l'eau et de la glace [8.5.2a] : $\Delta V = -1,629 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, $dT/dp = 7,53 \cdot 10^{-3} \text{ K par atmosphère}$. Entre 1 atm et 0,7 atm ($\Delta p = 0,3 \text{ atm}$), T_f varie de $7,53 \cdot 10^{-3} \times 0,7 = 2,26 \cdot 10^{-3} \text{ K}$. – La variation de volume est beaucoup plus faible que pour la vaporisation.

14.k La condensation de la vapeur en brouillard (nuage) résulte de deux causes : la température est plus basse en altitude, et d'autre part la diminution de pression avec l'altitude provoque une dilatation de l'air, qui le refroidit. – On passe de la zone III à la zone II par un chemin oblique puisque p et T diminuent tous deux ; si le point représentatif pénètre dans la zone I (fort refroidissement) il se forme des grêlons.

14.l L'ébullition se produit si la pression descend au-dessous de la valeur de la pression de vapeur saturante de l'eau, c'est-à-dire 2,33 mbar à 20°C ; cette valeur s'obtient facilement avec une pompe à vide. D'autre part, la vaporisation provoque un refroidissement du liquide ; si ce refroidissement est plus rapide que le réchauffement par l'air ambiant, la température de 0°C peut être atteinte et l'eau se congèle. Ensuite, la glace se sublime.

14.m D'après la courbe 14.2, environ 110°C . À partir du moment où la soupape s'ouvre, la pression ne peut plus augmenter, l'eau se vaporise et la température reste constante.

14.n Le liquide se vaporise progressivement, si le débit du gaz n'est pas trop important (la vaporisation est très rapide et la pression dans la phase gazeuse ne baisse pratiquement pas). – Un manomètre indique la même pression (fonction de la température) jusqu'à ce que la dernière goutte de liquide se vaporise ; ensuite il sort encore (un peu) de gaz, jusqu'à ce que la pression à l'intérieur soit tombée à 1 atm. – La bouteille se refroidit. – Par très grand froid, la pression de vapeur saturante du butane ($\theta_{\text{vap}} = 0,5^\circ\text{C}$ sous 1 atm) devient très faible et le gaz ne sort pas ; il vaut mieux utiliser le propane.

14.o 65 % de la pression de vapeur saturante à $20^\circ\text{C} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \times 0,65 = 1,49 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$. Il faut calculer la température à laquelle cette pression de vapeur est saturante. La courbe 14.2 n'est pas utilisable, mais la relation de Clausius-Clapeyron (seconde formulation, § 14.2.1b) donne $T = 282 \text{ K}$ (9°C).

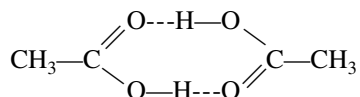
14.p On remplace continuellement par de l'air frais et relativement sec celui qui s'est réchauffé et saturé de vapeur d'eau à son contact. On accélère à la fois le refroidissement par contact avec l'air et celui qui résulte de l'évaporation de l'eau, plus rapide dans un air plus sec.

14.q Les deux solutions n'ont pas la même pression de vapeur. La moins concentrée, qui a la plus forte pression de vapeur, se vaporise et devient plus concentrée. Lorsque la pression dans la phase

gazeuse devient supérieure à la pression de vapeur saturante de la solution la plus concentrée, la vapeur de solvant se condense à la surface, et elle se dilue. Ce transfert cesse lorsque les concentrations des deux solutions sont devenues égales.

Si ΔV est la variation de volume de chaque solution, l'égalité des concentrations se traduit par $1,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (1 + \Delta V) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (1 - \Delta V)$, d'où $\Delta V = 0,048 \text{ L}$ (les volumes sont devenus $1,048 \text{ L}$ et $0,952 \text{ L}$).

14.r Cela prouve que la quantité de particules (molécules ou ions) est plus faible que prévu, en raison d'associations intermoléculaires par liaison H [7.3.2]. En particulier, une partie de l'acide acétique se trouve sous forme d'un dimère :



dans lequel deux molécules ne comptent plus que pour une.

14.s Il faut un soluté de faible masse molaire (pour avoir un ΔT_{fus} , aussi grand que possible) suffisamment soluble et de faible coût. CH_3OH (méthanol, ou alcool à brûler) répond à ces critères ; mais, aux températures d'utilisation, il s'évapore rapidement en raison de sa faible température de vaporisation. Le glycol n'a pas cet inconvénient.

(Attention : aux concentrations qui sont nécessaires, les solutions d'antigel ne sont pas idéales et la formule du § 14.4.2 n'est pas applicable ; pour obtenir une protection déterminée, il vaut donc mieux suivre les indications portées sur le bidon d'antigel, plutôt que chercher à calculer la concentration nécessaire).

Chapitre 15

Énoncés p. 354

15.a La matière de l'arbre résulte de la transformation d'éléments puisés dans le sol et dans l'atmosphère. La matière de la bougie se retrouve dans les produits de combustion, non visibles car gazeux (CO_2 , vapeur d'eau).

15.b Oui. La masse d'oxygène unie au carbone vaut $11,36 \text{ g} - 3,10 \text{ g} = 8,26 \text{ g}$, $20,16 \text{ g} - 5,50 \text{ g} = 14,66 \text{ g}$ et $30,25 \text{ g} - 8,25 \text{ g} = 22 \text{ g}$. Le rapport masse de C / masse de O vaut 0,375 dans les trois cas.

15.c Les masses de C qui s'unissent à une masse m d'hydrogène sont $3 m$ (méthane), $4 m$ (éthane) et $6 m$ (éthylène). Leurs rapports sont bien des rapports de nombres entiers simples.

- 15.d**
1. Le calcul ne peut se faire qu'en se référant au réactif qui a complètement disparu. $0,56 \text{ g}$ de fer se sont unis à $0,88 \text{ g} - 0,56 \text{ g} = 0,32 \text{ g}$ de soufre, et il est resté $4,10 \text{ g} - 0,32 \text{ g} = 3,78 \text{ g}$ de soufre. $0,64 \text{ g}$ de soufre se sont unis à $1,76 \text{ g} - 0,64 \text{ g} = 1,12 \text{ g}$ de fer, et il est resté $3,50 \text{ g} - 1,12 \text{ g} = 2,38 \text{ g}$ de fer. Le rapport de masse de soufre/masse de fer dans le sulfure vaut dans les deux cas 0,57.
 2. La réaction nécessite plus de fer que de soufre (en masse). C'est donc la masse de fer (2 g) qui détermine la masse de produit formé, et il restera du soufre. Masse de sulfure formée pour 2 g de fer : $2 \text{ g} + (0,57 \times 2 \text{ g}) = 3,14 \text{ g}$.

15.e Consommation d'essence : $8 \text{ L} \times 5 = 40 \text{ L}$, soit $40 \text{ L} \times 0,7 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} = 28 \text{ kg}$. Consommation de dioxygène : $0,35 \text{ kg} \times \frac{28 \text{ kg}}{0,1 \text{ kg}} = 98 \text{ kg}$. La masse des produits de combustion est égale à la masse des réactifs consommés, soit $28 \text{ kg} + 98 \text{ kg} = 126 \text{ kg}$.

15.f Les coefficients sont, dans l'ordre :

- a. 1-6-4 ; b. 3-4-1-4 ; c. 4-1-1-3 ; d. 2-2-4-2-3 ;
e. 1-6-3-1-3 ; f. 1-1-2-1-2 ; g. 1-3-3-1 ; h. 2-4-1-4-4.

15.g Les quantités de produits se calculent par rapport à O_2 qui est en défaut. $\text{NO} : 4 \times 2 \text{ mol} / 5 = 1,6 \text{ mol}$; $\text{H}_2\text{O} : 6 \times 2 \text{ mol} / 5 = 2,4 \text{ mol}$. Il se consomme $4 \times 2 \text{ mol} / 5 = 1,6 \text{ mol}$ de NH_3 et il en reste $2 \text{ mol} - 1,6 \text{ mol} = 0,4 \text{ mol}$.

15.h 1. $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 2. $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 3. $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 4. $1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

15.i La nouvelle solution contient $48 \text{ g} + 32 \text{ g} = 80 \text{ g}$ de soude (soit 2 moles) dans 1,4 litre. Sa concentration est $80 \text{ g} / 1,4 \text{ L} = 57 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, ou $2 \text{ mol} / 1,4 \text{ L} = 1,43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

15.j On a besoin de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2 \text{ L} = 0,2 \text{ mol}$ de HCl .

Un litre de solution concentrée contient $1\,152,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 30/100 = 345,8 \text{ g}$ de HCl , soit $9,47 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il faut en prendre $0,2 \text{ mol} / 9,47 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,021 \text{ L}$ et ajouter $2 \text{ L} - 0,021 \text{ L} = 1,979 \text{ L}$ d'eau.

Chapitre 16

Énoncés p. 379

16.a Combinaison d'équations :



Utilisation des $\Delta_f H_m^\circ$:

$$\Delta H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_4) + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$= [-74,8 - 285,2 + 238,7] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -121,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Utilisation des énergies de liaison :

ruptures : $\text{C}=\text{O}$ ($350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et $\text{H}-\text{H}$ ($436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

formations : $\text{C}-\text{H}$ ($-415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et $\text{H}-\text{O}$ ($-463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

bilan : $-92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les énergies de liaison étant définies pour des atomes et des molécules à l'état gazeux, on doit retrancher l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau ($44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) de la vapeur d'eau, et ajouter l'enthalpie de vaporisation de l'eau ($44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et ajouter l'enthalpie de vaporisation de CH_3OH ($35,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) : bilan global $-100,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les énergies de liaison ne sont qu'approximativement constantes et additives.

16.b Chaleur nécessaire pour élever la température :

$$Q = n \cdot C \cdot \Delta T = 5\,555 \text{ mol} \times 75,3 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 50 \text{ K} = 2,1 \cdot 10^7 \text{ J}$$

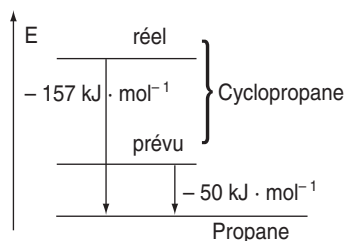
L'enthalpie de référence de combustion du fuel correspond à la formation d'eau condensée ; dans ces conditions, il faut brûler, avec un rendement de 80 %, 2,5 mol de fuel, soit 530 g ou 690 mL. Si la combustion conduit à de la vapeur d'eau, elle fournit 44 kJ mol^{-1} ($\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\circ}$) de moins pour chaque mole d'eau formée. La combustion d'une mole de fuel donne $16 \text{ H}_2\text{O}$ et son enthalpie de combustion est alors :

$$10\,500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (16 \times 44) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 9\,800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Il faut en ce cas brûler 2,7 mol de fuel, soit 570 g ou 740 mL (7 % de plus).

16.c

Il y a rupture d'une liaison C—C ($344 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et de la liaison H—H ($436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et formation de deux liaisons C—H ($-415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 = -830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). L'enthalpie de réaction « théorique » serait $[344 + 436 - 830] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La différence avec la valeur expérimentale indique que le cyclopropane est moins stable que prévu (niveau de départ plus élevé), en raison de contraintes géométriques (angles des liaisons C—C 60° au lieu de $109,5^\circ$).



16.d Le calcul s'effectue par la relation donnant $\Delta_r S_{\text{m}}^{\circ}$ dans le § 16.3.1, en utilisant les données des tables (cf. annexe 5). Résultats en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$: a) + 2,9 ; b) - 252,7 ; c) - 72,3 ; d) + 20. ΔS dépend beaucoup de la variation de la quantité de gaz : a) et d) cette quantité ne varie pas, $\Delta_r S_{\text{m}}^{\circ}$ faible ; b) et c) il diminue, surtout pour b), $\Delta_r S_{\text{m}}^{\circ} < 0$.

16.e La variation d'entropie d'une réaction n'est égale à la chaleur échangée divisée par la température que lorsque la réaction est effectuée réversiblement ; autrement $\Delta_r S > \frac{\Delta_r H}{T}$.

Chapitre 17

Énoncés p. 403

17.a Un produit insoluble ou gazeux s'élimine du système et empêche la réaction opposée de se faire, cette élimination continue entraîne une évolution continue dans le sens de la formation de ce produit.

17.b Déplacés par modification de la pression ; le sens indiqué 1 ou -1, est celui du déplacement provoqué par une *augmentation* de pression : **a.** sens - 1 ; **c.** sens 1 ; **e.** sens 1.

Déplacés par la modification de la température (mêmes conventions) :

a. sens 1 ; **b.** sens - 1 ; **c.** sens 1 ; **d.** sens - 1 ; **e.** sens - 1.

La modification de la quantité d'un constituant déplace l'équilibre, généralement dans le sens prévu par le principe de Le Chatelier, sauf s'il s'agit d'un constituant solide (cas de C dans **a.** et **d.**).

17.c HCl 1,6 mol ; O₂ 1,9 mol ; Cl₂ 0,2 mol ; H₂O 0,2 mol.

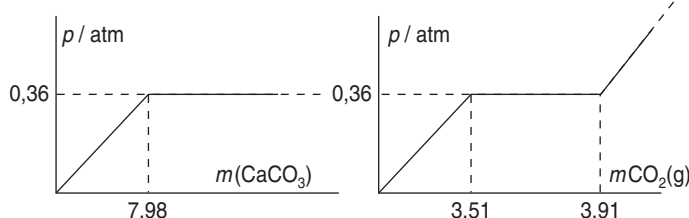
17.d

	PCl ₅	⇌	PCl ₃	+	Cl ₂	Total
État initial	0,3 mol		0		0	0,3 mol
À l'équilibre	0,3 mol - ξ		ξ		ξ	0,3 mol + ξ
À V et T constants, p_{tot} est proportionnel à n_{tot}						

$p_0/p_{\text{éq}} = 1 \text{ atm} / 1,25 \text{ atm} = 0,3 \text{ mol} / (0,3 \text{ mol} + \xi)$ d'où $\xi = 0,075 \text{ mol}$; $n_{\text{PCl}_5} = 0,225 \text{ mol}$,
 $n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = 0,075 \text{ mol}$;
 $\alpha = 0,075/0,3 = 0,25$; $p_{\text{PCl}_5} = 0,75 \text{ atm}$;
 $p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = 0,25 \text{ atm}$; $p = p_0 (1 + \alpha)$.

17.e La relation $pV = nRT$ s'applique à un gaz, ou un mélange de gaz, en l'absence de toute réaction. Le principe de Le Chatelier concerne un système dans lequel peut se produire une réaction modifiant la nature et la quantité de gaz présente.

17.f a. Au début, CaCO_3 se dissocie totalement, et la pression augmente progressivement ; Elle atteint $0,36 \text{ atm}$ lorsque la quantité de CaCO_3 introduite est telle que $n(\text{CO}_2) = pV / RT = 7,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$; $n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3)$ soit $m(\text{CaCO}_3) = 7,8 \text{ g}$ (car $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). CaCO_3 introduit ensuite ne se dissocie pas et p reste constant.



b. Au début, CaO et CO_2 ne réagissent pas puisque, si $p < 0,36 \text{ atm}$, CaCO_3 est totalement dissocié, p atteint $0,36 \text{ atm}$ quand $7,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ($3,51 \text{ g}$) de CO_2 a été introduite. p ne peut pas augmenter davantage et CO_2 introduit ensuite réagit avec CaO pour donner CaCO_3 . La consommation totale de CaO ($5,6 \text{ g} = 0,1 \text{ mol}$) nécessite $0,1 \text{ mol}$ ($4,4 \text{ g}$) de CO_2 ; elle est réalisée lorsqu'on a introduit au total $3,51 \text{ g} + 4,4 \text{ g} = 7,91 \text{ g}$ de CO_2 . Ensuite la pression augmente proportionnellement à la quantité de CO_2 .

17.g

	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{SO}_2 (\text{g})$	+	$\text{Cl}_2 (\text{g})$	Total
État initial	n_o		0		0	n_o
À l'équilibre	$n_o - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$	$n_o + \xi_{\text{éq}}$

$$P = (n_o + \xi_{\text{éq}}) \frac{RT}{V} ; \quad P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{so}_2} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_o + \xi_{\text{éq}}} p ;$$

$$p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = \frac{n_o - \xi_{\text{éq}}}{n_o + \xi_{\text{éq}}} p$$

$$K = \frac{p_{\text{Cl}_2} \times p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} \times p^\circ} = \frac{p}{p^\circ} \frac{\xi_{\text{éq}}^2}{(n_o + \xi_{\text{éq}})(n_o + \xi_{\text{éq}})} = \frac{RT}{p^\circ V} \frac{\xi_{\text{éq}}^2}{(n_o + \xi_{\text{éq}})^2} = 2,4$$

$n_o = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; d'où $\xi_{\text{éq}} = 9,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ et $p = 6 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$. $p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{SO}_2} = 2,97 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$;
 $p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$.

(n_o et ξ_{eq} étant très voisins, le résultat dépend beaucoup des arrondis effectués sur les résultats intermédiaires ; il est préférable de poser $\xi = n_o (1 - \varepsilon)$ et $\xi_{\text{eq}}^2 \approx n_o^2 (1 - 2\xi_{\text{eq}})$ puis de résoudre l'équation du 1^{er} degré en ξ_{eq}).

17.h a. $K = p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^4$, d'où $p_{\text{H}_2} = 10^4 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$ et $x_{\text{H}_2} = 10^4 \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}$; $x_{\text{H}_2} \approx 1$ et

$x_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1 \cdot 10^{-4}$; la réaction est quasi totale dans le sens de la formation de H_2 .

b. Déplacement dans le sens 1.

17.i Voir paragraphe 18.2.4b.

17.j $K = (p_{\text{O}_2} / p^0)^{1/2}$. Donc $K = 1 \cdot 10^{-2}$ à 1 000 K et $1,6 \cdot 10^{-1}$ à 1 200 K. La loi de van't Hoff [17.5.4] donne $\Delta_r H^\circ_m = 139 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'équilibre à l'air libre est réalisé si $K = (0,2)^{1/2} = 4,47 \cdot 10^{-1}$; cette valeur est obtenue (loi de van't Hoff appliquée à partir de l'un des couples de valeurs précédents pour K et T) si $T = 1\,294 \text{ K}$.

Chapitre 18

Énoncés p. 437

18.a Le critère est : y a-t-il eu un transfert de H^+ ?

1. non ; 2. non ; 3. oui ; ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$; $\text{HO}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$) ; 4. oui ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}^-$; $\text{O}^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}^-$) ; 5. oui ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}^-$; $\text{ClO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HClO}$) ; 6. non.

18.b 1. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{HO}^-] = [1 \cdot 10^{-14} / 0,5] = 2 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$\text{pH} = -\log 0,5 = 0,3$.

2. $[\text{HO}^-] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [1 \cdot 10^{-14} / 0,5] = 2 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $\text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-14} = 13,7$.

18.c $[\text{AH}] = [1,5 \cdot 10^{-1} (1 - \alpha)] = 1,35 \cdot 10^{-1}$;
 $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \cdot 10^{-1}$; $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-2}$;

$[\text{HO}^-] = 1 \cdot 10^{-14} / 1,5 \cdot 10^{-2} = 6,66 \cdot 10^{-13}$.

$\text{pH} = -\log 1,5 \cdot 10^{-2} = 1,8$. $[\text{HO}^-]$ est beaucoup plus faible que dans l'eau pure : l'addition de AH fait rétrograder la dissociation de l'eau. $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est beaucoup plus grand que dans l'eau pure ; on peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ venant de l'eau pour calculer le pH.

18.d Les systèmes acidobasiques évoluent pour donner préférentiellement l'acide et la base les plus faibles. La table des $\text{p}K$ (annexe 6) permet de savoir quel est, des deux acides en présence, le plus faible, 1) sens 1 ; 2) sens 1 ; 3) sens - 1 ; 4) sens 1.

18.e KI : aucun, solution neutre.

– NaNO_2 :

$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{HO}^-$, solution basique.

– NH_4CN : $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ et $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{HO}^-$, on ne peut pas savoir *a priori* (voir 17.6.4).

– NH_4CN : $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, solution acide.

18.f Acide fort : $[c_o]$ et $[H_3O^+]$ sont divisés par 10, le pH augmente de 1 unité. Acide faible : $[c_o]$ est divisé par 10, le pH augmente de $\frac{1}{2}\log 10 = 0,5$ unité ; le pH augmente moins que pour un acide fort car l'effet de la dilution est en partie compensé par une augmentation de α [18.1.4b].

18.g $pK_a = 3,2$.

$$[c_o] = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = [NO_2^-] = 10^{-pH} = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[HO^-] = K_e / [H_3O^+] = 6,33 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[HNO_2] = [c_o] - [NO_2^-] = 0,38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha_1 = [NO_2^-] / [c_o] = 0,039 \text{ (3,9 \%)}.$$

Addition d'eau pure : c_o devient :

$$0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (100 \text{ mL} / 150 \text{ mL}) = 0,27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$pH = 1,88 ; a_2 = [H_3O^+] / [c_o] = 0,048 \text{ (4,8 \%)}$$

Addition de HCl : la conservation de la matière s'écrit :

$$\text{-- pour } HNO_2 \quad [HNO_2] + [NO_2^-] = [c_o] = 0,4 \times (100/150) = 0,27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (relation (a))}$$

$$\text{-- pour HCl,} \quad [Cl^-] = [c'_o] = 5 \cdot 10^{-2} / 3 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La neutralité électrique s'écrit :

$$[H_3O^+] = [Cl^-] + [NO_2^-] + [HO^-] \approx [Cl^-] + [NO_2^-]$$

d'où :

$$[NO_2^-] = [H_3O^+] - [Cl^-] = [H_3O^+] - [c'_o]$$

La relation (a) donne :

$$[HNO_2] = [c_o] - [NO_2^-] = [c_o] + [c'_o] - [H_3O^+]$$

$K_a = 10^{-pK_a} = 6,3 \cdot 10^{-4} = [NO_2^-] [H_3O^+] / [HNO_2]$; en remplaçant $[HNO_2]$ et $[NO_2^-]$ par leurs expressions ci-dessus, on obtient une équation du deuxième degré en $[H_3O^+]$, dont la résolution donne $[H_3O^+] = 2,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $pH = 1,62$, $\alpha_3 = [NO_2^-] / [c_o] = 0,025 \text{ (2,5 \%)}$. La dilution fait augmenter α ($\alpha_2 > \alpha_1$), mais l'addition d'un acide fort fait rétrograder la dissociation de l'acide faible HNO_2 ($\alpha_3 < \alpha_1$).

18.h HCl ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : $pH = 0,3$. Après addition de soude ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), il existe un excès de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de HO^- dans 150 mL, soit $[HO^-] = 3,33 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $pH = 13,5$. Après addition de HNO_3 , la solution contient un excès de 0,1 mol de H_3O^+ dans 250 mL, soit $[H_3O^+] = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $pH = 0,4$.

L'addition d'ammoniac (gazeux) ne modifie pas le volume. On a donc à calculer le pH d'une solution d'acide fort à $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de NH_3 à $0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La moitié de l'ammoniac est transformé en NH_4^+ (demi-neutralisation),

$$pH = pK_A + \log [NH_3] / [NH_4^+]$$

avec $[NH_3] = [NH_4^+]$; $pH = 9,24$.

18.i À la suite de la première dissociation ($H_2SO_4 = HSO_4^- + H^+$), totale, $[H_3O^+] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a donc une solution de HSO_4^- à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une solution à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'un acide fort. La situation est la même que dans la dernière partie de 18 g, avec $c_o = c'_o$ et $K_a = 1 \cdot 10^{-2}$; $pH = 0,29$. Ce pH est très peu différent de celui qui résulte de la seule première dissociation (0,30).

18.j En appelant A^- l'anion qui accompagne BH^+ , les espèces présentes sont BH^+ , A^- , B , H_3O^+ , HO^- et H_2O . Conservation de la matière : $[c_0] = [A^-] = [BH^+] + [B]$. neutralité électrique : $[BH^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [HO^-]$ ou, en remplaçant A^- par son expression tirée de l'équation stœchiométrique, $[BH^+] + [H_3O^+] = [BH^+] + [B] + [HO^-]$. Cette relation se simplifie en $[H_3O^+] = [B] + [HO^-]$.

18.k La définition des deux constantes K_a conduit à $K_1[c_1] = [B_1^-][H_3O^+]$ et $K_2[c_2] = [B_2^-][H_3O^+]$.

d'où $K_1[c_1] + K_2[c_2] = ([B_1^-] + [B_2^-])[H_3O^+]$

Mais $([B_1^-] + [B_2^-])[H_3O^+]^2 = K_1[c_1] + K_2[c_2]$

Chapitre 19

Énoncés p. 468

19.a La concentration de $NaBr$ n'a pratiquement pas varié, donc $[Br^-] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et la mesure de $[Ag^+]$ suffit pour calculer K_s :

$$K_s = [Ag^+][Br^-] = 5 \cdot 10^{-11} \times 1 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-13}$$

19.b On peut dissoudre $0,47 \text{ g} \times 2 = 0,94 \text{ g}$ ($8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) d'oxalate par litre :

$$[C_2O_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3} + 8,4 \cdot 10^{-3} = 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[Mg^{2+}] = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_s = [C_2O_4^{2-}][Mg^{2+}] = 8,7 \cdot 10^{-5}$$

19.c $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$: pas d'excès ; $[Ag^+] = 2s$ (s : solubilité de Ag_2CrO_4) = $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit 1,3 % de la concentration initiale.

Si CrO_4^{2-} est en excès, $[Ag^+]$ résiduelle se calcule à partir de $[Ag^+]^2 = K_s/[CrO_4^{2-}]$. $[CrO_4^{2-}]$ est la somme de deux termes : l'excès des ions CrO_4^{2-} (= concentration introduite – $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ utilisée) et ceux qui proviennent de la solubilité de Ag_2CrO_4 , mais le second terme est négligeable devant le premier.

$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $[CrO_4^{2-}]$ en excès = $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Ag^+] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0,15 %).

$2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $[Ag^+] = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0,08 %),

$3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $[Ag^+] = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0,06 %),

$4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $[Ag^+] = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0,056 %),

$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $[Ag^+] = 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0,049 %).

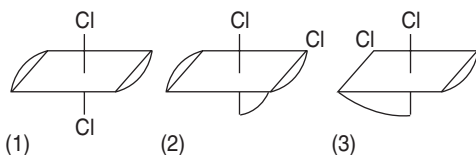
Employer deux fois la quantité stœchiométrique fait passer la proportion d'ions Ag^+ non dosés de 1,3 % à 0,15 %, mais avec dix fois cette quantité, il en reste encore 0,05 %. Un très grand excès n'améliore pas beaucoup la quantitativité du dosage, mais un léger excès est utile. (Il est parlant de tracer la courbe représentant le % résiduel de Ag^+ en fonction de la concentration de CrO_4^{2-} ajoutée).

19.d a. $[Co^{III}(NO_2)_6]^{3-}$; **b.** $[Hg^{II}(CN)_2]$;

c. $[Hg^{II}Cl_4]^{2-}$; **d.** $[Cr^{III}(H_2O)_5OH]^{2+}$;

19.e a. Cr^{III} ; **b.** Cr^{III} .

19.f



de NO_3^-/NO est $0,96 \text{ V}_{\text{ERH}}$ et HNO_3 peut agir comme oxydant, non comme acide, en donnant un dégagement de NO et non de H_2 [20.1.5].

20.i $E = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,25 \text{ V} - (-0,29 \text{ V}) = 0,04 \text{ V}$.

Le potentiel de la demi-pile Ni^{2+}/Ni est égal à $-0,29 \text{ V}_{\text{ERH}}$, et $E = 0$, si $[\text{Ni}^{2+}] = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $\Delta_r G$ est alors nul.

Ni est pôle positif si $[\text{Ni}^{2+}] > 4,6 \cdot 10^{-2}$ et pôle négatif si $[\text{Ni}^{2+}] < 4,6 \cdot 10^{-2}$. Cela correspond à un changement de signe de $\Delta_r G$, et à l'inversion du sens de la réaction spontanée.

20.j Il faut réunir deux demi-piles de concentrations différentes, par exemple Cu^{2+}/Cu avec des valeurs différentes de $[\text{Cu}^{2+}]$. Au cours du fonctionnement les concentrations tendent à s'égaliser ; lorsqu'elles sont devenues égales, $E = 0 \text{ V}$.

20.k Le potentiel Al^{3+}/Al ($-1,66 \text{ V}_{\text{ERH}}$) est plus petit que celui de l'eau (0 V_{ERH}). C'est donc l'eau qui serait réduite, avec un dégagement de H_2 . Le potentiel de Cu ($0,34 \text{ V}_{\text{ERH}}$) est au contraire plus élevé que celui de l'eau.

20.l $50 \text{ A} \cdot \text{h} = 1,8 \cdot 10^5 \text{ C}$. La réaction fournit 2 mol d'électrons par mol de Pb oxydé (ou réduit), soit $1,93 \cdot 10^5 \text{ C}$. Il faut donc à la fois réduire 0,93 mol de Pb^{IV} et oxyder 0,93 mol de Pb^0 ; 1,86 mol de plomb (385 g) participent au total à la réaction. Si cette quantité ne correspond qu'à 30 % de la capacité de la batterie, celle-ci doit contenir 385 g $(100/30) = \text{v}1 \text{ 283 g}$ de Pb .

Chapitre 21

Énoncés p. 524

21.a $1/ K_1 = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]} K_2 = \frac{[\text{HbCO}]}{[\text{Hb}][\text{CO}]}$

Si $K_2 \gg K_1$, pour des concentrations égales en O_2 et CO et pour une concentration donnée en Hb (pour celle de l'organisme) on a : $[\text{HbCO}] \gg [\text{HbO}_2]$

$2/ K_3 = \frac{[\text{HbCO}][\text{O}_2]}{[\text{HbO}_2][\text{CO}]} = 210$

Si $\frac{[\text{O}_2]}{[\text{CO}]} = 210$, on a donc : $\frac{(\text{HbO}_2)}{[\text{HbCO}]} = \frac{1}{K_3} \cdot \frac{[\text{O}_2]}{[\text{CO}]} = 1$

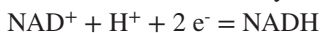
$3/ \frac{[\text{HbCO}]}{[\text{Hb}]} = K_2 \cdot [\text{CO}] = 225 \times 2 \cdot 10^{-4} = 4,5 \cdot 10^{-2}$

Le patient aura de violents maux de tête.

4/ Seul HbCO étant toxique, on peut envisager un déplacement de l'équilibre 3 vers la gauche par augmentation de la concentration en oxygène dissous (Principe de Le Châtelier). Il suffit alors de placer le malade sous respiration forcée d'oxygène (masque, tente).

21.b

Écrivons la réaction d'oxydation du lactate par NAD^+ qui a lieu



Pour que cette réaction s'effectue, il faut que $\ddot{A}_r G_m(T) < 0$.

$$\ddot{A}_r G_m(T) = -2 \cdot F \cdot E(T) \text{ avec } E = E_{(\text{NAD}^+/\text{NADH})} - E_{(\text{pyruvate}/\text{lactate})}$$

La réaction est donc spontanée lorsque $E_{(\text{NAD}^+/\text{NADH})} - E_{(\text{pyruvate}/\text{lactate})} > 0$

c'est-à-dire lorsque

$$E_{(\text{NAD}^+/\text{NADH})}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}]} > E_{(\text{pyruvate}/\text{lactate})}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{pyruvate}]}{[\text{lactate}]}$$

$$\text{Si } \frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}]} = \frac{1}{300},$$

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{pyruvate}]}{[\text{lactate}]} < -0,32\text{V} + 0,19\text{V} + \left(\frac{8,314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 310\text{K}}{2 \times 96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \cdot \ln \frac{1}{300}$$

Le rapport $\frac{[\text{lactate}]}{[\text{pyruvate}]}$ minimal pour que l'oxydation du lactate ait lieu est $5 \cdot 10^6$.

Chapitre 22

Énoncés p. 557

22.a Dans une poussière, faite de très petits grains, l'état de division de la matière augmente énormément sa surface de contact avec le dioxygène de l'air. La fréquence des collisions solide-gaz est très grande, et la réaction peut être très rapide.

$$\text{22.b } \text{O}_2 : 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times (5/4) = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\text{H}_2\text{O} : 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times (6/4) = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\nu = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / 4 = 0,25/5 = 0,30/6 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

22.c Les expériences 1, 4 et 5, où seul $c(\text{NO})$ varie, montrent que ν est proportionnel à $c^2(\text{NO})$ (ordre partiel 2). Les expériences 1, 2 et 3, où seul $c(\text{Br}_2)$ varie, montrent que ν est proportionnel à $c(\text{Br}_2)$ (ordre partiel 1).

$$\nu = k c(\text{NO}) \cdot c(\text{Br}_2). \text{ Les cinq expériences donnent } k = 1,2 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

22.d $c(\text{A}) = f(t)$: données fournies. $c(\text{B}) = f(t)$: les valeurs de $c(\text{B})$ aux temps successifs se calculent à partir de la concentration de A transformé. Ainsi pour $t = 10 \text{ min}$, il a disparu $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0,714 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,286 \text{ mol}$ de A par litre, et il s'est formé $2 \times 0,286 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,572 \text{ mol}$ par litre de B ; $c(\text{B}) = 0,572 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Même raisonnement pour les autres points.

Les vitesses $d c(\text{A})/d t$ et $d c(\text{B})/d t$ sont égales à la pente de la tangente à chaque courbe, au point d'abscisse $t = 25 \text{ min}$. Pour A : $d c(\text{A})/d t \approx -0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (valeur pour la variation moyenne de $c(\text{A})$ entre les temps 20 et 30 min). Pour B : $d c(\text{B})/d t = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (même remarque).

$1/c(\text{A}) = f(t)$ est une droite ; ordre 2 par rapport à A. $\nu = -\frac{dc(\text{A})}{dt} = k c^2(\text{A})$. Au temps $t = 25 \text{ min}$, on

$$a - \frac{dc(\text{A})}{dt} = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = k(0,5 \text{ mol L}^{-1})^2 \text{ d'où } k = 0,04 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

22.e Le problème se ramène à déterminer le temps nécessaire pour réduire de 1 à 0,625 la quantité initiale de U. La constante de vitesse λ se déduit de $t_{1/2}$: $\lambda = 0,693/4,5 \cdot 10^9 \text{ a} = 1 \cdot 54 \cdot 10^{10} \text{ an}^{-1}$.

$$\ln(1 / 0,625) = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1} \cdot t, \text{ d'où } t = 3 \cdot 10^9 \text{ a.}$$

22.f Calcul de k :

$$c_0(\text{A}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{A}) = 0,99 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } t = 30 \text{ s}$$

$$\text{On obtient } k = 3,37 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\text{Pour } c_0(\text{A}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{A}) = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{On trouve } t = 2\,697 \text{ s, ou } 49 \text{ min } 27 \text{ s.}$$

$$\textbf{22.g} \quad 1 \text{ g Th} : n_{\text{Th}} = 1 \text{ g} / 232 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,31 \text{ m} \cdot \text{mol}$$

$$0,05 \text{ g Pb} : n_{\text{Pb}} = 0,05 \text{ g} / 208 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,240 \text{ m} \cdot \text{mol}$$

$$n_0 \text{ Th} = (4,31 + 0,240) \text{ m} \cdot \text{mol} = 4,55 \text{ m} \cdot \text{mol}$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N}{N_0} = 1,09 \cdot 10^9 \text{ a}$$

Chapitre 23

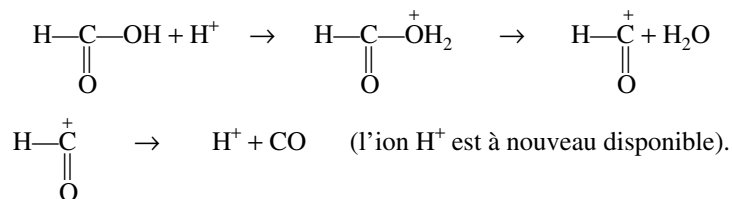
Énoncés p. 588

23.a L'inflammation, et la poursuite de la combustion, nécessitent qu'il y ait contact (collisions moléculaires) entre le combustible et le dioxygène, et aussi que la température soit suffisante pour que les collisions soient efficaces. La présence d'eau (bois humide) empêche la température de dépasser 100 °C. Il peut aussi se former à la surface du combustible un film de molécules d'eau qui l'isole.

L'eau jetée en petite quantité sur le feu (par exemple eau pulvérisée) se vaporise ; il en résulte un refroidissement, et une dilution du dioxygène par la vapeur d'eau. En grande quantité, l'eau agit essentiellement par refroidissement direct.

23.b L'allumage d'une combustion consiste à élever localement la température jusqu'à ce que les molécules possèdent une énergie cinétique suffisante pour que les collisions soient efficaces. Tout procédé élevant la température produit le même effet. Ensuite, la chaleur dégagée par la combustion elle-même suffit à maintenir une température suffisante.

23.c



23.d $k = A \cdot e^{-E'_a / RT}$. Si k et k' sont les coefficients de vitesse d'une réaction sans et avec catalyseur,

$$E_a \text{ et } E'_a \text{ son énergie d'activation dans les deux cas. } k'/k = (e^{-E'_a / RT}) / (e^{-E_a / RT}) = e^{(E_a - E'_a) / RT}.$$

La différence $(E_a - E'_a)$ est la même pour les deux réaction directe et opposée ; leurs coefficients de

vitesse sont donc multipliés par le même facteur ($3 \cdot 10^3$ dans l'exemple proposé, si $T = 298 \text{ K}$). Les deux vitesses étant modifiées de la même façon, l'équilibre n'est pas modifié.

23.e La situation est décrite dans le § 23.5.2. La concentration du catalyseur influe sur la vitesse, puisque $v = k' c(\text{A}) c(\text{X})$.

23.f Le centre de gravité du domino commence par s'élever, jusqu'à ce qu'il soit à la verticale de l'arête sur laquelle il bascule. Il faut donc au début fournir de l'énergie, pour pousser le domino (analogie : fournir l'énergie d'activation, et franchir le maximum d'énergie de l'état de transition). Dans la chute qui s'ensuit, le centre de gravité s'abaisse et l'énergie potentielle du domino diminue (analogie : énergie de réaction).

Pour faire tomber une file de dominos, il suffit de fournir une seule fois l'énergie d'activation ; elle se transmet ensuite de l'un à l'autre. De même, un seul photon peut-il faire réagir un grand nombre de molécules.

Annexes

Introduction

Les valeurs des constantes physicochimiques (masses atomiques, électronégativités, enthalpies molaires de formation de référence, etc.) se trouvent dans des tables de constantes dont l'existence a plusieurs fois été évoquée dans ce livre.

Les valeurs originales ont été publiées par les chercheurs qui ont réalisé les mesures correspondantes dans un grand nombre d'ouvrages et de revues scientifiques, difficiles d'accès pour un non-spécialiste. Mais on peut trouver plus facilement dans les bibliothèques ou dans les laboratoires une sélection des données originales, les plus utiles aux chimistes, dans des ouvrages tels que le CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, États-Unis, réédité et mis à jour tous les ans. La 81^e édition (2000–2001) compte environ 2 500 pages imprimées.

Nous avons extrait de ces tables les données nécessaires pour résoudre les exercices proposés dans ce livre ; elles sont regroupées dans les diverses annexes.

Nous donnons aussi dans l'annexe 1 des extraits des recommandations et de la liste abrégée des « Grandeurs, Unités et Symboles en Chimie Physique », publiées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Annexe 1 À propos des règles d'écriture

Les règles d'écriture en chimie (formules, symboles et notations) que nous avons adoptées sont les règles internationales recommandées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (abrégé IUPAC en anglais). Nous en avons reporté de larges extraits dans l'annexe 1.

Mais ces recommandations ne sont pas toujours suivies ; c'est pourquoi on peut constater des différences de notation entre des ouvrages consacrés aux mêmes sujets. Il est important de le savoir et de ne pas se laisser déstabiliser par ces différences. Dans tous les cas, il faut faire des choix entre les différents symboles proposés.

- La notation $[X]$ avec $[X] = \frac{X}{U}$ (où X est une grandeur physique et U l'unité utilisée pour exprimer sa valeur) est particulièrement utile. Nous l'utiliserons pour la fonction logarithme, qui ne s'applique qu'à un nombre pur ; c'est pourquoi nous écrirons toujours $\ln[X]$ pour signifier que nous appliquons la fonction logarithme à la valeur numérique de la grandeur physique X ; toutefois chaque fois que cela est possible, il est préférable de prendre le logarithme d'un rapport (exemple : $\ln(p/p^\circ)$).
- Pour exprimer le rapport de deux unités, nous avons choisi la notation utilisant les exposants négatifs.

❖ **Exemple** $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou kg m^{-3} .

Cette notation permet de simplifier l'écriture des fractions (qui ne doivent jamais avoir plus de deux étages !).

Exemple $\frac{p}{RT} = \frac{(302 \text{ Pa})}{(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}$

- Nous souhaitons par ailleurs attirer votre attention sur l'intérêt de ne jamais omettre les unités dans les calculs : cela permet en particulier de ne pas faire d'erreur dans le choix de ces dernières.

Exemple Calcul de la valeur de la pression sous laquelle se trouve 0,3 mol de gaz parfait dans un réacteur de 6 L à 25 °C :

$$p = \frac{(0,3 \text{ mol})(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298,15 \text{ K})}{(6 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}$$

Ici la valeur de la pression est nécessairement exprimée en Pa. On peut ainsi vérifier (sachant que $1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3$) que le choix des unités utilisées est correct.

A

Extraits des recommandations de l'IUPAC

Liste abrégée des Grandeurs, Unités et Symboles en Chimie Physique publiée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (Division de Chimie Physique, Commission des symboles, de la terminologie et des unités en physicochimie).

Cette liste est destinée à servir de référence pour les symboles les plus fréquemment utilisés par les auteurs, les enseignants et les étudiants en chimie dans les disciplines qui s'y rattachent. Elle est basée sur le document IUPAC plus complet « Grandeurs, Unités et Symboles en Chimie Physique » : Mills, I. ; Cvitas, T. ; Homann, K. ; Kallay, N. and Kuchitsu, K. ; *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 3^e éd. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2011 (ISBN 978-0-85404-433-7).

B

Unités et grandeurs physiques fondamentales SI

Une *grandeur physique* est le produit d'une *valeur numérique* (qui est un nombre pur) et d'une unité.

Les grandeurs physiques sont organisées dans un système dimensionné bâti sur sept grandeurs fondamentales. Le Système International d'unités (SI) est basé sur les sept unités fondamentales qui ont les mêmes dimensions que les grandeurs physiques associées. Leurs noms et leurs symboles sont les suivants :

Grandeur Physique fondamentale	Symbole de la grandeur	Nom de l'unité SI	Symbole de l'unité SI
longueur	λ	mètre	m
masse	μ	kilogramme	kg
temps	τ	seconde	s
courant électrique	I	ampère	A
température thermodynamique	T	kelvin	K
quantité de substance	ν	mole	mol
intensité lumineuse	I_ν	candela	cd

C Multiples et sous-multiples des unités

Préfixes formant les noms et les symboles des multiples et sous-multiples décimaux¹ des unités SI.

Multiple	Préfixe	Symbole
10^{-24}	yocto	y
10^{-21}	zepto	z
10^{-18}	atto	a
10^{-15}	femto	f
10^{-12}	pico	p
10^{-9}	nano	n
10^{-6}	micro	μ
10^{-3}	milli	m
10^{-2}	centi	c
10^{-1}	deci	d
10	deca	da
10^2	hecto	h
10^3	kilo	k
10^6	mega	M
10^9	giga	G
10^{12}	tera	T
10^{15}	peta	P
10^{18}	exa	E
10^{21}	zetta	Z
10^{24}	yotta	Y

1. Les multiples et sous-multiples décimaux de l'unité de masse sont formés en attachant des préfixes à gramme, exemples : mg et non μkg ; Mg et non kkg.

D Exemples d'unités dérivées du SI ayant des noms et des symboles particuliers

Grandeur physique	Symbole	Nom de l'unité	Symbole de l'unité	Expression dans le SI
Fréquence	ν, f	hertz	Hz	s^{-1}
Force	F	newton	N	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Pression	P	pascal	Pa	$\text{m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} (= \text{N} \cdot \text{m}^{-2})$
Énergie, travail, chaleur	E, w, W, q, Q	joule	J	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$ ($= \text{N} \cdot \text{m} = \text{Pa} \cdot \text{m}^3$)
Puissance	P	watt	W	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} (= \text{J} \cdot \text{s}^{-1})$
Charge électrique	Q	coulomb	C	$\text{s} \cdot \text{A}$
Potentiel électrique	U, V	volt	V	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1} (= \text{J} \cdot \text{C}^{-1})$
Résistance électrique	R	ohm	Ω	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-2} (= \text{V} \cdot \text{A}^{-1})$
Conductance électrique	G	siemens	S	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2 (= \Omega^{-1})$

E Symboles recommandés pour les grandeurs physiques usuelles

Grandeur physique	Symbole	Unités SI
Masse volumique	ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Densité	d	/
Tension superficielle	γ	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}, \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
Masse molaire	M	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
Volume molaire	V_m	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Fraction molaire	x, y	/
Concentration molaire	$C, []$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Grandeur physique	Symbole	Unités SI
Nombre stœchiométrique	ν	/
Avancement de réaction	ξ	mol
Vitesse de réaction	r	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
Énergie d'activation	E_a	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Nombre de masse	A	/
Numéro atomique	Z	/
Nombre de neutrons	N	/
Constante de désintégration radioactive	λ	s^{-1}
Permittivité	ε	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
Polarisabilité (d'une particule)	α	$\text{m}^2 \cdot \text{C} \cdot \text{V}^{-1}$
Moment électrique dipolaire	p, μ	$\text{C} \cdot \text{m}$
Résistivité	ρ	$\Omega \cdot \text{m}$
Conductivité	κ	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
Énergie interne	U	J
Enthalpie	H	J
Enthalpie molaire de réaction de référence	$\Delta_r H_m^q$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Entropie	S	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Enthalpie libre (énergie de Gibbs)	G	J
Énergie libre (énergie de Helmholtz)	A	J
Capacité calorifique	C	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Potentiel chimique	μ	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Coefficient d'activité pour les solutés	γ	/
Pression osmotique	Π	Pa
Force ionique	I_c	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

F Unités hors SI

Grandeur physique	Symbole	Unité	Symbole de l'unité	Correspondance
Temps	t	minute	min	1 min = 60 s
		heure	h	1h = 60 min = 3 600 s
Température	θ	degré Celsius	°C	$\theta = T - 273,15$
	T_F	degré Fahrenheit	°F	$T_F = 1,8 T - 459,67$
Volume	V	litre	L	$1L = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3$
Longueur	L	angström	Å	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Pression	P	atmosphère	atm	$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
		bar	bar	$1 \text{ bar} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
		mm de mercure ou Torr	mm Hg ou Torr	$1 \text{ mmHg} = 1 \text{ Torr} = 133,322 \text{ Pa}$
Force	F	dyne	dyn	10^{-5} N
Énergie (travail, chaleur)	E	calorie	cal	$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
		erg	erg	10^{-7} J
		électron-volt	eV	$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Quantité d'électricité	q	Faraday	F	$1 \text{ F} = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C}$
Moment dipolaire	μ	Debye	D	$1 \text{ D} = 3,335 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$

G Valeurs de quelques constantes fondamentales

Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,022\,136\,7 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Masse de l'électron au repos	$m_e = 9,109\,389\,7 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du proton au repos	$m_p = 1,672\,623\,1 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Constante de Planck	$h = 6,626\,075\,5 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de Rydberg	$R = 1,097\,373\,153 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k = 1,380\,658 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 9,648\,530\,9 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Charge élémentaire (électron, proton)	$e = 1,602\,177\,33 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Unité de masse atomique	$u = 1,660\,565 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314\,510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} *$ ($= 0,082\,05 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} **$)
Volume molaire du gaz parfait (sous 1 bar à 273,15 K)	$V_m = 2,271\,108 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} =$ $22,711\,08 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$
Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 2,997924\,58 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Accélération de la pesanteur de référence	$g = 9,806\,65 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
Permittivité du vide	$\epsilon_0 = 8,854\,187\,810 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Zéro de l'échelle Celsius	273,15 K

(*) P en Pa, V en m^3 (**) P en atm, V en L

Annexe 2 Masses atomiques relatives des éléments naturels

Les valeurs données ci-après ont été publiées par l'IUPAC en 1983 (table établie par N.N. Greenwood et H.S. Peiser, pour le Comité de l'Enseignement de l'IUPAC, en relation avec la Commission des masses atomiques et des abondances isotopiques).

Elles sont sûres à ± 1 unité du dernier chiffre, sauf pour quelques cas indiqués. Si un élément n'a ni un isotope stable, ni une composition isotopique caractéristique, il est représenté par l'un de ses radioisotopes, identifié par son nombre de masse, indiqué à gauche du symbole.

Z	Nom	Symbole	Masse atomique	Z	Nom	Symbole	Masse atomique
89	Actinium	²²⁷ Ac	227,0	12	Magnésium	Mg	24,31
13	Aluminium	Al	26,98	25	Manganèse	Mn	54,94
95	Américium	²⁴³ Am	243,1	109	Meitnerium	Mt	268
51	Antimoine	Sb	121,8	101	Mendélévium	²⁵⁶ Md	256,1
47	Argent	Ag	107,9	80	Mercure	Hg	200,6
18	Argon	Ar	39,95	42	Molybdène	Mo	95,94
33	Arsenic	As	74,92	60	Néodyme	Nd	144,2
85	Astate	²¹⁰ At	210,0	10	Néon	Ne	20,18
7	Azote	N	14,01	93	Neptunium	²³⁷ Np	237,0
56	Baryum	Ba	137,3	28	Nickel	Ni	58,69
97	Berkelium	²⁴⁷ Bk	247,1	41	Niobium	Nb	92,21
4	Béryllium	Be	9,012	102	Nobélium	²⁵⁹ No	259,1
83	Bismuth	Bi	209,0	79	Or	Au	197,0
107	Bohrium	Bh	264	76	Osmium	Os	190,2
5	Bore	B	10,81	8	Oxygène	O	16,00
35	Brome	Br	79,90	46	Palladium	Pd	106,4
48	Cadmium	Cd	112,4	15	Phosphore	P	30,97
20	Calcium	Ca	40,08	78	Platine	Pt	195,1
98	Californium	²⁵² Cf	252,1	82	Plomb	Pb	207,2
6	Carbone	C	12,01	94	Plutonium	²³⁹ Pu	239,1
58	Cérium	Ce	140,1	84	Polonium	²¹⁰ Po	210,0
55	Césium	Cs	132,9	19	Potassium	K	39,10
17	Chlore	Cl	35,45	59	Praséodyme	Pr	140,9
24	Chrome	Cr	52,00	61	Prométhium	¹⁴⁵ Pm	144,9
27	Cobalt	Co	58,93	91	Proctatinium	²³¹ Pa	231,0
112	Copernicium	Cn		88	Radium	²²⁶ Ra	226,0
29	Cuivre	Cu	63,55	86	Radon	²²² Rn	222,0
96	Curium	²⁴⁷ Cm	247,1	75	Rhénium	Re	186,2
110	Darmstadtium	Ds		45	Rhodium	Rh	102,9
105	Dubnium	Db	262	111	Roentgenium	Rg	
66	Dysprosium	Dy	162,5	37	Rubidium	Rb	85,47
99	Einsteinium	²⁵² Es	252,1	44	Ruthénium	Ru	101,1
68	Erbium	Er	167,3	104	Rutherfordium	Rf	261
50	Étain	Sn	118,7	62	Samarium	Sm	150,4
63	Europium	Eu	152,0	21	Scandium	Sc	44,96
26	Fer	Fe	55,85	106	Seaborgium	Sg	266
100	Fermium	²⁵⁷ Fm	257,1	34	Selenium	Se	78,96 ± 3
114	Flérovium	Fl		14	Silicium	Si	28,09
9	Fluor	F	19,00	11	Sodium	Na	22,99
87	Francium	²²³ Fr	223,0	16	Soufre	S	32,07
64	Gadolinium	Gd	157,3	38	Strantium	Sr	87,62
31	Gallium	Ga	69,72	73	Tantale	Ta	180,9
32	Germanium	Ge	72,59 ± 3	43	Technétium	⁹⁹ Tc	98,91
72	Hafnium	Hf	178,5	52	Tellure	Te	127,6
108	Hassium	Hs	277	65	Terbium	Tb	158,9
2	Hélium	He	4,003	81	Thallium	Tl	204,4
67	Holmium	Ho	164,9	90	Thorium	Th	232,0
1	Hydrogène	H	1,008	69	Thulium	Tm	168,9
49	Indium	In	114,8	22	Titane	Ti	47,88 ± 3
53	Iode	I	126,9	74	Tungstène	W	183,9
77	Iridium	Ir	192,2	92	Uranium	U	238,0
36	Krypton	Kr	83,80	23	Vanadium	V	50,94
57	Lanthane	La	138,9	54	Xénon	Xe	131,3
103	Lawrencium	²⁶⁰ Lr	260,1	70	Ytterbium	Yb	173,0
3	Lithium	Li	6,941 ± 2	39	Yttrium	Y	88,91
116	Livermorium	Lv		30	Zinc	Zn	65,39 ± 2
71	Lutétium	Lu	175,0	40	Zirconium	Zr	91,22

* : exceptions à la règle de Klechkowski.

639

90	Th*	[Rn]	6d ²	7s ²		98	Cf	[Rn]	5f ¹⁰	7s ²
91	Pa*	[Rn]	5f ²	6d ¹	7s ²	99	Es	[Rn]	5f ¹¹	7s ²
92	U*	[Rn]	5f ³	6d ¹	7s ²	100	Fm	[Rn]	5f ¹²	7s ²
93	Np*	[Rn]	5f ⁴	6d ¹	7s ²	101	Md	[Rn]	5f ¹³	7s ²
94	Pu	[Rn]	5f ⁶	7s ²		102	No	[Rn]	5f ¹⁴	7s ²
95	Am	[Rn]	5f ⁷	7s ²		103	Lr	[Rn]	5f ¹⁴	6d ¹ 7s ²
96	Cm*	[Rn]	5f ⁷	6d ¹	7s ²	104	Unq	[Rn]	5f ¹⁴	6d ² 7s ²
97	Bk	[Rn]	5f ⁹	7s ²						

Annexe 4 Électronégativités de quelques éléments (selon Pauling)

Liste alphabétique ; pour un classement en fonction de Z, et de la position dans la classification périodique, cf. [4.4.7]. La figure [4.5] donne les électronégativités de tous les éléments, arrondie à la première décimale.

Z	Nom	χ	Z	Nom	χ	Z	Nom	χ
13	Aluminium	1,61	6	Carbone	2,55	8	Oxygène	3,44
7	Azote	3,04	17	Chlore	3,16	15	Phosphore	2,19
56	Baryum	0,89	26	Fer	1,83	19	Potassium	0,82
4	Béryllium	1,57	9	Fluor	3,98	37	Rubidium	0,82
5	Bore	2,04	1	Hydrogène	2,20	14	Silicium	1,90
35	Brome	2,96	53	Iode	2,66	11	Sodium	0,93
55	Césium	0,79	3	Lithium	0,98	16	Soufre	2,58
20	Calcium	1,00	12	Magnésium	1,31	38	Strontium	0,95

Annexe 5 Données thermodynamiques à 298 K

	$\Delta_f H^\circ_m$ kJ · mol ⁻¹	S°_m J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	$C^\circ_{p \cdot m}$ J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	$\Delta_{fus} H^\circ_m$ kJ · mol ⁻¹	T_{fus} K	$\Delta_{vap} H^\circ_m$ kJ · mol ⁻¹	T_{vap} K
C(s)	0	5,7	8,5				
CH ₃ OH(l)	- 238,7	126,8	81,6	3,2	175	35,3	337,5
CH ₄ (g)	- 74,8	186,2	35,3	0,9	89	8,2	111,5
C ₂ H ₄ (g)	52,3	219,5	43,6	3,4	103,5	13,5	169
C ₂ H ₂ (g)	226,7	200,8	43,9	3,8	191	17,6	
C ₆ H ₆ (l)	49,0	173,3	135,5	9,9	278,5	34	353
CO(g)	- 110,5	197,6	29,1	0,8	74	6	81,5
CO ₂ (g)	- 393,5	213,6	37,1	8,3	216,5		194,5
CaCO ₃ (s)	- 1 206,9	92,9	81,9				
CaO(s)	- 635,1	39,7	42,8	50,2	2 853		3 123
Cl ₂ (g)	0	223,0	33,9	6,4	172	20,4	238,5
Cu(s)	0	33,2	24,4	13	1 356	304,6	2 840
CuO(s)	- 157,3	42,6	42,3				
Fe(s)	0	27,3	25,1	15,1	1 808	351	3 023

	$\Delta_f H_m^\circ$	S_m°	$C_{p,m}^\circ$	$\Delta_{fus} H_m^\circ$	T_{fus}	$\Delta_{vap} H_m^\circ$	T_{vap}
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	K	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	K
FeO(s)	-266,1	57,5	48,1	31,4	1 693		
H ₂ (g)	0	130,6	28,8	0,1	14	0,9	20
H ₂ O(l)	-285,2	69,9	75,3	6	273	44,1	373
H ₂ O(g)	-241,8	188,7	33,6				
H ₂ O(s)			37,6**				
HBr(g)	-36,4	198,6	29,1	2,4	184,5	17,6	206
HCl(g)	-92,3	186,8	29,1	2	158	16,2	188
HI(g)	26,5	206,5	29,2	2,9	222	19,8	237,5
I ₂ (s)	0	116,1	54,4	15,6	386,5	41,9	457
N ₂ (g)	0	191,5	29,1	0,7	63	5,6	77
NH ₃ (g)	-46,1	192,3	35,1	5,7	195	23,4	239,5
Na(s)	0	51,2	26,2	3	371	99	1 156
NaCl(s)	-411,2	72,1	50,5	28,5	1 074	170,7	1 686
NO(g)	90,2	210,7	29,8	2,3	109,5	13,8	121
NO ₂ (g)	33,2	240,0	37,2				
O ₂ (g)	0	205,0	29,4	0,4	54,5	6,8	90
P(s) (blanc)	0	41,1	23,8	0,6	317	12,4	553
PCl ₃ (g)	-287	311,7	71,9				
PCl ₅ (g)	-374,9	364,5	112,8				
Pb(s)	0	64,8	26,4	5,1	600	180,0	2 013
PbO(s)	-217,3	68,7	45,8	11,7	1 161	213,4	
S(s)	0	31,8	22,6				
SO ₂ (g)	-296,8	248,1	39,9				
SO ₃ (g)	-395,7	256,6	50,7				

* Les capacités calorifiques molaires à pression constante C_p sont des fonctions de la température, de la forme $a + bT + cT^{-2}$; les valeurs données ici ont été calculées pour $T = 298 \text{ K}$. On peut généralement faire l'approximation de les considérer constantes, dans un intervalle de température limité.

** À 273 K.

Annexe 6 Constantes d'acidité et pK_a en solution aqueuse à 298 K

A Composés minéraux (classés par ordre alphabétique du symbole de l'élément central)

Couple	K_a	pK_a
HBr/Br ⁻	$\approx 1,0 \cdot 10^9$	≈ -9
HBrO/BrO ⁻	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,6
HCN/CN ⁻	$6,0 \cdot 10^{-10}$	9,2
H ₂ CO ₃ /HCO ₃ ⁻	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,9
HCl/Cl ⁻	$\approx 1,0 \cdot 10^7$	≈ -7
HClO/ClO ⁻	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,5
HClO ₂ /ClO ₂ ⁻	$\approx 1,1 \cdot 10^{-2}$	$\approx 2,0$
HClO ₃ /ClO ₃ ⁻	$\approx 5,0 \cdot 10^2$	$\approx -2,7$
HClO ₄ /ClO ₄ ⁻	$\approx 1,0 \cdot 10^8$	≈ -8
HF/F ⁻	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,2

Couple	K_a	pK_a
HI/I ⁻	$\approx 3,2 \cdot 10^9$	$\approx -9,5$
HIO ₃ /IO ₃ ⁻	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,8
NH ₃ /NH ₂ ⁻	$1,0 \cdot 10^{-30}$	30
NH ₄ ⁺ /NH ₃	$5,7 \cdot 10^{-10}$	9,2
HNO ₂ /NO ₂ ⁻	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,2
HNO ₃ /NO ₃ ⁻	≈ 25	$\approx -1,4$
H ₂ O/OH ⁻	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14
H ₃ O ⁺ /H ₂ O	1,0	0
H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,1
H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	$4,3 \cdot 10^{-13}$	12,4
H ₂ S/HS ⁻	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7
HS ⁻ /S ²⁻	$1,2 \cdot 10^{-13}$	12,9
H ₂ SO ₃ /HSO ₃ ⁻	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	$\approx 1,0 \cdot 10^9$	≈ -9
HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2

B Composés organiques

Couple	K_a	pK_a
CH ₃ OH/CH ₃ O ⁻	$3,2 \cdot 10^{-16}$	15,5
HCOOH/HCOO ⁻	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,8
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,7
ClCH ₂ COOH/	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,9
ClCH ₂ COO ⁻	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,3
Cl ₂ CHCOOH/	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7
Cl ₂ CHCOO ⁻	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,9
C ₆ H ₅ COOH/C ₆ H ₅ COO ⁻	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,6
C ₆ H ₅ OH/C ₆ H ₅ O ⁻	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
CH ₃ NH ₃ ⁺ /CH ₃ NH ₂		
C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺ /C ₆ H ₅ NH ₂		

Annexe 7

A Produits de solubilité, en solution aqueuse, à 298 K

Composés classés dans l'ordre alphabétique du symbole du métal.

Composé	K_s	Composé	K_s	Composé	K_s
AgOH	$1,95 \cdot 10^{-8}$	Ca(OH) ₂	$5,50 \cdot 10^{-6}$	Mg(OH) ₂	$1,82 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,12 \cdot 10^{-12}$	CaSO ₄	$2,40 \cdot 10^{-5}$	MgCO ₃	$1,00 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ CO ₃	$8,13 \cdot 10^{-12}$	CaF ₂	$3,39 \cdot 10^{-11}$	MgF ₂	$7,08 \cdot 10^{-9}$
AgCl	$1,77 \cdot 10^{-10}$	CdS	$7,94 \cdot 10^{-27}$	Mn(OH) ₂	$1,91 \cdot 10^{-13}$
AgBr	$4,95 \cdot 10^{-13}$	Cu(OH) ₂	$3,16 \cdot 10^{-19}$	Pb(OH) ₂	$8,13 \cdot 10^{-17}$
AgI	$8,32 \cdot 10^{-17}$	CuS	$6,31 \cdot 10^{-36}$	PbSO ₄	$1,66 \cdot 10^{-8}$
BaCrO ₄	$1,17 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₂	$7,94 \cdot 10^{-16}$	PbCrO ₄	$1,78 \cdot 10^{-14}$
BaSO ₄	$1,07 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₃	$2,51 \cdot 10^{-39}$	PbCl ₂	$1,62 \cdot 10^{-5}$
BaF ₂	$1,05 \cdot 10^{-6}$	FeS	$6,31 \cdot 10^{-18}$	PbI ₂	$6,46 \cdot 10^{-9}$
CaCO ₃	$3,80 \cdot 10^{-9}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,32 \cdot 10^{-18}$	SrSO ₄	$2,51 \cdot 10^{-7}$

B Constantes de formation de quelques complexes à 298 K (dans l'eau)

Nom de l'ion complexe	Équation	K_c
Dicyano argentate (I)	$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$2,5 \cdot 10^{19}$
Diammine argent (I)	$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \cdot 10^7$
Tétrahydroxo aluminate (III)	$\text{Al}^{3+} + 4 \text{HO}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1,6 \cdot 10^{32}$
Tétracyano cadmiumate (II)	$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{CN}^- = [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$7 \cdot 10^{13}$
Tétrammine cadmium (II)	$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{NH}_3 = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,3 \cdot 10^7$
Tétracyanocobaltate (II)	$\text{Co}^{2+} + 4 \text{CN}^- = [\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{19}$
Fluoro cobalt (II)	$\text{Co}^{2+} + \text{F}^- = \text{CoF}^+$	10^1
Tétrammine cobalt (II)	$\text{Co}^{2+} + 4 \text{NH}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,1 \cdot 10^5$
Thiocyanato cobalt (II)	$\text{Co}^{2+} + \text{SCN}^- = \text{CoSCN}^+$	$1,0 \cdot 10^3$
Tétracyano cuivrate (II)	$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{CN}^- = [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	10^{28}
Tétrammine cuivre (II)	$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,6 \cdot 10^{12}$
Hexacyano ferrate (III) = ferricyanure	$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	10^{42}
Hexacyano ferrate (II) = ferrocyanure	$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	10^{35}
Fluoro fer (III)	$\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- = \text{FeF}^{2+}$	$1,6 \cdot 10^5$
Thiocyanato fer (III)	$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{FeSCN}^{2+}$	$8,9 \cdot 10^2$
Tétracyano nickelate (II)	$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^- = [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{22}$
Tétrammine nickel (II)	$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{NH}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^7$
Tétrachloro stannate (II)	$\text{Sn}^{2+} + 4 \text{Cl}^- = [\text{SnCl}_4]^{2-}$	$1,1 \cdot 10^2$
Tétrahydroxo zincate (II)	$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{HO}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$5,3 \cdot 10^{17}$

Annexe 8 Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K

Les couples sont classés par ordre alphabétique du symbole de l'élément réduit.

Couple	Demi-équation	E°/V
F_2/F^-	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-(\text{aq})$	2,870
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	2,010
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,776
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 3\text{e}^- + 4\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,679
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,507
$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$	$\text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{BrO}_2(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,482
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1,358
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,332
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,229
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,229
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-(\text{aq})$	1,066

Force de l'oxydant ↑	Couple	Demi-équation	E°/V	↑
	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ (aq) + e ⁻ ⇌ Ag(s)	0,799	
	O ₂ /H ₂ O ₂	O ₂ (g) + 2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O ₂ (l)	0,695	
	MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	MnO ₄ ⁻ (aq) + 3e ⁻ + 2H ₂ O(l) (aq) ⇌ MnO ₂ (s) + 4HO ⁻	0,595	
	I ₂ /I ⁻	½ I ₂ (s) + e ⁻ ⇌ I ⁻ (aq)	0,535	
	O ₂ /HO ⁻	O ₂ (g) + 2H ₂ O(l) + 4e ⁻ ⇌ 4HO ⁻ (aq)	0,401	
	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ (aq) + 1e ⁻ ⇌ Cu ⁺ (aq)	0,342	
	S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	S ₄ O ₆ ²⁻ (aq) + 2e ⁻ ⇌ 2S ₂ O ₃ ²⁻ (aq)	0,080	
	H ⁺ /H ₂	2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ H ₂ (g)	0,000	
	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Pb(s)	-0,126	
	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Sn(s)	-0,137	
	Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Ni(s)	-0,257	
	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Co(s)	-0,280	
	Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Fe(s)	-0,447	
	Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ (aq) + 3e ⁻ ⇌ Cr(s)	-0,744	
	Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Zn(s)	-0,762	
	Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Mn(s)	-1,185	
	Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ (aq) + 3e ⁻ ⇌ Al(s)	-1,662	
	Na ⁺ /Na	Na ⁺ (aq) + e ⁻ ⇌ Na(s)	-2,710	
	Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ⇌ Ca(s)	-2,868	
	K ⁺ /K	K ⁺ (aq) + e ⁻ ⇌ K(s)	-2,931	
	Li ⁺ /Li	Li ⁺ (aq) + e ⁻ ⇌ Li(s)	-3,040	
	Force du réducteur ↓			

Index

A

acide 407
faible 432
fort 432
actinide 84
activation 574
activité 444
moyenne de l'électrolyte 445
adiabatique 254
affinité
de réaction 385
électronique 79
agent tensio-actif 206
albert 51
alcalin 83
alcalino-terreux 83
amphotères 408
anode 482
antiliante 142
appariement 68
approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) 569
approximation du gaz parfait 193
aspect corpusculaire de la lumière 51
atome 10
autoprotolyse de l'eau 413
avancement de réaction 339
axe
de rotation 218
hélicoïdal 219
inverse 218

B

base 407
forte 432
Bohr Niels 52

C

calorimètre 265
capillarité 205
case quantique 66
catalyse enzymatique 583
catalyse hétérogène 581
catalyse homogène 580

cathode 482
cellule électrochimique 481
CFC (cubique à faces centrées) 226
chaleur 250
changement d'état 307
chélates 460
chiralité 160
classe cristalline 219
coefficient d'activité 444
collision efficace 564
compacité 227
complexe 444
activé 576
composé
à potentiel énergétique 522
à potentiel énergétique faible 522
compression 267
condensation 308
conditions normales de température et de pression 196
conductivité 446
molaire 446
configuration électronique 87
conformation 159
conjuguée 120
constante
d'acidité 411
d'Avogadro 191
de basicité 412
de complexation 462
d'équilibre 388
des gaz 194
contrainte de cisaillement, Voir Contrainte
contrainte normale, Voir Contrainte
coordinence 227, 459
corps purs 290
corrosion 501
couche 16, 66
de valence 72
externe 72
périphérique 72
couple acidobasique 407
couple d'oxydoréduction 473
covalence 111

Index

cristaux
 covalents 224
 ioniques 224
 métalliques 224
 moléculaires 224

D

défaut cristallin 240
dégénéré 59
degré de dissociation 383, 416
degré d'oxydation 476
demi-pile 482
densité de probabilité de présence 56
détente 267
deuxième principe 281
diagramme de Pourbaix 502
diamagnétisme 172
diamant 244
diastéréoisomérisation 160
diffraction 241
diffractogramme 244
dislocation 241
dismutation 478
distance interréticulaire 242
distribution de Maxwell-Boltzmann 201
dosage acide-base 433
dosage par oxydoréduction 480
double couche électrochimique 483
doublet 68
 libre 114
ductilité 207
dureté 207

E

effet d'ion commun 455
effet inductif 170
effet tampon 425
einstein 51
électrode de référence 486
électrolyse 508
électrolyte 442
 fort 442
électron 14, 16
 célibataire 68
 non localisé 119

électronégativité 96
élément
 chimique 11, 18
 de symétrie 218
 de transition 83
énantiomérisation 160
endoénergétique 263
endothermique 263
énergie 250, 363
 d'activation 576
 de Gibbs ou enthalpie libre 283
 de Helmholtz 284
 de liaison 372
 de réaction 358
 de résonance 373
 d'ionisation 79
 interne 252, 293
 molaire d'une substance B 252
 libre 284
 réticulaire 374
enthalpie 271
 de réaction 359
 libre de mélange 385
 libre de réaction de référence 376
 molaire de formation 366
 molaire de fusion 209
 molaire de réaction 361
 molaire de référence de réaction 368
 molaire de vaporisation, 312
entropie 281
 molaire de référence
 de réaction 376
enzyme 583
équation
 de Clapeyron 321
 de Schrödinger 57
 d'état 251
 d'état du gaz parfait 194
 stœchiométrique 341
équilibre chimique 340, 382
équilibre pneumatique 251
équilibre thermique 251
espèce
 composée 18
 simple 18

état 72

- amorphe 210
- condensé 204
- critique 315
- de référence 291
- de transition 576
- excité 72
- fondamental 52
- vitreux 210

exoénergétique 263

exothermique 263

F

famille chimique 79

fem (force électromotrice) 488

fission 39

fluide 204

fonction

- d'état 253
- d'onde 56

force capillaire 205

force de van der Waals 173

force électromotrice 488

force ionique 445

fraction massique 297

fraction molaire 297

fraction volumique 297

fugacité 296

fullerène 245

fusion 39, 308

G

gaz pur réel 296

gaz rare 83

grandeur extensive 251

grandeur intensive 251

grandeur molaire 634

graphite 244

groupe ponctuel de symétrie 219

H

halogène 83

Heisenberg 55

hexagonale compacte 226

hybride h_i 122

I

indice de coordination 457

indice de Miller 242

interstitiel 240

ion 17

- hydronium 406

- hydroxyde 407

ionisation 444

isobare 194, 255

isochore 255

isotherme 194, 255

isotope 19

L

lacune 240

lanthanide 84

liaison

- covalente 111, 118

- décalée 159

- double 114

- éclipsée 159

- hydrogène 177

- ionique 118

- triple 114

liante 114, 142

libre parcours moyen 202

ligand 457

limitant 339

liste abrégée

- grandeurs 632

- symboles 632

- unités 632

loi

- d'additivité de Kolrausch 447

- d'Avogadro 196

- de constance des angles 217

- de Coulomb 442

- de Dalton 11

- de dilution 416

- de Lavoisier 10

- de Nernst 492

- de Proust 11

- de Raoult 325

- des indices rationnels 217

Index

de Van't Hoff 328, 398
d'Ostwald 416
longueur de chaîne 573

M

macles 241
maille élémentaire du réseau 221
malléabilité 207
masse molaire
 atomique 192
 moléculaire 192
 volumique 222
mécanisme
 de Michaélis et Menten 583
 réactionnel 560, 567
mélange 296
mésomérie 119
méthode L.C.A.O 128
milieu extérieur 250
miroir 218
mode
 bases centrées de symbole S 222
 centré de symbole I 221
 faces centrées de symbole F 222
 primitif, ou simple, de symbole P 221
modèle de Debye et Hückel 445
modèle de Slater 91
molalité 298
molarité 298
mole 191
molécule 12
motif 220
mouvement brownien 204
multiplicité de la maille 221

N

nanotube de carbone 245
neutralisation 432
neutron 16
nœud 220
nombre
 de coordination 120
 de masse 16

d'oxydation 476
 quantique 46
 principal 52
non liante 114, 142
noyau 15, 16
nucléide 17
nucléon 16
numéro atomique 16

O

orbitale 56
 antiliante 129
 liante 129
 moléculaire délocalisées 140
 moléculaire localisée 140
 π 135
 σ 135
ordre de liaison 133
osmose 327
 inverse 328
oxydant 472
oxydation 472

P

paire 68
 libre 114
paramagnétisme 172
paramètre de maille 221
Pauli 67
peu liante 142
photon 51
pile 482, 506
plan
 de glissement 219
 réticulaire 242
Planck Max 51
point d'équivalence 434
point de rosée 322
point triple 319
polarisabilité 171
polarisé 118
potentiel chimique 295
potentiel électrochimique 484

potentiel phosphate 521
 potentiel standard d'électrode 492
 potentiel thermodynamique 284
 précipitation 453
 premier principe 261
 pression de vapeur saturante 313
 pression osmotique 328
 pression partielle 297
 principe de Le Chatelier 391
 principe d'incertitude 55
 processus élémentaire 560
 produit de solubilité 452
 produit ionique 414
 proportion stœchiométrique 344
 proton 16

Q

quantité de matière 190
 quantum 51
 quatre hybride 122
 quotient de réaction 388

R

radical libre 560
 rayon 79

- atomique 98
- de covalence 99
- de van der Waals 98
- ionique 102

 réactif 339
 réaction

- complexe 560
- de complexation 444
- électrochimique 473
- en chaîne 571
- par stades 569
- photochimique 578

 réducteur 473
 réduction 472
 règle de Hund 71
 règle de Klechkowski 70
 règle du gamma 474
 règle de Gillespie 154

relation de Bragg 242
 relation d'Henderson-Hasselbalch 425
 représentation de Lewis 72
 réseau 220

- de Bravais 220

 résonance 119, 126
 réversibilité thermodynamique 255

S

série 51
 site

- cubique 231
- interstitiel 231
- octaédrique 231
- tétraédrique 232

 solide cristallin 209
 solidification 308
 solubilité 441, 449
 soluté 297
 solution 297, 328, 441, 442

- idéale 300
- saturée 449

 solvant 297
 solvation 442, 443
 sous-couche 66
 spin 64
 structure électronique 459
 sublimation 308
 surfusion 208
 système 250

- cristallin 219
- fermé 250
- isolé 250
- ouvert 250

T

taux 416
 ténacité 207
 tension superficielle 205
 théorie des collisions 563
 transformation infinitésimale 262
 transformation isobare 271
 transformation isochore 270

Index

transformation spontanée 276, 284
transuranien 35
travail 250
 utilisable 285
troisième principe 291

U

unique 126
univers 250

V

valence 120
valeur propre 57
vaporisation 308
variable extensive 251
variance 320, 399
viscosité 206
volume molaire 195